



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



Síntese em pH fixo e aplicação de Al/SBA-15 no craqueamento de óleos vegetais

MOSSORÓ
Março de 2018

FRANCISCO GUSTAVO HAYALA SILVEIRA PINTO

Síntese em pH fixo e aplicação de Al/SBA-15 no craqueamento de óleos vegetais

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciências Naturais, da Faculdade de Ciências Exatas e Naturais da Universidade do Estado do Rio Grande do Norte, como requisito parcial para obtenção do Título de Mestre em Ciências Naturais. Área de concentração: Recursos Naturais

Orientador: Prof. Dra. Anne Gabriella Dias Santos.

Co-Orientador: Prof. Dr. Vinícius Patrício da Silva Caldeira.

MOSSORÓ
Março de 2018

© Todos os direitos estão reservados a Universidade do Estado do Rio Grande do Norte. O conteúdo desta obra é de inteira responsabilidade do(a) autor(a), sendo o mesmo, passível de sanções administrativas ou penais, caso sejam infringidas as leis que regulamentam a Propriedade Intelectual, respectivamente, Patentes: Lei nº 9.279/1996 e Direitos Autorais: Lei nº 9.610/1998. A mesma poderá servir de base literária para novas pesquisas, desde que a obra e seu(a) respectivo(a) autor(a) sejam devidamente citados e mencionados os seus créditos bibliográficos.

Catlogação da Publicação na Fonte.

**Universidade
do Estado do
Rio Grande do
Norte.P659s**

Pinto, Francisco Gustavo Hayala Silveira
Síntese em pH fixo e aplicação de AI SBA-15 no craqueamento de óleos vegetais. / Francisco Gustavo Hayala Silveira Pinto. - Mossoró, 2018. 89p.

Orientador(a): Profa. Dra. Anne Gabriella Dias Santos.

Coorientador(a): Prof. Dr. Vinícius Patrício da Silva Caldeira.

Dissertação (Mestrado em Programa de Pós-Graduação em Ciências Naturais). Universidade do Estado do Rio Grande do Norte.

1. Ajuste de pH. 2. AI/SBA-15. 3. Craqueamento termocatalítico. 4. Mesoporoso. I. Dias Santos, Anne Gabriella. II. Universidade do Estado do Rio Grande do Norte. III. Título.

O serviço de Geração Automática de Ficha Catalográfica para Trabalhos de Conclusão de Curso (TCC's) foi desenvolvido pela Diretoria de Informatização (DINF), sob orientação dos bibliotecários do SIB-UERN, para ser adaptado às necessidades da comunidade acadêmica UERN.

FRANCISCO GUSTAVO HAYALA SILVEIRA PINTO

Síntese em pH fixo e aplicação de Al/SBA-15 no craqueamento de óleos vegetais

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciências Naturais (PPGCN), da Faculdade de Ciências Exatas e Naturais da Universidade do Estado do Rio Grande do Norte, como requisito para obtenção do título de mestre em Ciências Naturais.

Data da defesa: 23 de março de 2018.

Comissão Examinadora

Prof^o Dra. Anne Gabriella dias Santos (Orientadora)

Prof^a Dr. Vinícius Patrício da Silva Caldeira (Coorientador)

Prof^o Dr. Luiz Di Souza

Prof^o Dr. Thiago Pinheiro Braga

AGRADECIMENTOS

Agradeço a minha família pela imensa contribuição, apoio e incentivo que me deram durante todos esses anos de estudo. Em especial agradeço a minha mãe **Iara Silveira** e minha irmã **Taiara Ítala** por sempre estarem comigo. Agradecer também minha tia **Dione Silveira** e aos meus padrinhos **Aparecida Silveira** e a **Edinaldo Duarte**.

A todos os meus amigos e namorada que estiveram comigo durante esse tempo, no qual com eles partilhei conversas e momentos que de forma direta ou indireta pode contribuir para esse trabalho.

Agradecer a todos os membros que compõem o Laboratório de Catalise Ambiente e Materiais-LACAM em especial ao professor **Dr. Luiz Di Souza** por abrir as portas do laboratório e me acolher durante todo esse tempo.

Aos componentes do Laboratório de Sólidos Porosos – LabSop da Universidade Nacional de San Luis- UNSL por contribuírem para minha formação e na realização de análises que só enriqueceram mais ainda a pesquisa aqui apresentada. Em especial aos professores **Dr. Karim Sapag** e **Dr. Jhonny Villarroel**.

AOS MEUS ORIENTADORES **Dra. Anne. Gabriella** e **Dr Vínicius Patrício** por estarem sempre me ajudando e enriquecendo minha pesquisa com suas valiosíssimas contribuições e pela boa amizade.

Aos professores que fazem parte do PPGCN pelos ensinamentos realizado durante o curso de mestrado.

RESUMO

A busca por materiais porosos com boas propriedades estruturais e texturais que apresentem acidez, vem sendo alvo de incansáveis buscas por parte da comunidade científica. O SBA-15, apresenta propriedades bastante interessantes, como elevado diâmetro de poro e boa estabilidade térmica e hidrotérmica, o que o confere um vasto campo de estudo, sendo um destes a inserção de metais em sua estrutura. Um dos metais bastante estudado para ser incorporado na estrutura do SBA-15 é o alumínio, este metal pode conferir ao SBA-15 uma maior acidez, porém a sua inserção não é algo fácil devido as condições fortemente ácida da síntese. Contudo materiais do tipo Al/SBA-15 apresentam-se promissores devido sua aplicabilidade em reações para produção de biocombustíveis. Dentre as técnicas para produção de biocombustíveis o craqueamento térmico, e termocatalítico de óleos vegetais é uma boa alternativa para obtenção de hidrocarbonetos verdes, por que sua matéria prima é renovável e sua queima é menos poluente. No craqueamento termocatalítico usa-se catalisadores que melhorem os rendimentos e seletividades para produtos com maiores valores agregados. Logo, este trabalho teve como objetivo a síntese desses materiais em pH fixo (2 e 3) com Al inseridos em diferentes razões no SBA-15 e em seguida aplica-los como catalisadores no craqueamento do óleo de girassol. A metodologia usada para obtenção de materiais do tipo Al/SBA-15 foi a de ajuste de pH com solução de KCl/HCl, este método é inovador e prático, sendo realizado em apenas uma única etapa. Os catalisadores obtidos foram caracterizados por FRX, RMN ^{27}Al , MEV, Adsorção/dessorção de N_2 , DRX, Adsorção de CO_2 , ciclados de N_2 . A partir do método aplicado foi possível obter SBA-15 e Al/SBA-15 em diferentes razões de Si/Al (5, 25 e 75). O método de síntese com ajuste de pH mostrou boas performances na síntese. A partir das análises realizadas constatou-se que, a inserção de maiores quantidades de Al na síntese provocou uma melhora progressiva nas propriedades texturais e estruturais dos catalisadores, outro fato observado foi que o pH da síntese interfere no mecanismo de formação dos catalisadores. Por fim o Al presente nos catalisadores está em coordenações distintas, disponível tanto na forma tetraédrica como na forma octaédrica, permitindo a esses materiais uma maior área de aplicação. Nos testes catalíticos realizados com óleo de girassol foi possível obter uma diminuição de quase 100°C na temperatura de inicial do craqueamento do óleo e se observou a formação de compostos diferentes dos obtidos no craqueamento térmico, sendo o Al coordenado de forma octaédrica o responsável pelo craqueamento na reação.

Palavras chave: Ajuste de pH, Al/SBA-15, craqueamento termocatalítico

ABSTRACT

The search for porous materials with good structural and texture properties that present acidity, has been the subject of tireless research by the scientific community. SBA-15 has very interesting properties, such as high pore diameter and good thermal and hydrothermal stability, which gives it a wide field of study, one of which is the insertion of metals into its structure. One of the well-studied metals to be incorporated into the structure of SBA-15 is aluminum, this metal can give SBA-15 a higher acidity, but its insertion is not easy because of the strongly acidic conditions of the synthesis. Contund materials of type Al / SBA-15 are promising due to their applicability in reactions for the production of biofuels. Among the techniques for producing biofuels, thermal cracking, and thermocatalytic vegetable oils is a good alternative to obtain green hydrocarbons, because its raw material is renewable and its burning is less polluting. In thermo-catalytic cracking, catalysts are used that improve the yields and selectivities for products with higher values added. Therefore, this work aimed to synthesize these materials at fixed pH (2 and 3) with Al inserted in different ratios in the SBA-15 and then apply them as catalysts in the cracking of sunflower oil. The methodology used to obtain materials of type Al / SBA-15 was to adjust pH with KCl / HCl solution, this method is innovative and practical, being performed in a single step. The catalysts obtained were characterized by FRX, NMR ^{27}Al , SEM, Adsorption / desorption of N_2 , XRD, Adsorption of CO_2 . From the applied method it was possible to obtain SBA-15 and Al / SBA-15 in different Si / Al ratios (5, 25 and 75). The pH-adjusted synthesis method showed good performance in the synthesis. From the analyzes carried out, it was observed that the insertion of higher amounts of Al in the synthesis caused a progressive improvement in the textural and structural properties of the catalysts, another fact was that the pH of the synthesis interferes in the mechanism of formation of the catalysts. Finally, the Al present in the catalysts is in different coordinations, available in both tetrahedral and octahedral form, allowing to these materials a greater area of application. In the catalytic tests carried out with sunflower oil, it was possible to obtain a decrease of almost 100°C in the initial cracking temperature of the oil and the formation of compounds other than those obtained in thermal cracking was observed, with Al being octahedral coordinated the cracking in the reaction.

Keywords: pH adjustment, Al / SBA-15, thermo-catalytic cracking

LISTA DE FIGURAS

CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO GERAL E FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Figura 1. Diagrama de energia potencial para uma determinada reação com a presença de um catalisador (vermelho) e sem a presença de um catalisador (preto).....	16
Figura 2. Materiais pertencentes a família SBA suas respectivas estruturas de poros.....	19
Figura 3. Organização hexagonal dos mesoporos do SBA-15 interligado por.....	20
Figura 4. Mecanismo de formação para materiais do tipo hexagonal SBA-15 e MCM-41.....	21
Figura 5. Interações do surfactante e as espécies presentes no gel de síntese.....	22
Figura 6. Interações eletrostáticas do surfactante, fonte de sílica e diferentes ácidos.....	23
Figura 7. Ilustração das etapas de formação do mecanismo do SBA-15.....	24
Figura 8. Ilustração do comportamento dos poros do SBA-15 em função do pH.....	26
Figura 9. Obtenção de combustíveis líquidos a partir das reações de (I) transesterificação e (II) craqueamento.....	37
Figura 10. Reação global do craqueamento primário.....	38
Figura 11. Rotas de: A) descarbonilação e B) descarboxilação.....	39

CAPÍTULO 2 – METODOLOGIA

Figura 1. Fluxograma da síntese do SBA-15 com uso do ajuste do pH e inserção de Al.

CAPÍTULO 4 - RESULTADOS E DISCUSSÕES

- Figura 1.** Gráfico de RMN de Al^{27} para os materiais obtidos em diferentes condições de pH e razões Si/Al.....59
- Figura 2.** Apresenta os picos de difração de Raio-X para os materiais não calcinados e calcinados.....61
- Figura 3.** MEV micrographs of different samples: (A) SBA-15 pH 2.0; (B) SBA-15 pH 3.0; (C) Al/SBA-15 R05 pH 2.0.....63
- Figura 4.** (A) e (B) Isotermas de adsorção/dessorção de N_2 a 77 K para as amostras. (C) e (D) Distribuição do diâmetro de poro usando o método VBS.65
- Figura 5.** Adsorção de CO_2 para estudo dos microporos dos catalisadores puros e sintetizados com Al.....68
- Figura 6.** Análise de ciclado de N_2 para estudo interconexões e formato dos poros.....71

CAPÍTULO 5 – CRAQUEAMENTO TÉRMICO E TERMOCATALÍTICO

- Figura 1A e B:** Curvas termogravimétricas do craqueamento térmico e termocatalítico para o SBA-15 e Al-SBA-15 em diferentes pHs e razões Si/Al.....78

LISTA DE TABELAS

CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO GERAL E FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Tabela 1. Misturas de ácidos graxos presentes no óleo de girassol e sua respectiva quantidade em cada 100g de óleo de girassol.....05

CAPÍTULO 4 – RESULTADOS E DISCUSSÕES

Tabela 1. Percentual de Silício e Alumínio presentes nos atalísadores.....58

Tabela 2. Propriedades texturais dos catalísadores sintetizados em diferentes razões de Al.....67

Tabela 3. Propriedades microporosas dos SBA-15 puro e com Al em diferentes razões.....69

CAPÍTULO 5 - CRAQUEAMENTO TÉRMICO E TERMOCATALÍTICO

Tabela 1. Perdas de massa para o craqueamento catalítico na razão de aquecimento 5°C/min para SBA-15 e Al-SBA-15 nas diferentes razões Si/Al.80

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

IUPAC	International Union of Pure Ande Applied Chesmtry
BET	Brunauer, Emmett e Teller
BJH	Barret, Joinet e Halenda
CONAB	Companhia Nacional de Abastecimento
d(100)	Distância interplanar entre os planos (100)
Dp	Diâmetro de poros
DRX	Difração de Raios-X
EDX	Energia Dispersiva de Raio-X
EMBRAPA	Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
H ₂ SO ₄	Ácido Sulfúrico
H ₃ PO ₄	Ácido fosfórico
HCl	Ácido clorídrico
MEV	Microscopia Eletrônica de varredura
P6mm	Grupo de simetria espacial
Pluronic P123	Copolímero tribloco (EO20PO70EO20)
RMN Al ²⁷	Ressonância Magnética Nuclear de Alumínio
SBA-15	Santa Barbara Amorphous
S _{BET}	Área superficial específica
S _{micro}	Área microporosa
TEOS	Tetraetilortosilicato
TMB	trimetilbenzeno
TPOS	Ortosilicato de tetrapropilo
TG	Termogravimetria
V _{micro}	Volume microporoso
V _p	Volume total de poros

Sumário

1. INTRODUÇÃO	16
2.OBJETIVOS.....	19
3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	21
3.1CATALISADORES	21
3.2AVANÇOS NAS DESCOBERTAS DOS CATALISADORES	23
3.3 FAMÍLIA SBA.....	24
3.4.SBA-15	25
3.5 MECANISMO DE FORMAÇÃO.....	26
3.6 FATORES QUE AFETAM A SÍNTESE DO SBA-15	29
3.7INSERÇÃO DE METAIS NA ESTRUTURA DO SBA-15.....	32
3.8ALUMÍNIO	33
3.9 O PETRÓLEO	35
3.10BIOCOMBUSTÍVEIS	37
3.11ÓLEOS	38
3.12TÉCNICAS PARA PRODUÇÃO DE BIOCOMBUSTÍVEIS	40
3.13CRAQUEAMENTO.....	41
3.14CRAQUEAMENTO TEMOCATALÍTICO	44
4.METODOLOGIA.....	47
4.1SÍNTESE DO SBA-15	47
4.2SÍNTESE DO Al/SBA-15	47
4.3CARACTERIZAÇÕES	49
CAPÍTULO 4 – RESULTADOS E DISCUSSÕES	54
REFERÊNCIAS	75
6.RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	79
7.CONCLUSÕES	82
8. REFERÊNCIAS	83

CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO GERAL E FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

1. INTRODUÇÃO

A preocupação com as condições climáticas e com o meio ambiente é algo recorrente nos dias de hoje. Tendo em vista que o homem é o principal responsável por tais alterações na terra, principalmente devido ao uso excessivo de combustíveis de origem fóssil. Atrelado a essas preocupações ambientais tem-se, também, outros fatores que deixa a população cada vez mais alerta quanto ao uso demasido dos combustíveis de origem fóssil como o fato deste ser uma matéria prima não renovável e a queima de seus derivados emitirem gases que são nocivos à saúde humana (TULI, 2011; THOMAS *et al.* 2014; SILVA, 2015).

Diante desta problemática, existem esforços para descobertas de novas matérias primas e técnicas para produção de combustíveis que possam gerar menos impacto ao meio ambiente, diminuindo assim a emissão de gases poluentes, como é o caso do CH₄, CO₂, CO , alguns aromáticos, dentre outros (AROUA, 2013). Uma das possíveis soluções para tal problemática, pode ser o uso de óleos vegetais para produção de combustíveis ambientalmente corretos, que possam causar menos impacto ao meio ambiente. O uso de óleos vegetais vem ganhando atenção nas últimas décadas por ser uma matéria prima renovável e por ter a possibilidade de uso da mesma para produção de biocombustíveis, sendo o óleo de girassol um exemplo desses óleos (TOMIC *et al.* 2014). Os biocombustíveis podem ser obtidos por distintas técnicas, sendo o craqueamento uma das técnicas que pode ser utilizada (JUNMING *et al.*, 2009). O craqueamento pode ser apenas térmico, no qual a temperatura é o principal fator para que ocorra a ruptura das ligações ou termocatalítico, no qual além da temperatura, tem-se a presença do catalisador para melhorar o rendimento da reação, otimizar as condições de reação e /ou melhorar a seletividade das reações de forma a obter os produtos desejados.

Dentre os catalisadores que vem sendo estudado, os catalisadores porosos apresentam-se como uma classe de catalisadores que podem ser aplicados à esta finalidade. Materiais porosos apresentam características atrativas como: seletividade de forma e tamanho de moléculas, permitindo assim apenas a difusão em seus poros de moléculas que possuam tamanho menor do que a abertura de seus poros.(MASCARENHAS, A. J. S.; OLIVEIRA, E. C.; PASTORE, H. O. 2001) Logo, tem-se o SBA-15, esse material é constituído de silício e oxigênio e apresenta propriedades texturais interessante como: elevada área superficial, boa estabilidade

térmica e hidrotérmica e possibilidade de modificação de sua estrutura (KOEKKOEK *et al.*, 2012). O SBA-15 foi sintetizado em 1998 por Zhao e seus colaboradores e foi um marco na síntese de materiais porosos, pois apresenta maior diâmetro de poros entre a sua classe de materiais, inclusive maiores até do que a do MCM-41. O SBA-15 apresenta poros unidirecionais que se organizam de forma hexagonal, apresenta além de seus mesoporos, microporos que interligam seus mesoporos, o que é um outro atrativo para este material. Contudo, pode apresentar baixa atividade catalítica, provocada devido à baixa presença de sítios ativos na estrutura, mas esta pode ser contornada pela inserção de heteroátomos em sua estrutura melhorando assim sua acidez (SANTOS, 2013).

Um dos metais que pode ser usado para melhorar a acidez desses materiais é o alumínio, alguns estudos indicam que ele é um dos metais que melhor pode gerar acidez nesses materiais, conferindo-lhes melhoras catalíticas significativas (CHEN *et al.*, 2013; WEI *et al.*, 2015; ÁLVAREZ *et al.*, 2016 RIVOIRA *et al.*, 2017).

Um dos entraves relacionado a inserção de Al na estrutura do SBA-15 é o pH de síntese, logo, tentativas de inserção de metais foram feitas para melhorar a incorporação de Al na rede do SBA-15 (LIN *et al.*, 2011; JIANG *et al.*, 2011; KOEKKOEK *et al.*, 2012; UNGUREANU *et al.*, 2012) No entanto, a inserção deste na rede do SBA-15 ainda é um desafio, pois o meio fortemente ácido em que o SBA-15 é obtido, dificulta as interações necessárias para inserção efetiva, sendo assim necessárias modificações no pH do meio para efetiva inserção. Diante disto, neste trabalho foram realizadas sínteses de SBA-15 com inserção de Al usando um novo método de síntese, através do ajuste de pH (com solução de KCL/HCL). Os catalisadores obtidos foram aplicados no craqueamento termocatalítico do óleo de girassol.

Este trabalho será apresentado por capítulos, no qual no primeiro será apresentado a fundamentação teórica, no segundo capítulo a metodologia, no terceiro os resultados dos catalisadores obtidos, no qual será demonstrado em formato de artigo e por fim, no quinto capítulo constará os resultados da aplicação do craqueamento.

CAPITULO 2 - OBJETIVOS

2.OBJETIVOS

O objetivo geral deste trabalho foi obter um catalisador nanoestruturado do tipo Al/SBA-15, empregando como método de síntese um procedimento de ajuste de pH com solução de HCl/KCl em uma única etapa.

Específicos:

- Sintetizar catalisadores do tipo Al/SBA-15, usando o método do pH fixo via solução KCl/HCl com diferentes razões Si/Al.
- Analisar as propriedades dos catalisadores obtidos através das técnicas de TG/DTG, DRX, Adsorção e dessorção de nitrogênio, MEV, EDX e RMN;
- Realizar um estudo do tamanho dos poros, interconectividade e bloqueio dos poros através da adsorção de CO₂ e ciclados de N₂;
- Aplicar os catalisadores obtidos no craqueamento do óleo de girassol através da técnica de análise térmica.

CAPÍTULO 2 - FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

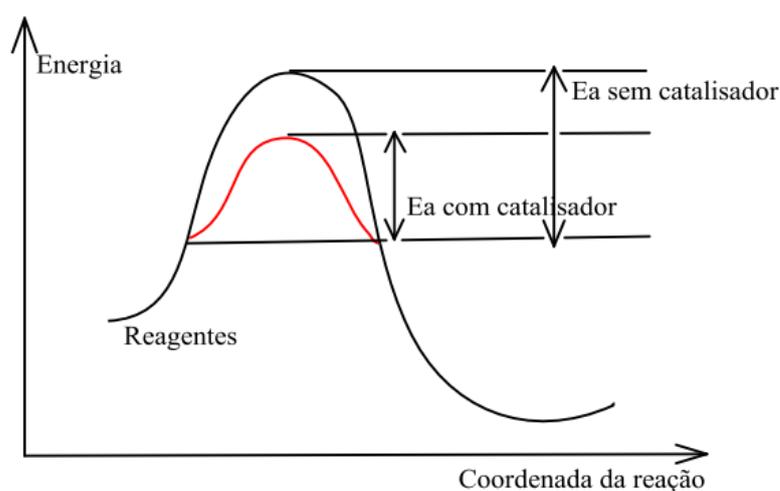
3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Neste capítulo será realizado uma abordagem dos conceitos para servirem de embasamento teórico para desenvoltura desta pesquisa. Este tópico está subdividido em duas grandes áreas, uma relacionada a catalisadores e a outra ao craqueamento térmico e catalítico.

3.1 CATALISADORES

Os estudos voltados para as descobertas de novas substâncias que apresentam potencial para alterar a velocidade das reações, bem como direcionar o sentido das mesmas para a obtenção de produtos desejados vêm aumentando cada vez mais. A essas substâncias é dado o nome de catalisadores. Eles são substâncias que podem aumentar a velocidade de uma determinada reação de acordo com a natureza da mesma e do tipo de meio reacional, bem como alterar a rota reacional produzindo outros produtos ou alterar as quantidades dos produtos obtidos (AL-SABAWY, M.; CHEN, J. e SIAUW Ng. 2012; DIAS, F. R. F.; FERREIRA, V. F.; CUNHA, A. C. 2012). Sabe-se que os catalisadores diminuem a energia de ativação para que uma determinada reação ocorra, tornando assim o curso dessa reação mais reativo, diminuindo o tempo de duração da mesma. A Figura 1 mostra um diagrama de energia de uma suposta reação com e sem catalisador (DIAS, F. R. F.; FERREIRA, V. F.; CUNHA, A. C. 2012)

Figura 1. Diagrama de energia potencial para uma determinada reação com a presença de um catalisador (vermelho) e sem a presença de um catalisador (preto).



Fonte: DIAS, F. R. F.; FERREIRA, V. F.; CUNHA, A. C, 2012

Existem vários tipos de catalisadores, em diferentes estados físicos, sendo que os mais comuns são os catalisadores líquidos e os sólidos. Alguns exemplos de catalisadores líquidos são: ácido sulfúrico (H_2SO_4) e ácido clorídrico (HCl). Já os catalisadores sólidos, podem ser por exemplo: óxidos metálicos, zeólitas e catalisadores estruturados.

A catálise é um campo de estudo muito vasto e que pode ser dividida em subgrupos para se facilitar a compreensão, como por exemplo catálise heterogênea e catalise homogênea. A catálise homogênea e a heterogênea podem ser diferenciadas uma da outra pelo aspecto físico que se encontra o meio reacional e o catalisador. Na catálise homogênea o catalisador e o meio reacional estão na mesma fase, o que acaba por vezes a impossibilitar ou inviabilizar a separação dos mesmos (GAMA, P. E.; GIL, R. A. S. S. e LACHTER, E. L. 2010). Já na catálise heterogênea, o catalisador e meio reacional encontram-se em fases distintas, o que torna mais fácil a separação de ambos. A catálise heterogênea vem recebendo bastante atenção da comunidade científica por apresentar uma série de benefícios e vantagens quando comparado com a homogênea como por exemplo: facilidade de separação e purificação; reutilização do catalisador após a reação e geração menor de efluentes. Estas vantagens impulsionaram a sua utilização e o grande número de trabalhos buscando novos materiais. (KIM, *et l.*, 2017; KONG *et al.*, 2017).

Dentro da catalise heterogênea destaca-se os catalisadores sólidos porosos, o qual apresenta uma grande variedade de materiais. Alguns desses materiais são: ZSM-5, ZSM-12, MCM-41, MCM-48, SBA-15 e SBA-16. Os materiais porosos estão, há alguns anos, recebendo grande atenção dos pesquisadores por apresentarem uma vasta aplicabilidade, podendo ser utilizados em vários campos de pesquisa. Alguns dos materiais porosos apresentam uma série de aplicações cujos resultados são de grande importância do ponto de vista acadêmico, tecnológico e ambiental (LIMA, 2010). As propriedades desses materiais os tornam atrativos para serem aplicados em processos de adsorção, catálises, nanotecnologia e aplicações eletrônicas. Cada aplicação requer certas qualidades em termos da estrutura de sua fase nanométrica e organização da macroestrutura.

3.2 AVANÇOS NAS DESCOBERTAS DOS CATALISADORES

Como será brevemente descrito neste tópico, se verá que a descoberta de novos catalisadores dá-se devido a necessidade de novos materiais que apresentassem maiores diâmetros de poros e assim pudesse aumentar a aplicabilidade destes. Tudo começa em meados de 1750, quando o mineralogista sueco Axel Fredrick Cronstedt descobriu a primeira zeólita mineral, a *Stilbite* ($\text{NaCa}_2\text{Al}_5\text{Si}_{13}\text{O}_{16} \cdot 14\text{H}_2\text{O}$). (MARTINS *et al.*, 2014), este observou que a *Stilbite* quando aquecida liberava vapores de água presente em seu interior. A palavra zeólitas vem do grego onde “zeo” significa “ferver” e “lithos” significa pedra, então vem daí o termo “pedra que ferve”. Com o passar do tempo surgiu a definição oficial para zeólitas, no qual passou-se a considerar que estes são aluminossilicatos cristalinos microporosos constituídos por um arranjo tridimensional de tetraedros TO_4 (SiO_4 ou AlO_4^-) ligados entre si para formar subdivisões e, finalmente, enormes redes poliméricas compostas por blocos idênticos, a que se dá o nome de células unitárias. (MARTINS *et al.*, 2014,). Contudo, havia a necessidade de que moléculas porosas possuíssem um diâmetro de poro mais elevado do que as zeólitas, já que as estas possuem um pequeno diâmetro de poros e como consequência apresentam algumas limitações, principalmente quando se utiliza estes materiais em reações com moléculas grandes e volumosas (MASCARENHAS, A. J. S.; OLIVEIRA, E. C.; PASTORE, H. O. 2001).

Diante dos esforços realizados por grupos de pesquisa para obtenção de catalisadores que apresentassem maiores diâmetros de poros. No início da década de 90 foi descoberto uma nova classe de materiais, dando assim um grande passo na síntese de materiais porosos, com a descoberta dos materiais da família M41S.

No ano de 1992 o grupo de pesquisa da Mobil Oil Corporation, deu um importante passo na síntese de materiais porosos ordenados. A síntese dos materiais da família M41S foi um marco para essa nova classe de materiais, tendo maior destaque para os seguintes materiais: a MCM-41, que apresenta estrutura do tipo hexagonal, MCM-50 que possui apresenta uma estrutura do tipo cúbica e por último o MCM-50 com uma estrutura lamelar (BECK *et al.*, 1992; RHAMAT *et al.*, 2010; SCHWANKE *et al.*, 2016). Dando sequência a novas descobertas de materiais ainda na década de 90, surge uma nova família de materiais. A família SBA tendo como maior representante o SBA-15 sintetizado em 1998 por Zhao e colaboradores. Mais detalhes sobre essa família de materiais será abordado

no tópico seguinte. Para classificar a variedade de materiais poros a IUPAC criou um sistema de classificação por diâmetro de poro.

A *International Union of Pure And Applied Chemistry* (IUPAC), classifica os materiais porosos de acordo com a abertura de seus poros. No qual materiais com abertura de poros que vão 0,1 nm até 2 nm são classificados como microporosos, os materiais que apresentam abertura de seus poros que variam de 2 a 50 nm são classificados como mesoporosos e os materiais que possuem abertura de seus poros acima de 50 nm são classificados como macroporosos. (ALOTHMAN, 2012; THOMMES *et al.*, 2015).

3.3 FAMÍLIA SBA

Esta família de materiais foi sintetizada por pesquisadores da Universidade da Califórnia – Santa Bárbara – EUA. A família SBA (Santa Bárbara Amorphous) é constituída por uma variedade de materiais, sendo estes: SBA-1; SBA-2; SBA-3; SBA-6; SBA-7; SBA-8; SBA-11; SBA-12; SBA-14; SBA-15 e SBA-16. Estes materiais se organizam de formas diferentes durante suas sínteses, podendo apresentar estrutura cúbica ou hexagonal. A figura 2 mostra qual forma estrutural de cada material.

Figura 2. Materiais pertencentes a família SBA suas respectivas estruturas de poros.



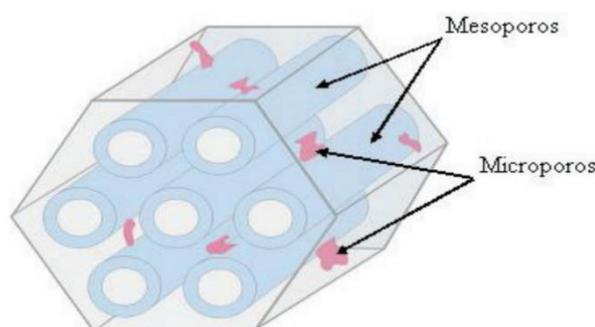
Fonte: SANTOS, 2013.

Devido as propriedade e características excelentes do SBA-15, este passou a ser o membro da família mais estudado. As características e propriedades que faz do SBA-15 o componente da família SBA o material mais estudado são: paredes de poros largas proporcionando a esses materiais melhores estabilidades, elevado diâmetro de poros, alta área específica (500 a 1000 m².g⁻¹), volume de poros, presença de microporos interconectando seus mesoporos (ZHANG *et al* 2005).

3.4.SBA-15

Em 1998, Zhao e colaboradores realizaram a primeira síntese do SBA-15, sintetizado em meio ácido, usando o tetraetilortosilicato como fonte de silício e o copolímero tribloco Pluronic, P123, (EO₂₀PO₇₀EO₂₀) como direcionador orgânico da estrutura. Na síntese o direcionador de estrutura (P123) foi dissolvido em água e HCl sob agitação em temperatura próxima a 35 °C, após a dissolução do P123 foi adicionado a fonte de silício, e a mistura ficou sob agitação por mais 24 horas na mesma condição de temperatura. Em seguida a mistura foi posta para envelhecer a 100 °C por 48 horas e por fim o material foi resfriado, seco e calcinado. Por fim o material foi seco ao ar e temperatura ambiente (ZHAO *et al.*, 1998). SBA-15 possui uma estrutura hexagonal do tipo *p6mm* com seus mesoporos interligados por microporos (WANG *et al.*, 2005) (Figura 3). A estrutura hexagonal do SBA-15 possui poros com diâmetros de 47 a 85 Å (Zhao *et al.*, 1998) essa elevada abertura de poros que possui o SBA-15 é um dos diferenciais desse material e o que fez com que este, recebesse bastante atenção da comunidade científica.

Figura 3. Organização hexagonal dos mesoporos do SBA-15 interligado por microporos.

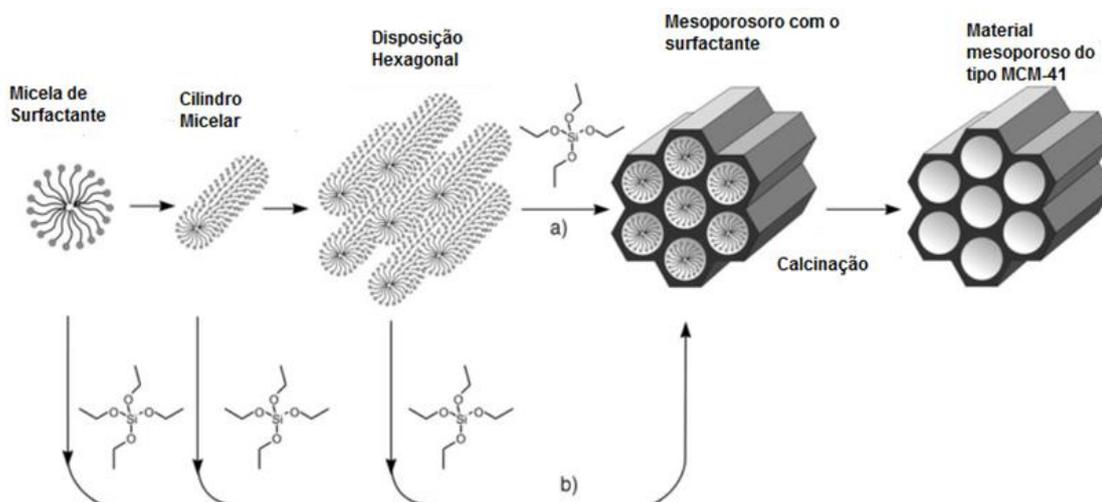


Fonte: Luz Jr. *Et al.*, 2010

3.5 MECANISMO DE FORMAÇÃO

Investigações sobre o processo de formação desses materiais vêm sendo propostas há um tempo, e em uma delas é proposto que a formação desses materiais pode ocorrer por duas rotas. A primeira rota é a do cristal líquido moldante, que ocorre quando a concentração de surfactante é tão elevada que sobre as condições predominantes (temperatura e pH) a fase liotrópica líquido-cristal é formada sem requerer a presença do material precursor da estrutura inorgânica (LIMA, 2010). Também é possível que essa fase se forme com pequena concentração de moléculas surfactantes, por exemplo, quando há formação cooperativa do agente orgânico direcionador e da já adicionada espécie inorgânica (LIMA, 2010;). Contudo, novos mecanismos foram propostos para formação desses materiais, porém, ainda não sabe-se ao certo qual o real mecanismo de formação para estes materiais (SANTOS, 2013; PEREZ, 2013). Na figura 4 é apresentado um mecanismo proposto por HOFFMANN e colaboradores 2006, para a formação do SBA-15.

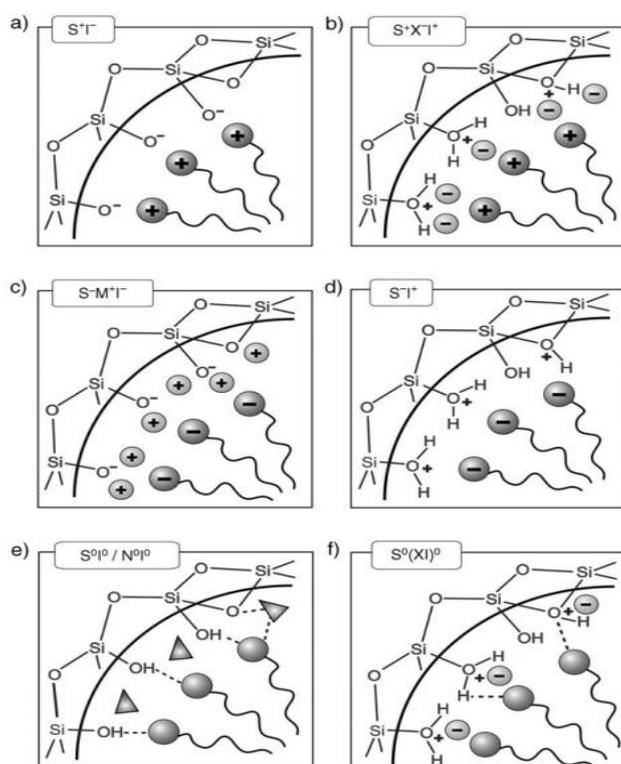
Figura 4. Mecanismo de formação para materiais do tipo hexagonal SBA-15 e MCM-41.



Fonte: Adaptada de HOFFMANN *et al.*, 2006

Em 2006, Hoffmann *et al.*, propuseram o mecanismo de interações para formação do SBA-15 (figura 7), nos quais o surfactante (S), espécies inorgânicas (I), cátion metálico (M^+) e contra íon (X^-) reagem entre si para formar os materiais. Segundo estes autores, o SBA-15 tem como mecanismo de interações o $N^0X^-I^+$ (figura 5). A formação do SBA-15 é uma combinação de interações eletrostáticas, ligação de hidrogênio e forças de van der Waals, entre as unidades de óxido de etileno protonadas e as espécies de sílica catiônicas. Em pH baixo, as cadeias de PEO protonadas estão associados com espécies catiônicas de sílica através de interações eletrostáticas fracas mediada pelos íons cloreto carregados negativamente (LIN e DING, 2013; SCHWAMKE *et al* 2016).

Figura 5. Interações do surfactante e e as espécies presentes no gel de síntese.

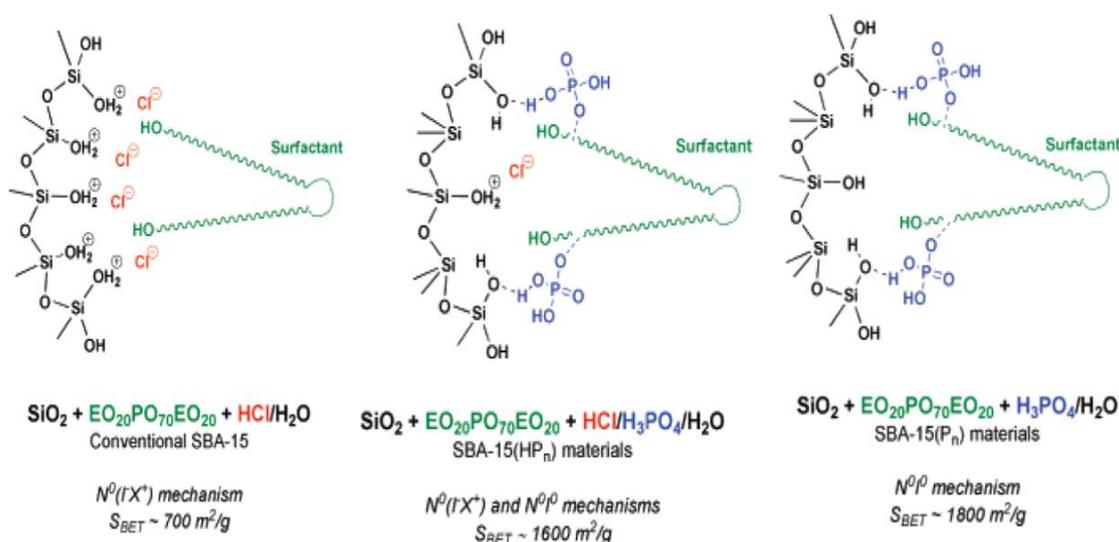


Fonte: adaptada de Hoffmann *et al.*, (2006)

Segundo Colilla *et al.*, 2007 o mecanismo de interação pode variar de acordo com o ácido utilizado, estes autores realizaram a síntese do SBA-15 utilizando o HCl e o H_3PO_4 . Na síntese convencional do SBA-15 utiliza-se o HCl e o mecanismo de interações como já foi mencionado foi o $N^0X^-I^+$, contudo, quando substitui o HCl pelo H_3PO_4 o

mecanismo passa a assemelhar-se mais com o N^0I^0 . O autor ainda propõe o seguinte mecanismo para cada ácido utilizado (figura 6).

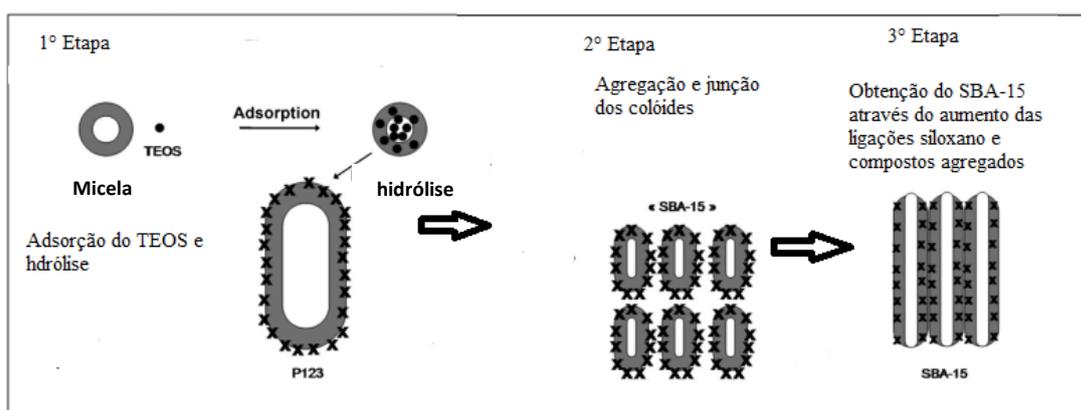
Figura 6. Interações eletrostáticas do surfactante, fonte de sílica e diferentes ácidos.



Fonte: Adaptada de Colilla *et al.*, (2007)

Atualmente, o mecanismo de formação mais aceito para o SBA-15 foi o descrito por Mesa *et al.* 2008. Estes relatam que primeiramente ocorre a adsorção e hidrólise, no qual a fonte de sílica utilizada é adsorvida e hidrolisada. Aqui a natureza hidrofílica das espécies de silício reveste as micelas e começam a aumentar de tamanho. A segunda é o revestimento das micelas pelas sílicas que as transforma em partículas colóidais. Na segunda etapa ocorre a junção dos colóides, a uma determinada temperatura os colóides começam a unir-se uns com os outros e fundir-se (MESA *et al.*, 2008). Por fim tem-se a propagação e conseqüente aumento das ligações siloxano entre os compostos agregados e então, a mudança das partículas líquidas em partículas sólidas. Figura 7 trás uma proposta de formação do SBA-15.

Figura 7. Ilustração das etapas de formação do mecanismo do SBA-15



Fonte: adaptada de Mesa *et al.* 2008

3.6 FATORES QUE AFETAM A SÍNTESE DO SBA-15

Durante a síntese do SBA-15 alguns fatores podem ser alterados como é o caso da temperatura, agitação, tempo e pH. Quando se altera algum desses fatores tem-se alterações nas propriedades destes materiais. Alguns trabalhos vão ser descritos para demonstrar essas alterações e suas influências nas propriedades.

Pitchumani *et al.*, 2005 fizeram um estudo para avaliar a influencia da agitação na formação do SBA-15, estes prepararam três experimentos a partir da solução inicial. Primeiramente foi dissolvido o P123 em H_3PO_4 e água destilada, após a dissolução total do P123 foi inserido o TEOS. A solução total foi dividida para três recipientes e submetidos a diferentes condições de agitação 423 e 132 rpm por 24 horas e o terceiro experimento ficou 2 minutos a 500 rpm e em seguida permaneceu sob condições estáticas, todas as amostras foram submetidas a uma temperatura de 40 °C. Por fim foram levados ao autoclave no qual permaneceram por 24 horas em 100 °C. A partir dos resultados obtidos os autores constataram materiais do tipo SBA-15 com diferentes morfologias e materiais com até 833 m²/g e tamanho de poro de 8,0 nm.

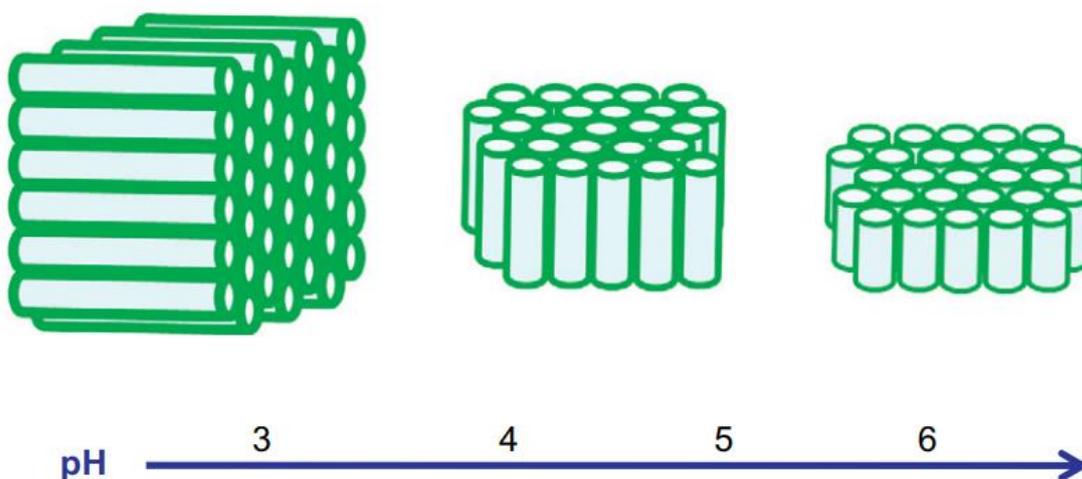
Wang *et al.*, 2001, realizaram a síntese do SBA-15 usando vários copolímeros tribloco (PEO-PPO-PEO). A síntese realizada foi a convencional desenvolvida por Zhao *et al.*, 1998. Os pesquisadores também usaram o trimetilbenzeno (TMB) com o intuito de se aumentar o diâmetro do poro da sílica e um tratamento térmico pós-síntese (TCP). Para os materiais que foram usados o trimetilbenzeno e o tratamento térmico pós-síntese

foi possível obter-se um material com diâmetro de poro de 12 nm e área específica de 870m²/g.

Zhou *et al.*, 2002 realizaram um estudo da síntese do SBA-15 em diferentes temperaturas (30, 40, 50 e 60 °C). Os materiais obtidos tiveram seus poros aumentados seguindo a proporção que se aumentava a temperatura da síntese. Afredsson *et al.* (2011) realizou um estudo da influência da fonte de sílica na síntese do SBA-15. Na síntese foram usadas as seguintes fontes de silício Ortosilicato de tetrametilo (TMOS), ortosilicato de tetraetilo (TEOS) e ortosilicato de tetrapopriilo (TPOS), o método de síntese usado foi o mesmo proposto por Zhao. Os autores constataram a partir de difratometria de raios-X que as diferentes fontes de sílica usada apresentam diferentes valores de espaçamento. Os mesmos constataram que se fazia necessário para a sua formação o uso de um sal inorganico (NaCl) quando usado como fonte de sílica o TPOS.

Yeh *et a.* 2011 desenvolveram um estudo no qual foram avaliado o pH de síntese do SBA-15. Ao variar o pH da síntese de 3,0 para 6,0 foi observado uma redução na área específica de 861 para 508 m²g⁻¹, já o diâmetro do poro aumentou de 8,0 nm para 9,8 nm. Os autores ainda fizeram uma observação de que em pH baixo existe a tendência de formar partículas esféricas e de tamanhos micrometricos. Na figura 8 é apresentado o comportamento dos poros em diferentes pHs segundo Yeh *et al.* 2011.

Figura 8. ilustração do comportamento dos poros do SBA-15 em função do pH.



Fonte: Adaptada de Yeh *et al.* 2011.

Dentre os parâmetros de síntese do SBA-15 que pode ser alterado o pH da síntese vêm sendo bastante estudado. Estes estudos são realizados tanto para verificar a influência deste na formação do material, como também quando se deseja inserir heteroátomos na rede deste. Já quando se deseja inserir alguns tipos de metais na estrutura do SBA-15, vários estudos estão sendo realizados, pois as condições fortemente ácidas da síntese do SBA-15 dificultam a inserção de alguns heteroátomos (YANG *et al.*, 2017; UNGUREANU *et al.*, 2012; ZHU *et al.*, 2013; LUZ Jr.*et al.*, 2011). Basicamente duas formas de ajuste do pH vêm sendo realizadas, durante a síntese controlando o pH do gel ou após um tempo de envelhecimento (SANTOS, 2013).

Zeng *et al.*, 2017 realizaram a síntese do Cu-SBA-15 utilizando o método de ajuste de pH com uma solução de H_3PO_4 e a inserção foi durante a síntese, logo, foi-se inserido o Cu no SBA-15 usando o ajuste de pH com solução aquosa de H_3PO_4 . No pH =1,5 foi-se inserido o Cu nos estados de oxidação Cu^+ e Cu^{2+} . Todos os catalisadores sintetizados apresentaram os picos característicos do SBA-15 e boas propriedades texturais. Os catalisadores obtidos da síntese foram aplicados na desulfurização de combustíveis.

Kong *et al.*, (2017) realizaram a síntese do SBA-15 seguindo o método ajuste de pH com ácido fosfórico. O pH foi ajustado para 1,5 após 20 horas na estufa o pH foi corrigido para o pH de 3,5, por fim o material obtido foi calcinado e caracterizado. Os materiais obtidos foram então reduzidos sob vácuo em diferentes temperaturas. 20, 30 e 40 °C. Os catalisadores reduzidos a temperatura de 40 °C foi o que apresentou melhores resultados para adsorção de compostos tiofênicos a partir de combustíveis.

Santos, 2013 realizou a síntese da sílica mesoporosa SBA-15 com ajuste de pH para inserção de nióbio, a mesma usou como solução de ajuste de pH uma solução de KCl/HCl preparada em diferentes pHs (1,4, 1,6, 2,0 e 2,2). A metodologia utilizada rendeu a este trabalho uma patente (Brasil Patente BR1020140289640. 2014). Com esse método foi possível obter materiais com excelentes propriedades texturais e elevado teor de inserção de metal, por fim os materiais obtidos foram aplicados em uma reação de craqueamento de óleo vegetal, para avaliar a eficiência dos materiais obtidos pela nova rota de síntese.

Esses são alguns dos trabalhos realizados por grupos de pesquisas distintos que visam o estudo da síntese do SBA-15, procurando melhorá-los a partir de inserção de metais e mudanças no pH, a inserção de metais promove melhorias tanto nas propriedades

texturais dos materiais do tipo SBA-15, bem como promover melhorias na acidez destes materiais.

3.7 INSERÇÃO DE METAIS NA ESTRUTURA DO SBA-15

Devido as suas propriedades texturais aqui já mencionadas o SBA-15 tem seus estudos em aplicação vastamente reportados, sendo estas aplicações, captura de CO₂, reação de transesterificação para produção de biocombustíveis, craqueamento de óleos e transporte de fármacos. Essas são algumas das aplicações que o SBA-15 é constantemente reportado. Porém, nem sempre o SBA-15 em sua forma pura pode ser aplicada devido a ausência de atividade para determinadas reações. A baixa acidez presente nesses materiais está diretamente ligada a ausência de sítios ácidos disponíveis para que as reações ocorram em sua superfície (TIMOFEEVA *et al.*, 2007). É aí que a sílica mesoporosa SBA-15 apresenta mais uma grande vantagem, a de modificação de sua estrutura por inserção de metais. O material pode ser modificado e “ajustado” para os fins que se deseja, para isso precisa-se ter conhecimento do mesmo. A seguir serão apresentados alguns estudos realizados para modificação do SBA-15, estas modificações podem ser feitas durante a síntese como também podem ser feitas pós síntese.

Ochoa-Hernández *et al.*, 2013 realizaram a inserção de Ni e Co no Al/SBA-15 e aplicaram os catalisadores na produção de hidrocarbonetos, no qual o Al foi inserido durante a síntese com o pH do meio ajustado para 1,5. Em seguida o Co e Ni foram impregnados por volume incipiente, calcinados e expostos a um tratamento térmico de 550°C por 5 horas. Por fim os materiais foram calcinados e caracterizados.

Wang *et al.*, 2011 realizaram a inserção de cobalto por três fontes diferentes CoCl₂, (Co(CH₃COO)₂) e o Co(NO₃)₂. Os catalisadores foram preparados para que se tivesse 5 % de cobalto nos catalisadores, a adição do cobalto foi feita logo após a inserção do TEOS. Os materiais obtidos foram aplicados na oxidação de fenol, tendo apresentado atividade para a aplicação todos os catalisadores. Em ordem decrescente de atividade os melhores catalisadores foram os obtidos das seguintes fontes CoCl₂>(Co(CH₃COO)₂)>Co(NO₃)₂.

Louis *et al.*, 2007 preparou catalisadores do tipo Ga-SBA-15 por síntese direta no qual o Ga foi inserido após inserção do TEOS. A metodologia de síntese aplicada pelos autores foi a mesma desenvolvida por Zhao *et al.*, 1998. A inserção do Ga foi realizada no momento da inserção do TEOS. Os catalisadores foram preparados em três razões Ga/Si 10, 30 e 60, os catalisadores obtidos foram aplicados na acilação, tendo apresentado uma conversão de 80% o Ga-SBA-15 razão Ga/Si 10.

Yang *et al.*, 2017 prepararam catalisadores do tipo Ni/SBA-15 e Co/SBA-15. Primeiramente foram sintetizados os catalisadores seguindo a metodologia convencional e a impregnação foi feita por via úmida com 5% do metal sendo impregnado em relação a massa do suporte. Os materiais obtidos foram aplicados na produção de compostos aromáticos renováveis. Tendo apresentado melhor performance o Ni/SBA-15.

Como pode ser visto existe um vasto campo de inserção de metais e aplicação para os materiais do tipo SBA-15, um dos metais que se almejam inserir de forma eficiente nestes materiais é o Al no tópico a seguir serão abordados detalhes e trabalhos que já foram reportados por grupos de pesquisa.

3.8 ALUMÍNIO

O alumínio (Al) é um metal encontrado geralmente associado a outros metais e que encontram-se geralmente na forma de minerais, presente em aproximada 8% da crosta terrestre, é o terceiro elemento mais abundante em massa na crosta terrestre, ficando atrás apenas silício e oxigênio, este elemento ainda apresenta sua importância no solo, o Al raramente é encontrado na sua forma livre, e comumente encontrado na forma de minerais (PEDROTTI *et al.* 2003). O alumínio pertence à família 3A da tabela periódica, possuindo número atômico 13, tem um raio atômico de 0,143 nm possui uma densidade de 2,7 g/cm³ ponto de fusão próximo a 660 °C e ponto de ebulição que em aproximadamente 2467 °C. É um metal não magnético e o mesmo ainda apresenta inúmeras possibilidades de reciclagem no campo industrial.

Quando presente na estrutura do SBA-15, o alumínio (Al) provoca uma melhora em sua acidez. A inserção de Al, elemento que apresenta valência 3+, na estrutura do SBA-15 gera cargas positivas em sua superfície e uma consequente melhora na acidez do material (TEXEIRA, 2015). O Al é um dos elementos que tem melhor capacidade de gerar acidez quando presente na estrutura de materiais, sendo que já é bastante reportado

na literatura que a presença do Al gera uma leve acidez de Bronsted (KOEKKOEK *et al.*, 2012; ALVAREZ *et al.*, 2016).

A acidez gerada pelo Al em materiais do tipo SBA-15 é de interesse da comunidade científica pois, esta, gera sítios ácidos para reações com moléculas grandes. Um dos entraves na síntese direta de materiais do tipo SBA-15 contendo Al é o fato de que no pH convencional da síntese (próximo ao pH 0,5) ocorre a dissociação da ligação Al-O-Si (Li *et al.*, 2004). Sob as condições de síntese do SBA-15 aqui mencionada de (pH= 0,5) muitos íons metálicos estão presentes nas soluções como cátions hidratados, assim apenas quantidades pequenas poderão ser incorporadas na estrutura do SBA-15 (LI *et al.*, 2005; MAZILU *et al.*, 2017). Diante desta problemática, alguns trabalhos foram desenvolvidos no intuito de obter maiores quantidades de Al na rede do Sba-15.

Dentre estes, Chen *et al.* 2013, reportaram a síntese de Al/SBA-15 da seguinte forma: P123 e o HCl foram misturados a 40 °C até o P123 dissolver por completo, em seguida NH₄F foi adicionado ao meio e essa mistura foi denominada “A”. Em um outro recipiente o TEOS e a fonte de Al foram adicionadas a uma solução de HCl e então essa outra mistura foi chamada de “B”. Após passar 3 horas sob agitação a 40 °C a solução “A” foi adicionada na “B”. Por fim a mistura das duas soluções foi posta para envelhecer a 100 °C por 48 horas. As amostras obtidas apresentaram elevadas áreas superficiais e razão Al/Si bem próximo do valor real. As amostras obtidas foram usadas para obtenção de olefinas, tendo apresentando melhor performance o Al/SBA-15 na razão Si/Al 0,076.

Já no trabalho de GALLO *et al.*, (2010), as amostras Al-SBA-15 foram preparadas por três etapas de síntese direta diferentes. O primeiro passo consiste em ajustar o pH após 48 h de envelhecimento, no qual o pH foi ajustado para 7,5 com solução concentrada de hidróxido de amônio, sob agitação, seguido de outro período de tratamento hidrotérmico de 48 h a 373 K. O segundo e o terceiro método foram baseados sobre a pré-hidrólise da sílica e os precursores de alumínio, usando solução aquosa de HCl a pH = 1,5, uma das quais é o fluoreto de amônio utilizado como catalisador de condensação da sílica. (BROWN *et al.* 2004)

Wu *et al.*, 2004 realizou a síntese da sílica SBA-15 com “ajuste de pH” no qual é feito a inserção da fonte de heteroátomo (Al e Ti) em um pH fortemente ácido (próximo ao pH= 0), então quando a mesoestrutura é formada segundo o autor, é feito o ajuste do pH após dois dias de envelhecimento, no qual o pH foi ajustado para valores próximos ao pH 7,5. E por fim o material passa por mais um período de dois dias envelhecimento.

Os materiais obtidos apresentaram áreas específicas elevadas e elevado conteúdo de Al tetraédricamente coordenado.

JIANG *et al.*, (2011) utilizaram o método de ajuste do pH, no qual o pH foi ajustado para 1,65 usando amônia (28%) e envelhecido a 160°C por 48 h, depois arrefecido até a temperatura ambiente. Em seguida, o pH foi adicionalmente ajustado para 6,0 usando amônia (28%). O material foi então lavado, filtrado e calcinado a 550 °C por seis horas. Os autores realizaram testes nos quais submeteram os catalisadores a testes hidrotérmicos de 300 horas a 100 °C para os materiais obtidos e tratados a 600 °C com vapor. Por fim chegou-se a conclusão que catalisadores do tipo Al/SBA-15 apresentam boa estabilidade térmica, não sendo estas alteradas após os testes.

Ungureanu *et al.*, (2012) realizou a síntese de AlSBA-15 com ajuste de pH, o mesmo realizou a síntese em diferentes razões de Si/Al (R= 5, 10, 20, 50 e 100). A inserção foi feita através de duas etapas, na primeira o P123 foi dissolvido em solução de HCl 2M, após dissolver foi inserido o TEOS, no qual a mistura ficou sob agitação por mais 4 horas a 40 °C, após o tempo de 4 horas foi inserido o Al. O gel de síntese ficou sob agitação por mais 20 horas nas mesmas condições de agitação e temperatura. No passo dois foi feito o ajuste do pH até o valor 7,5 com uma solução de amônia a 4 M. por fim o material foi levado para o envelhecimento por mais 72 horas, o material então foi seco e calcinado a 550 °C por seis horas. Logo, constatou-se que a presença do Al em pequenas quantidades provocava uma desorganização do material final. Mas quando em concentrações mais elevadas o Al promovia a sílica mesoporosa SBA-15 uma melhoria nas suas propriedades estruturais. Ainda foi possível constatar que a presença do Al gera diferentes tipos de acidez, no qual o autor chama de acidez de Lewis fraca, moderada e forte.

Esses são apenas alguns dos trabalhos que visam a inserção de Al na rede do SBA-15, o que mostra o quanto a inserção de Al na rede do SBA-15 é um objetivo almejado pela comunidade científica. Ainda é muito para ser explorado quanto ao estudo da inserção de Al, visto que muita coisa não é mostrada nos trabalhos publicados.

3.9 O PETRÓLEO

A população mundial vive nos dias de hoje em um mundo cada vez mais dependente de energias, especialmente, dos combustíveis. A maior parte dos

combustíveis usados hoje são provindos da matéria-prima de petróleo e o consumo deste só aumenta a cada ano (CALERO *et al.* 2014). O petróleo é um líquido oleoso, que tem como principais constituintes hidrocarbonetos. Essa matéria prima encontra-se no subsolo em profundidades que podem variar de poucos metros a 3000 metros abaixo da superfície (THOMAS *et al.* 2014). A décadas os combustíveis derivados a partir do petróleo vêm sendo usado de forma demasiada por parte da população, tornando esse tipo de matéria prima a principal fonte de obtenção de energia mundial (RAMOS, 2003; BOZELLI *et al.* 2008). Contudo, existe alguns fatores que preocupam a humanidade quando o assunto são os combustíveis produzidos a partir do petróleo. São estes os fatores preocupantes: matéria prima não renovável em um curto intervalo de tempo, o que implica dizer que essa matéria prima vai acabar caso continue com a mesma demanda de uso, contaminação hídrica devido ao lançamento de efluentes (águas de lavagem, águas de resfriamento etc) durante a etapa de refino do petróleo (MARIANO, 2001.)

Estes efluentes quando mal manuseados e despejados sem tratamentos prévios acabam por contaminar a água que poderia ser utilizada para outros fins. Por outro lado, o seu uso como combustível emite compostos particulados e uma serie de gases devido a combustão dos derivados do petróleo, o que ocasiona poluição do ar, podendo assim provocar doenças nos seres vivos e um agravamento dos efeitos do aquecimento global (MARIANO, 2001; REZAEI *et al.*, 2014). O efeito estufa é um fenômeno natural da terra e que sem ele não seria possível a existência de vida. Contudo, o excesso desses gases que são emitidos para o meio ambiente vem agravando cada vez mais o aquecimento global, provocando a elevação de temperaturas e acarretando efeitos catastróficos. Atualmente o transporte é um dos setores que mais emitem gases para atmosfera, devido a queima de combustíveis, dentre esses gases o CO₂ é o que mais é emitido. Contudo, estudos veem sendo realizados para obtenção de novas fontes de energias, que sejam mais limpas do ponto de vista ambiental, como é o caso dos biocombustíveis a partir de matérias primas renováveis (TANG *et al.*, 2009).

O uso dos biocombustíveis causam menos dano ao meio ambiente devido gerar menos gases poluentes. Bem como possibilita o fechamento do ciclo do carbono, no qual as plantas fazem uso do CO₂ para seu crescimento e depois são usadas para obtenção de biocombustíveis. Como são formadas basicamente de C, H e O à queima destes combustíveis não libera para atmosfera algumas partículas tóxicas como é o caso de compostos contendo enxofre e nitrogênio presente no petróleo (DORONIN *et al.*, 2012).

3.10 BIOCOMBUSTÍVEIS

Biocombustível é um termo aplicado aos combustíveis obtidos a partir da biomassa, seja essa de origem vegetal ou animal (SERNA; BARRERA; MONTIEL, 2011). Os biocombustíveis são uma alternativa ao uso dos combustíveis de origem fóssil, podendo ser obtidos das mais variadas matérias primas, se apresenta como boa alternativa para essa problemática (OCHOA-HERNÁNDEZ, 2013; MOTA *et al.*, 2013). Os biocombustíveis são renováveis, desde que sua taxa de consumo não ultrapasse sua taxa de produção, diminui a poluição não apenas de CO₂ mas também de fuligens, partículas finas e monóxido de carbono (CRUZ, 2011; AROUA, 2013). Eles são obtidos a partir de matérias primas renováveis e com menor impacto ambiental, podendo ser de primeira, segunda ou terceira geração (MOTA E MONTEIRO, 2013). Segundo MOTA E MONTEIRO, 2013, esta classificação se dá da seguinte forma :

- Biocombustíveis de 1º geração – são aqueles cujo processo de produção se encontra bem desenvolvido e podem ser produzidos a partir de matéria-prima alimentícia. Como exemplo destes combustíveis se tem o etanol, obtido através da fermentação de açúcares e o biodiesel obtido a partir de óleos e gorduras.
- Biocombustíveis de 2º geração – são aqueles que utilizam como matéria-prima a biomassa celulósica, a qual pode ser obtida a partir de resíduos agrícolas. Podendo ser destacado aqui os hidrocarbonetos na faixa de combustíveis líquidos obtidos através da conversão termoquímica.
- Biocombustíveis de 3º geração – são as biomassas que são cultivadas para tal fim ou não competem com a produção alimentícia, como exemplo lodo de esgoto e algas.

Um dos entraves relacionados aos biocombustíveis obtidos a partir de oleaginosas comestíveis é que caso estas se firmem como matéria prima principal para produção dos biocombustíveis, pode-se criar uma competição entre o mercado alimentício e o mercado da produção de biocombustíveis, podendo diminuir a produção de alimentos no mundo. Contudo, acredita-se que este não seria um problema para o Brasil, visto que o mesmo apresenta extensas áreas abandonadas pela agropecuária e que poderia ser utilizadas para produção destas oleaginosas (SUAREZ *et al.*, 2009). No Brasil a proposta por biocombustíveis já existia desde 1920, mas apenas na década de 70 com a crise do petróleo o governo federal resolveu criar programas de incentivo para a busca de novas

fontes de produção de combustíveis. (OSAKI e BATALHA, 2011).

Um dos programas criado pelo governo foi o Proálcool, este programa tinha como objetivo incentivar a produção de álcool para diminuir a dependência existente nos combustíveis de origem fóssil. Com o aumento do preço do barril do petróleo o governo resolveu criar iniciativas para produção de álcool na década de 1970. O programa foi um sucesso até o momento em que o preço do barril do petróleo sofre uma baixa ao mesmo tempo que o governo freia seus incentivos à produção de álcool no Brasil. Um outro programa criado pelo governo brasileiro foi o de incentivo à produção de biodiesel. Em 2004 o governo criou o Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel (PNBP). O principal objetivo desta iniciativa era introduzir o biodiesel como uma matriz energética. Em janeiro de 2008 o governo passa a exigir a presença de 2% de biodiesel ao diesel fóssil e em 2010 passa a ser exigido 5 % de biodiesel no diesel fóssil. Essas metas foram criadas para incentivar a produção e pesquisas na produção de biodiesel.

3.11ÓLEOS

. No Brasil já foram realizados vários testes com as mais variadas oleaginosas, como o dendê, macaúba, pinhão manso, buriti, pequi, mamona e babaçu (Ramos *et al.* 2003). Nos testes, foram encontrados alguns contratempos no seu uso nos motores existentes, tais como: combustão incompleta, incrustamento nas paredes e problemas de lubrificação. Além disso, alguns subprodutos cancerígenos são produzidos devido a combustão, por exemplo a acroleína que é um subproduto formado após a combustão direta dos óleos e gorduras animais, que é extremamente cancerígena (GHESTI, 2009).

Dentre as possibilidades de óleos para se usar como matéria prima para obtenção de biocombustíveis tem-se o óleo de girassol. O girassol é uma espécie que já é conhecida pelo homem a bastante tempo, tendo sido desenvolvida uma variedade muito grande para fins do próprio interesse do homem. Esta planta apresenta características visíveis bastante específicas, não tendo assim grandes dificuldades para identificação da mesma. A planta em sua forma adulta apresenta uma altura máxima que varia de 1,0 a 2,5 metros (MELO, 2010; TOMIC *et al.*, 2014). Dentre as oleaginosas reportadas o girassol é uma planta que apresenta alguns traços interessantes para a aplicação do seu óleo no craqueamento, com um ciclo de reprodução curto o que é de suma importância se tratando de combustíveis que possuem sua matéria-prima renovável, elevada qualidade e rendimento na extração de seu óleo, é de fácil plantio tem boa resistência a períodos de seca e é resistente a pragas (KACHRIMANIDOU *et al.*, 2013; EMBRAPA, 2017). O óleo de girassol é composto

por uma mistura de ácidos graxos tendo como principais constituintes o ácido linoleico e o ácido oleico, como pode ser visto na tabela 1.

Tabela 1. Misturas de ácidos graxos presentes no óleo de girassol e sua respectiva quantidade em cada 100g de óleo de girassol.

Ácidos Graxos	Fórmula	Teor porcentual (g/100g)
Mirístico (C14:0)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{COOH}$	0,1
Palmítoléico (C15:1)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_6\text{COOH}$	0,1
Palmítico (C16:0)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COOH}$	5,8 – 6,6
Estearico (C18:0)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$	3,8 – 5,2
Oléico (C18:1)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	16,0 – 23,8
Linoléico (C18:2)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	64,6 – 71,5
Linolênico (C18:3)	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	0,1 – 0,4
Arquítico (C20:0)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{18}\text{COOH}$	0,2 – 0,4
Gadoléico (C20:1)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_9\text{COOH}$	0,1 – 0,3
Behêmico (C22:0)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{20}\text{COOH}$	0,6 – 0,8
Erúico (C22:1)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	traços
Lignocérico (C24:0)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{22}\text{COOH}$	0,1
Ácido graxos saturados	-	11,6
Ácido graxos monoinsaturados	-	23,1
Ácido graxos poli-insaturados	-	65,3

MELO, 2010

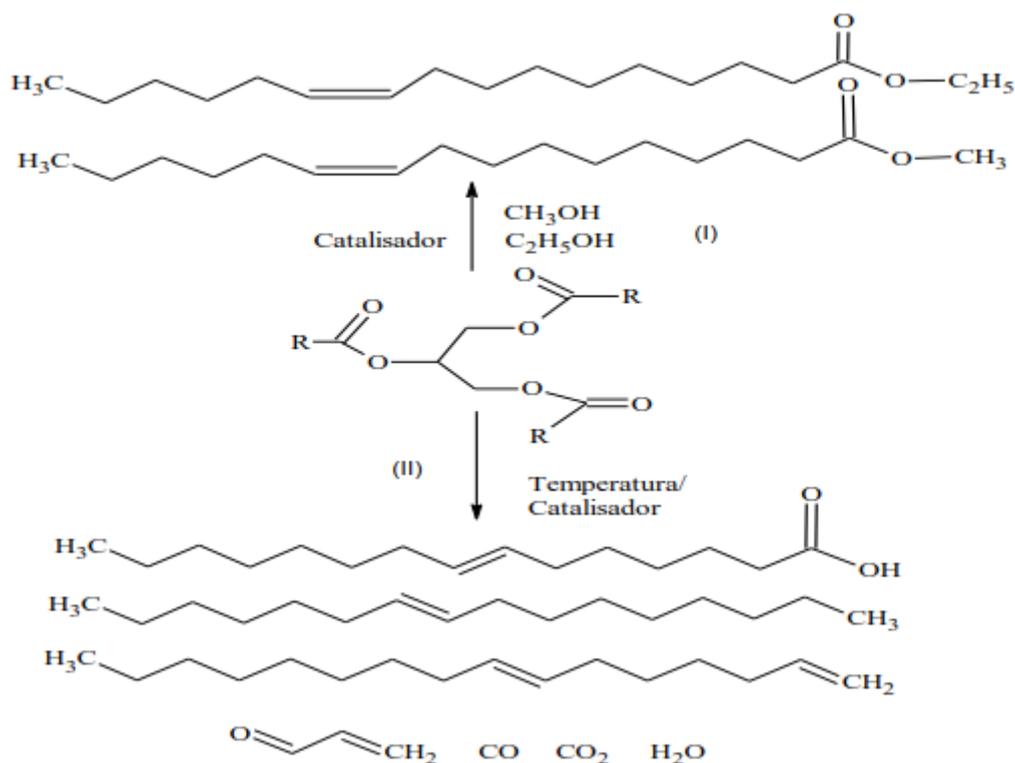
Ao longo dos anos o cultivo do girassol vem se desenvolvendo e se expandindo cada vez mais, principalmente, no centro-oeste do país, região essa que mais cultiva a oleaginosa. O girassol é cultivada mundialmente estando entre as plantas mais cultivadas do mundo ficando atrás apenas da soja, palma e canola (EMBRAPA, 2017). Para o ano de 2017, segundo a CONAB registrou-se um aumento no cultivo de girassol de aproximadamente 24,2 % para o mesmo período da safra anterior, passando de uma área

de 25,6 mil hectares para 31,8 mil hectares de área cultivada (CONAB, 2017). O que mostra que o cultivo desta planta vem sofrendo crescimento com o tempo, vale lembrar que a maior parte da safra colhida é direcionada para indústria de óleo de girassol. Além do mais, pode ser aproveitado muito mais do girassol do que apenas seu óleo, que é um óleo de elevada qualidade nutricional e organoléptica (BUNN, 2012). Do girassol ainda pode ser aproveitado a torta que apresenta aproximadamente 45% a 50% de proteína bruta (MELO, 2010) e que pode ser usada na produção de rações e destina-las para alimentação de animais. Assim o girassol pode ser uma cultura bastante explorada pelos pequenos produtores para auxiliá-los na economia familiar e produção de renda.

3.12 TÉCNICAS PARA PRODUÇÃO DE BIOCOMBUSTÍVEIS

Os biocombustíveis podem ser obtidos a partir de uma grande variedade de matérias primas, bem como a partir de uma série de técnicas diferentes. Essas técnicas são aplicadas de acordo com a natureza da matéria prima usada para obtenção dos biocombustíveis, dentre essas técnicas tem-se a transesterificação e o craqueamento. Na figura 9 é apresentado as equações típicas para transesterificação e craqueamento de óleos.

Figura 9. Obtenção de combustíveis líquidos a partir das reações de (I) transesterificação e (II) craqueamento.



Fonte: MELO, 2010

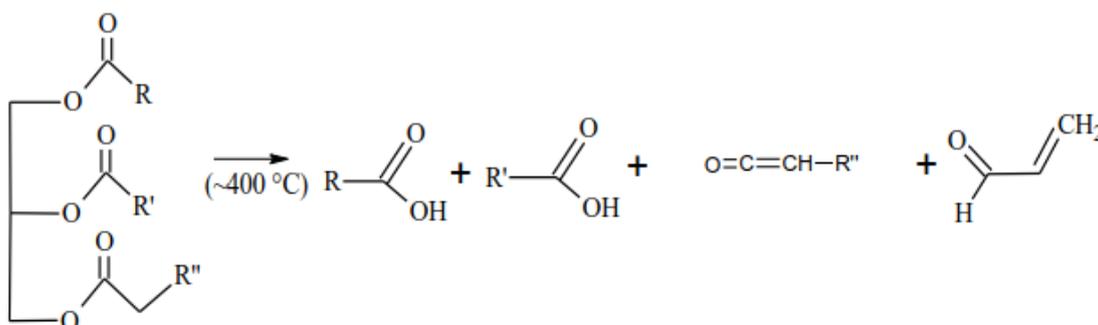
Para este trabalho será abordado apenas o craqueamento, logo, nesta fundamentação teórica será realizado apenas estudos sobre o craqueamento de óleos, em específico o óleo de girassol.

3.13 CRAQUEAMENTO

O craqueamento de óleos ou pirolise como também é conhecida, é uma técnica bastante utilizada para obtenção de combustíveis e ou biocombustíveis. Esta apresenta vantagens, como o fato da tecnologia usada já se encontrar bem desenvolvida nas indústrias e os produtos obtidos dele ser semelhante à dos combustíveis fósseis usados nos motores a combustão (diesel e gasolina) (JUNMING *et al.*, 2010; SANTOS, 2013). O craqueamento se dá basicamente pela elevação da temperatura e consequente ruptura

das ligações das cadeias orgânicas, tal quebra de ligação ocorre quando a energia fornecida pelo sistema é maior que a energia suportada pelas ligações químicas que existem nos compostos orgânicos (RIBEIRO, 2006). O processo de craqueamento de um composto orgânico, que nesta pesquisa será o óleo de girassol, consiste na quebra das ligações dos triacilglicerídeos (óleos) em frações de hidrocarbonetos menores e que possuam maior valor no mercado, bem como, sejam menos ofensivos ao meio ambiente, os chamados combustíveis verdes. Segundo Rodrigues, 2007, as reações de craqueamento ocorrem em duas etapas diferentes, na primeira etapa são formados, principalmente, ácidos carboxílicos devido a ruptura das ligações C-O da parte da glicerina e o resto da cadeia do óleo ou gordura, na segunda etapa tem-se a desoxigenação dos produtos formados no craqueamento. Dois mecanismos foram propostos para explicar a primeira etapa: a transferência de um hidrogênio gama e a eliminação de um hidrogênio beta (MELO, 2010). Na figura 10 é apresentado a reação global do craqueamento primário

Figura 10. Reação global do craqueamento primário.



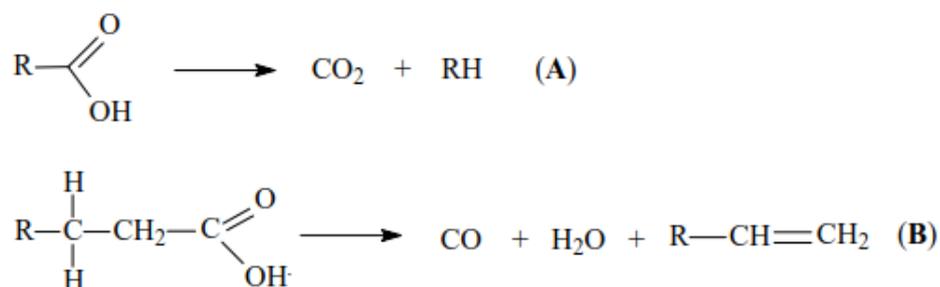
Fonte: MELO, 2010.

Existem dois possíveis mecanismos para o craqueamento o mecanismo de transferência do hidrogênio gama e o mecanismo da beta eliminação. No mecanismo de transferência do hidrogênio gama, que é o hidrogênio que está ligado a um carbono gama, por isso leva o nome de hidrogênio grama. No mecanismo proposto percebe-se que cada uma das cadeias de triglicerídeos podem eliminar um alceno terminal, gerando assim moléculas de triacetin (C₉H₁₈O₆) (MELO, 2010). Já no mecanismo da beta eliminação, que é mais aceito que o mecanismo anteriormente citado, uma estrutura de seis membros fornece estabilidade para que a rota reacional considerada possa ocorrer. O hidrogênio

que está localizado na posição beta em relação a primeira cadeia do triglicerídeo, por apresentar características mais ácidas que os demais interagem primeiro com os pares de elétrons do oxigênio do grupo acila, que nada mais é que um grupo derivado de um oxiácido, formando assim um intermediário (QUIRINO, 2009). Uma sequência de duas eliminações betas nas cadeias de um triglicerídeo e um consequente rearranjo resultam na formação de dois ácidos carboxílicos de cadeias longas, uma molécula de acroleína e uma molécula de ceteno (RIBEIRO, 2006; MELO, 2010). O número dos átomos de carbono dos ácidos e das moléculas de ceteno estão diretamente ligadas a composição do triglicerídeo em questão (QUIRINO, 2009).

Durante o craqueamento secundário ocorre a desoxigenação dos ácidos carboxílicos originados a partir do craqueamento primário. Essa etapa de desoxigenação dos ácidos carboxílico podem ocorrer por duas rotas distintas, numa delas a descarboxilação, é formado dióxido de carbono e alcenos lineares. Já na outra descarbonilação, é formado monóxido de carbono, água e alcenos terminais como mostra a figura 11.

Figura 11. Rotas de: A) descarbonilação e B) descarboxilação.



Fonte: QUIRINO, 2009.

As rotas de descarbonilação e a descarboxilação são rotas que está presente tanto no craqueamento térmico, como no craqueamento termocatalítico. Contudo, a presença de catalisadores proporciona melhores rendimentos no craqueamento do óleo, bem como pode apresentar seletividade devido à presença dos poros, levando assim a formação de produtos desejáveis.

3.14 CRAQUEAMENTO TEMOCATALÍTICO

Os produtos obtidos a partir do craqueamento térmico apresentam uma certa quantidade de produtos oxigenados, o que torna os produtos obtidos ácidos e acaba, por vezes, por ser um empecilho no uso destes como combustíveis de uso direto nos motores a combustão (RIBEIRO, 2007).

A presença de quantidades pequenas de algumas substâncias (catalisadores), durante a reação de craqueamento pode trazer mudanças significativa nos produtos, bem como no rendimento da reação, podendo assim proporcionar produtos de acordo com a natureza do catalisador (DIAS, F. R. F.; FERREIRA, V. F.; CUNHA, A. C. 2012). O uso de um catalisador e temperatura no processo de craqueamento de óleos vegetais (craqueamento termocatalítico) é uma combinação que pode ser realizada em prol da obtenção de combustíveis derivados a partir da biomassa, seja ela óleos vegetais ou gorduras. O craqueamento termocatalítico vem sendo bastante estudado nos dias de hoje devido ao fato de se poder melhorar os rendimentos nas reações, bem como a seletividade do produto desejado e as condições de reação em função do catalisador usado durante a reação. O uso de diferentes catalisadores durante as reações de craqueamento pode originar produtos diferentes ao fim da reação, isso tudo deve-se ao fato que estes apresentam seletividades e acidez diferentes (CHEN *et al.*, 2010;. Materiais que apresentam uma maior abertura de poros permitem a difusão de moléculas mais volumosas o que pode representar ao fim da reação, produtos desejáveis a partir da natureza do catalisador.

Vários trabalhos já foram realizados com intuito de se investigar a aplicação de catalisadores na obtenção de combustíveis na faixa da gasolina, diesel e querosene a partir de óleos vegetais e ou gorduras animais (AL-SABAWI, CHEN, SIAUN; 2012; OCHOA-HERNÁNDEZ *et al.*, 2013; NAM *et al.*, 2010). Doronin *et al.*, (2012) investigou a influência da H-ZSM-5 no craqueamento de óleos vegetal e comprovou que a presença da H-ZSM-5 na reação favorece a formação de compostos na faixa de C₂-C₄.

Melo-Banda *et al.*, (2011) realizou craqueamento de óleos vegetais usando o Pt/SBA-15 e TFA11/SBA-15 e os comparou com catalisadores industriais a base de Ni-Mo/Al₂O. Eles observaram que a 623 K não houve aumento na distribuição dos produtos, contudo, em temperaturas mais elevadas constatou-se que há uma diminuição dos resíduos obtidos na reação. Os melhores catalisadores foram comparados com os catalisadores industriais, bem como, também, foi realizado o craqueamento com o óleo

puro. Após a comparação verificou-se que existe uma pequena diferença na seletividade dos catalisadores. Tendo sido observado pelo autor do trabalho que os materiais que detinham uma pequena área apresentavam maior seletividade.

Luz Jr. *et al.* 2011, realizaram o craqueamento do óleo de buriti usando como catalisador o LaSBA-15 sintetizado em diferentes razões pelo método de ajuste de pH. No processo de craqueamento usado foram usados 100 g de óleo para cada grama de catalisador, o processo ocorreu apenas com aquecimento no qual chegou a temperaturas de 450 °C. Duas frações foram coletadas durante o craqueamento nas temperaturas próximas de 150 °C e 190 °C. O que foi observado para ambos os catalisadores que estes promoveram melhorias no craqueamento termocatalítico, contudo o LaSBA-15 na razão de Si/La 75 foi o que proporcionou melhor ação de desoxigenação. Sendo assim eles obtiveram frações de líquido orgânico com baixo índice de acidez, com resultados mais expressivos para o LaSBA-15 razão 75.

Doronin *et al.*, 2012 realizou testes de craqueamento em escala laboratorial utilizando um reator de leito fixo a 450 °C e 5 g de catalisador. Nos testes foram usados os seguinte catalisadores, zeólita Y e HZSM-5. Os resultados mostrou que a HZSM-5 promoveu mais a formação de olefinas de C₂-C₄ e que o aumento em peso da HZSM-5 proporcionava um aumento na produção do propileno.

CAPÍTULO 4 – METODOLOGIA

4.METODOLOGIA

Neste capítulo será abordado a metodologia de síntese aplicada para obtenção dos catalisadores, reagentes, equipamentos usados para realizar as análises, como estas foram feitas, em quais condições foram realizadas e onde foram feitas.

4.1SÍNTESE DO SBA-15

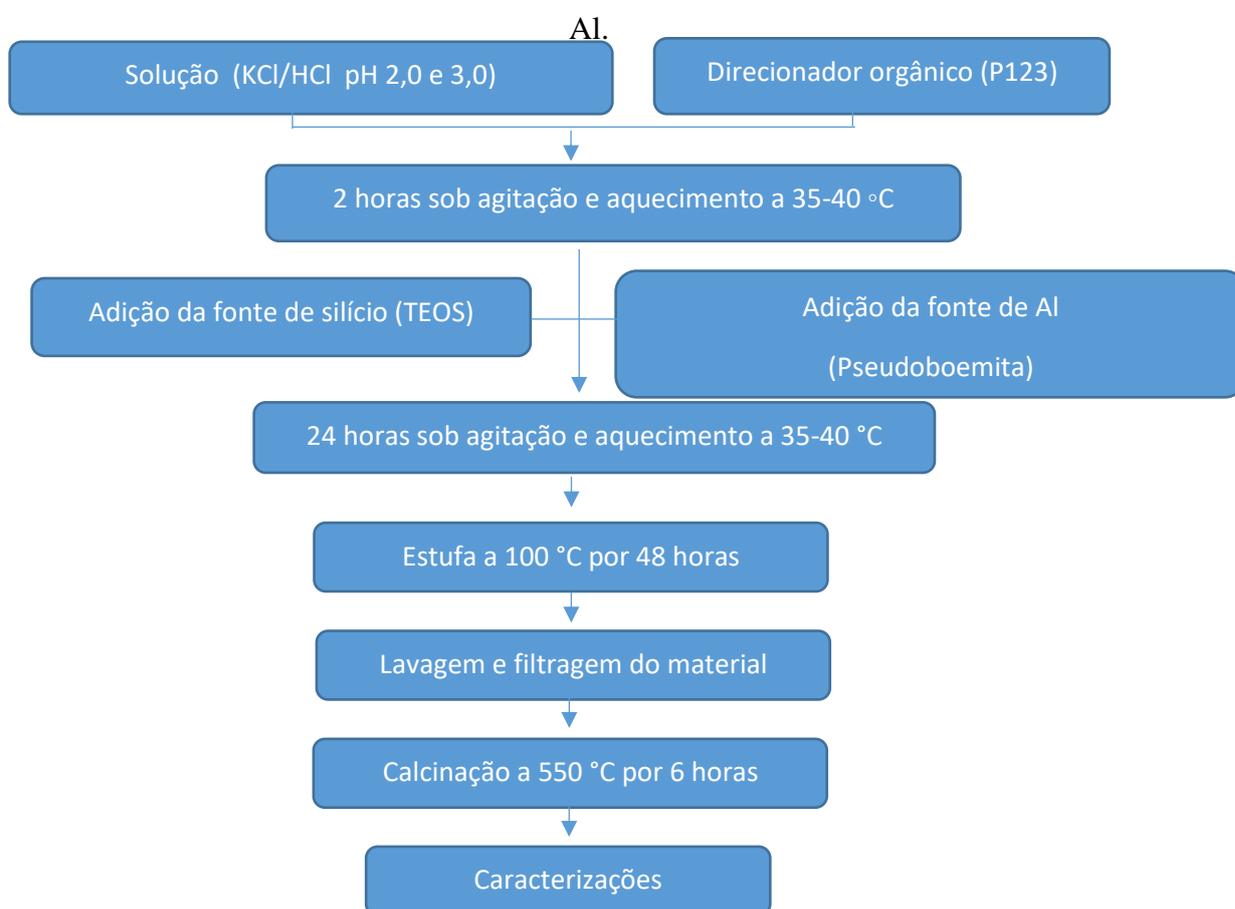
Durante a síntese foi dissolvido o direcionador orgânico de estrutura, o Pluronic P123, um Copolímero Tribloco (marca Aldrich), em solução de KCl/HCl (pH 2,0 e pH 3,0) a uma temperatura de 37°C[±] por 2 horas. Em seguida foi adicionado a fonte de silício, o Tetraetilortosilicato (TEOS) Sigma-Aldrich, 98%, a mistura permaneceu sob agitação por mais 24 horas nas mesmas condições de agitação e temperatura anteriores. Ao fim das 24 horas o gel de síntese foi levado para estufa previamente aquecida a 100°C e permaneceu lá por mais 48 horas, sendo que então o material foi retirado, filtrado, lavado com água e solução alcoólica a 2% de HCl e posto para secar a temperatura ambiente. Após a secagem o material foi calcinado a 550°C por seis horas em atmosfera ambiente e caracterizado. A composição estequiométrica estabelecida para 50 gramas do gel de síntese foi: 1,0TEOS: 0,016P123: 0,46HCl: 127H₂O, As amostras foram codificadas como SBA-15 pH Y no qual Y foi o pH no qual a síntese foi realizada 2,0 e 3,0.

4.2SÍNTESE DO Al/SBA-15

A síntese do Al/SBA-15 foi realizada seguindo com base na metodologia de síntese proposta por Santos et al. 2014 (BR10 2014 028964-0 A2. 2014). Foram preparados materiais do tipo Al/SBA-15 em diferentes razões de Si/Al (razões 05, 25, 75) O direcionador orgânico de estrutura, o Pluronic P123 foi dissolvido, (marca Aldrich), em solução de KCl/HCl (pH 2,0 e pH 3,0) a uma temperatura de 35 á 40°C por 2 horas. Em seguida foi adicionado a fonte de silício, o Tetraetilortosilicato (TEOS) Sigma-Aldrich, 98 % e junto a essa etapa, também, foi-se adicionado a Pseudoboemita (Al₂O₃) como fonte de Al, as massas de Al já haviam sido previamente calculadas. A composição estequiométrica estabelecida para 50 gramas do gel de síntese foi: X Al₂O₃: 1,0TEOS: 0,016P123: 0,46HCl: 127H₂O, onde o valor de X foi 0.10, 0.02 e 0.00667 para cada razão molar Si/Al. A mistura permaneceu sob agitação por mais 24 horas nas mesmas condições de agitação e temperatura. Ao fim das 24 horas o gel de síntese foi levado para estufa

previamente aquecida a 100°C e permaneceu lá por mais 48 horas, ao fim o material foi retirado, filtrado, lavado com água e solução alcoólica a 2% de HCl e posto para secar a temperatura ambiente. Então, o material foi calcinado a 550°C por seis horas a atmosfera ambiente e caracterizado. A figura 1 resume esquematicamente essa síntese. As amostras foram codificadas como Al/SBA-15 RX pH Y no qual X foi a razão 05, 25 e 75 e Y foi o pH no qual a síntese foi realizada 2,0 e 3,0.

Figura 01. Fluxograma da síntese do SBA-15 com uso do ajuste do pH e inserção de



4.3 CARACTERIZAÇÕES

Para todos os materiais sintetizados foram realizadas as caracterizações: Difratomia de raio-X (DRX), espectroscopia de raio-X (FRX), Adsorção e dessorção de Nitrogênio a 77K, análises de ciclado de Nitrogênio a 77K, e Microscopia eletrônica de Varredura (MEV). Foram realizados também as análises de Ressonância magnética nuclear de Alumínio (RMN Al²⁷) para as amostras que apresentam Al em sua estrutura e Adsorção de CO₂ em todas as amostras para estudo dos microporos.

Difratomia de Raio-X (DRX)

A análise de DRX consiste em incidir sobre o material em questão um feixe de raios-X de uma determinada fonte de radiação, no caso para o material em estudo foi-se utilizado como fonte de radiação o CuK α . O material foi macerado para que pudesse obter o pó usado na análise, em seguida foi posto em um porta amostra e submetido as seguintes condições de análise: foi realizada análise a baixo ângulo, para que se pudesse verificar se obteve-se as estruturas mesoporosas referentes aos materiais. O ângulo em estudo variou de 0,5° até 5,0° a um passo de 0,02 há 1 segundo. Para as análises em baixo ângulo foi realizado uma adaptação usando a fenda de calibração que apresenta abertura de aproximadamente 0,1°. O equipamento utilizado foi um Rigaku modelo Mini-Flex II utilizando radiações de CuK α , em uma voltagem de 30 kV e corrente de tubo de 15 mA. Vale salientar que a partir da análise de DRX pode-se obter informações primordiais para estudos posteriores, como o fato de se verificar se o material teve sua estrutura formada ou não. Também foram realizadas as análises de DRX a alto ângulo 5° até 85° a um passo de 0,02 a 1 segundo. Estas análises foram realizadas com o intuito de se verificar picos de Al, porém, não foram identificados através dos DRX a alto ângulo. E por este motivo estes resultados não serão apresentados.

A partir das análises de DRX a baixo ângulo foram calculados: distância interplanar do pico (100) (equação 1) e o parâmetro mesoporoso (equação 2) para cada catalisador. As equações aplicadas foram:

$$\lambda CuK\alpha = 2d(100)Sen\theta \quad \text{Equação 1}$$

$$\lambda CuK\alpha = 0,15418 \text{ nm}$$

d = distância interplanar relativa ao plano (100)

$$a\theta = 2d(100)/\sqrt{3} \quad \text{Equação 2}$$

$a\theta$ = Parâmetro do arranjo hexagonal

Fluorescência de Raio-X (FRX)

A análise de FRX foi realizada afim de se saber o teor de Al presente em cada catalisador, bem como o valor real inserido, visto que os materiais foram sintetizados em diferentes razões e condições de síntese. O material foi levado para um porta amostra, com o fundo que suportava a amostra feita de polipropileno, vale lembrar que a amostra se encontrava na forma de pó. Em seguida foi-se emitida uma radiação de raios-X em direção da amostra. O modelo do equipamento foi o EDX-7000 da Shimadzu, as análises foram feitas sob vácuo e os resultados obtidos são resultados semiquantitativos.. Está análise foi feita no laboratório de medidas magnéticas LABMOp, que se encontra na Universidade do Estado do Rio Grande do Norte - UERN

Adsorção e Dessorção de Nitrogênio (N₂)

A técnica de adsorção e dessorção de N₂ a 77 K é uma técnica bastante simples, porém, a partir desta é possível adquirir informações preciosas sobre a superfície específica aparente, também estudar a forma dos poros, bem como a distribuição e volume de poros. A adsorção e dessorção de N₂, como o próprio nome já diz, parte da adsorção de um gás conhecido, sendo os mais usados N₂, Ar e CO₂, a uma pressão controlada e dosagem do gás conhecida. A medida em que a pressão vai aumentando ocorre o recobrimento da superfície do sólido em estudo até o preenchimento total dos poros. Esse preenchimento ocorre em distintas etapas: preenchimento dos microporos,

preenchimento da mono-multicapa, multicapa e condensação capilar. Em seguida é realizada a dessorção do gás adsorvido, a qual é feita sob vácuo controlado. Para alguns materiais a etapa de dessorção pode ocasionar o surgimento de histereses na isoterma, isso ocorre devido ao mecanismo de dessorção ser diferente do mecanismo de adsorção do gás nos poros (ROCHA, 2015). Os materiais para realização desta análise foram previamente desgaseificados a uma temperatura de 300°C por 10 horas. A etapa de desgaseificação é uma etapa de suma importância para este tipo de análise, tendo em conta que nesta etapa será removido da superfície do material as impurezas presentes.

As medidas foram realizadas em uma faixa de pressão que variou de 0,05 a 0,98 p/p_0 . A área superficial específica foi determinada pelo método BET e o volume total dos poros foram obtidos na pressão de p/p_0 0,98. O diâmetro médio dos poros foram obtidos usando o método VBS, no qual foi usado o ramo de adsorção, o método VBS usa como base a equação de Kelvin porém, a esta formula é inserida um fator de correção f_c para assim aproximar o máximo os valores obtidos dos valores reais. O equipamento usado foi um ASAP 2020 da micromeritics que encontra-se no LabSop-UNSL

Adsorção de CO₂

A adsorção e dessorção de CO₂ segue o mesmo princípio da técnica que utiliza N₂. Esta análise foi realizada afim de estudar os poros de tamanho menor que 0,4 nm, tamanho de poro esse que a adsorção de N₂ não pode detectar devido ao tamanho dos mesmos e a temperatura a qual se realiza a análise, 77 K, ser baixa. A adsorção de CO₂ foi realizada a uma temperatura de 273 K. As amostras foram desgaseificada por 10 horas a uma temperatura de 200 °C. Em seguida foram realizadas análises até uma pressão de 10 atm. O volume dos microporos e diâmetro foram calculados pelos métodos Dubinin-Radushkevich (DR) e Havarth-Kawazoe (HK) respectivamente.

Estas análises foram realizadas em um ASAP2050 da micromeritics, que se encontra no Laboratório de Sólidos Poros – LabSop, Universidad Nacional di San Luis - UNSL. Localizado na cidade San Luis/Argentina.

Ressonância Magnética de Alumínio (RMN ²⁷Al)

A análise de RMN de Al é uma técnica que estuda a forma como o alumínio está coordenado na estrutura do material. Nesta técnica, o material em análise, geralmente um

sólido, é exposto a uma rotação de sua molécula em torno de seu eixo, conhecido como (Magic Angle Spinning – MAS). A partir da rotação da amostra em torno do ângulo mágico ($\theta = 54,74^\circ$) é possível minimizar as interações bipolares em diferentes núcleos devido ao fato dos vetores internucleares estarem paralelo em relação ao eixo de rotação (BATHISTA e SILVA, 2005). Logo esta análise visa realizar um estudo da cordenação do Al no SBA-15. As amostras foram analisadas em um espectrômetro Bruker AV-300-SB a temperatura ambiente, na Universidade de Valência, na Espanha.

Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Primeiramente as amostras preparadas foram postas em tubos de ensaio com acetona e levada a um ultrassom por 15 minutos, para que houvesse uma melhor dispersão das partículas. Em seguida a amostra foi posta em uma fita de carbono e levada ao porta amostra, sendo posteriormente magnetizadas. Após isto, as imagens foram obtidas nas amostras foram então eletrizadas e retiradas imagens nas aproximações de 5, 10 e 15 mil vezes. O equipamento usado foi o MIRA3 FERH da Shimadzo. As análises foram realizadas na UERN, em uma extensão do LABMOp.

Ciclados de N₂

Os ciclados de N₂ foram realizados com base nas isotermas completas de cada material, no qual foi criado métodos de análise específico para cada material de acordo com a isoterma de N₂ apresentada pelos mesmos. A partir das características apresentadas pelos materiais foram criados ciclos de histereses que fossem obtidos dentro do ciclo de histerese da isoterma completa. Os ciclos de adsorção/dessorção ocorrem de forma similar a uma análise completa. A forma e as características desses ciclos podem fornecer informações importantes sobre as conectividades dos poros. As faixas de p/p_0 usada para realizar cada ciclado variou de amostra para amostra, as pressões foram ajustadas para que se encontrassem dentro da histerese de cada amostra.

O ciclado de N₂ foi realizado no Laboratório de Sólidos Porosos – LabSop, em um equipamento da Quantachrome autosorb IQ automated gas sorption analyzer. Localizado na Universidade Nacional de San Luís – UNSL

Craqueamento do óleo

No craqueamento do óleo foi utilizado 10 mg de óleo de girassol e 10 % m/m do catalisador para cada ensaio, no qual a mistura de óleo/catalisador foi submetido as seguintes condições: Taxa de aquecimento de 30°C a 800°C, razão de aquecimento de 5 °C/min e fluxo de nitrogênio com vazão de aproximadamente 70 mL/min. Foi usado uma TG da marca NETZSCH Sata 449 F3 leading thermal analysis

CAPÍTULO 4 – RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo será apresentado os resultados obtidos durante a pesquisa, esta parte foi escrita em forma de artigo e está dividida da seguinte forma: introdução, materiais e métodos, resultados e discussões e conclusões.

Um método eficiente para obtenção do AlSBA-15 por ajuste de pH em uma única etapa.

Francisco Gustavo Hayala Silveira Pinto; Anne Gabriella Dias Santos; Vinícius Patrício da Silva Caldeira; Luiz Di Souza; Jhonny Villarroel Rocha; Manuel Karim Sapag

Abstract :

The insertion of Al into the mesoporous silica SBA-15 is a challenge for a scientific community, due to the fact that the pH of the synthesis of SBA-15 is strongly acidic, so several studies have already been carried out to post significant values of Al in the structure SBA-15, but an insertion in high amounts of Al in SBA-15 is still a challenge. Thus, this work had the synthesis of SBA-15 and Al / SBA-15 performed in different pHs of synthesis, from the pH adjustment method (2.0 and 3.0) using KCl / HCl solution as solution to adjust it, which is innovative and practical. The catalysts obtained were characterized by FRX, NMR ^{27}Al , SEM, Adsorption / desorption of N_2 , XRD, Adsorption of CO_2 . From the applied method it was possible to obtain SBA-15 and Al / SBA-15 in different Si / Al ratios (5, 25 and 75). The method of synthesis with pH adjustment showed good performances in the synthesis and quite practical due to the fact that this method is performed in only one step. From the analyzes carried out, it was verified that the insertion of higher amounts of Al in the synthesis caused a progressive improvement in the textural and structural properties of the catalysts, but another fact observed was that the pH of the synthesis interferes in the mechanism of formation of the catalysts. Finally, Al in the catalysts is in different coordinates, available in both tetrahedral and octahedral form, allowing these materials a greater area of application.

Keywords: Adjusting- pH, Al/SBA-15 and insertion of heteroatoms

INTRODUÇÃO

Os materiais do tipo SBA constituem uma família de peneiras moleculares formadas de sílicas mesoporosas com estrutura de poros altamente ordenada, alta estabilidade térmica, hidrotérmica e diâmetro médio de poro variando entre 2 a 30 nm (ZHAO et al., 1998 a, b). Nesta família, o material que recebeu mais evidências científicas nos últimos anos foi o SBA-15, devido à sua estrutura mesoporosa unidirecional, diâmetro médio dos poros e sua alta estabilidade térmica e hidrotérmica, além da alta área superficial (QUIANG, *et al.*, 2009 UNGUREANU et al, 2012). A sílica mesoporosa SBA-15 se organiza de forma hexagonal e apresenta seus mesoporos interconectados através de microporos, que permitem a acomodação ou a difusão de grandes moléculas, bem como a entrada de moléculas menores através dos microporos, o que dá a este material uma extensa aplicabilidade em catálise (LUZ et al., 2011 OCHOA-HERNÁNDEZ, et al., 2013; GAO *et al.*, 2015) e adsorção (TANG, et al., 2011; COTEA, et al., 2012).

As características acima mencionadas tornam o SBA-15 promissor no campo da catálise, no entanto, devido ao baixo número de sites ativos, sua atividade catalítica é limitada (GALLO, et al., 2010; MA, et al., 2011; UNGUREANU, et al., 2012). Devido a isso, diferentes metais Al, Zn, Ni, etc. estão sendo inseridos nesta peneira molecular para aumentar sua atividade catalítica, com o aumento da sua acidez para explorar as vantagens desse material (KOEKKOEK, et al., 2012; WANG, et al., 2012 LIANG, et al., 2013). Entre os metais que foram investigados para aumentar a acidez, o alumínio aparece em vários trabalhos com as mais variadas aplicações (SELVAM, et al., 2010; MOULI, et al., 2012; WANG, et al., 2012; LIANG, et al., 2013).

Entre as várias peneiras moleculares substituídas com metal, os materiais mesoporosos com átomos de alumínio incorporados na sua estrutura possuem grandes potenciais em reações de acidez para grandes moléculas. Portanto, muitos esforços foram dedicados à incorporação de alumínio no SBA-15 por várias estratégias de síntese para criar locais ácidos ou melhorar a estabilidade hidrotérmica, dentre as estratégias aplicadas tem-se a síntese direta e pós-síntese de SBA-15 com soluções de alumínio, etc. (SELVAM, et al, 2010; KOEKKOEK, et al, 2012; SHI et al, 2013; MAZILU *et al.*, 2017).

Além disso, um procedimento de síntese de duas etapas de montagem de precursores de aluminossilicato pré-formados com molde Pluronic P123 tem sido

amplamente investigado para transformar paredes amorfas SBA-15 em aluminossilicatos cristalinos (SELVAM, et al., 2010). De fato, as rotas de pós-síntese sempre levaram a características de textura de baixa qualidade.

Entretanto, a incorporação de alumínio no SBA-15 não é fácil. O principal problema para a obtenção do Al-SBA-15 é a síntese que ocorre em baixo pH, no qual o alumínio apresenta-se como Al^{3+} , o que faz com que a inserção do Al na peneira molecular seja dificultada, devido ao fato da fácil dissociação das ligações de Metal-O-Si devido as condições ácida da síntese, em meios fortemente ácido muitos íons metálicos encontram-se sob a forma de cátions hidratados (WU et al., 2004; GALLO et al., 2010; SELVAM; KRISHNA 2010; MAZILU *et al.*, 2017).

Assim, estudos foram desenvolvidos ao longo dos últimos anos, com o objetivo de sintetizar o SBA-15 com maior inserção de alumínio na estrutura (WU, et al., 2004; GALLO, et al., 2010; UNGUREANU, et al., 2012 ; WANG et al., 2012, QU et al., 2015) otimizando alguns parâmetros de síntese como tempo de reação modificação do pH da síntese, entre outros.

Yue et al., (1999) sintetizaram Al-SBA-15 a pH 1,5. e XIAO et al., (2004) mostraram a síntese de SBA-15 com uma grande quantidade de heteroátomo como Al e Ti por um método simples e eficaz denominado "ajuste de pH". Alguns anos depois, YU et al., (2009) sintetizaram SBA-15 hidrotermicamente estável a 200 ° C, ajustando o pH adicionando ácido acético durante a síntese. No trabalho de GALLO et al., (2010), as amostras Al-SBA-15 foram preparadas por três métodos de síntese. O primeiro método consiste em ajustar o pH após 48 h de envelhecimento, em que o pH foi ajustado para 7,5 com solução concentrada de hidróxido de amônio, sob agitação, seguido de outro período de tratamento hidrotérmico de 48 h a 373 K. O segundo e o terceiro método baseiam-se na pré-hidrólise da sílica e nos precursores de alumínio, utilizando solução aquosa de HCl a pH = 1,5. JIANG et al., 2011 utilizaram o método de ajuste do pH, no qual o pH foi ajustado para 1,65 usando amônia (28%) e envelhecido a 160°C por 48 h, depois arrefecido até a temperatura ambiente. Depois disso, o pH foi adicionalmente ajustado para 6,0 usando amônia (28%).

No entanto, ainda é necessário continuar a estudar e desenvolver novos métodos para o controle do pH de síntese para maior incorporação de alumínio na estrutura da SBA-15, devido ao fato de que algumas metodologias desenvolvidas ocasionam uma perda das propriedades texturais e estruturais do SBA-15

Visto que a inserção do Al promove acidez aos materiais do tipo SBA-15. O objetivo deste trabalho foi obter um catalisador nanoestruturado do tipo Al/SBA-15, empregando como método de síntese um procedimento de ajuste de pH com solução de HCl/KCl em uma única etapa. Método este que é simples e inovador, promovendo materiais com propriedades promissoras.

MATERIAIS E METODOS

SÍNTESE DOS CATALISADORES

Os catalisadores abordados neste trabalho possuem estrutura de mesoporos ordenados de forma hexagonal (SBA-15), assim como presença de alumínio em sua estrutura (Al/SBA-15). Ambos os catalisadores, foram sintetizados seguindo a patente desenvolvida por SANTOS et al. 2014, no qual consiste em empregar uma solução de HCl/KCl para o ajuste do pH, como inovação científica. Diferentemente das sínteses reportadas na literatura, em que o Pluronic P123(PEG-PPG-PEG) (P123) é dissolvido em água e HCl, neste método o P123 foi dissolvido nesta solução de KCl/HCl, com o pH ajustado. Para o presente trabalho, o pH do gel de síntese para ambos os catalisadores (SBA-15 e Al/SBA-15) foi ajustado para valores de 2,0 e 3,0. Deste modo, o procedimento iniciou com a adição do P123 1,77 g (Sigma-Aldrich) à 44,1 mL da solução tampão KCl/HCl, sob agitação de 1200rpm durante 2 horas a 37 °C ($\pm 2^\circ\text{C}$). Em seguida, 4,37 mL do tetraetil-ortosilicato (TEOS) (marca Aldich, 98 % de pureza), e para as amostras de Al/SBA-15 a fonte de alumínio (pseudoboemita, pureza 70%), foi adicionada ao gel de síntese e permaneceu por mais 24 horas sob agitação e aquecimento a 37 °C ($\pm 2^\circ\text{C}$). Posteriormente, o gel de síntese foi colocado em um autoclave de teflon revestido por uma estrutura de aço inoxidável e levado a estufa por 48 horas a 100°C. Por último, o material foi lavado com água destilada (200 mL, quantidade necessária para total retirada do KCl residual), depois foi lavado com solução de 2% em volume de ácido clorídrico em etanol e filtrada. Finalmente, as amostras foram calcinadas em forno horizontal mufla (EDG equipamentos, FDG 3P-S 7000), com rampa de aquecimento de 10°C/min até atingir 550°C, permanecendo por 6 horas. Os catalisadores com presença de alumínio (Al/SBA-15) foram sintetizados nas razões molares de Si/Al = 5, 25 e 75, o qual equivale à inserção de 0,28 g, 0,056 g e 0,019 gramas de pseudoboemita, respectivamente. A

composição estequiométrica estabelecida para 50 gramas do gel de síntese foi: X Al₂O₃: 1,0TEOS: 0,016P123: 0,46HCl: 127H₂O, onde o valor de X foi 0.10, 0.02 e 0.00667 para cada razão molar Si/Al. As amostras foram codificadas como Al/SBA-15 RX pH Y no qual X foi a razão 05, 25 e 75 e Y foi o pH no qual a síntese foi realizada 2,0 e 3,0.

CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES

A difração de raios-X (DRX) foi realizada em baixo ângulo (2θ) de 0,5° a 5,0° o equipamento utilizado foi um Rigaku modelo Mini- Flex II . Na técnica de FRX as amostras foram postas em um porta-amostra de polímero e realizado a varredura para quantificar o percentual de Al e Si, o modelo do equipamento foi o EDX-7000 da Shimadzu. As isotermas de adsorção/dessorção de N₂ a 77K foram realizadas no equipamento ASAP 2020 da Micromeritics, sendo as amostras previamente desgaseificadas a 300 °C por 10 horas e posteriormente submetidas à análise. O diâmetro dos poros foi determinado aplicando o método Villarroel-Bezerra-Sapg (V.B.S.) e a Brunauer-Ermmett-Teller (B.E.T.) e área de mesoporoso foi determinada a partir do método α -plot para materiais mesoporosos ordenados (α -plot MMO). O estudo das histereses realizado dentro do intervalo de pressão relativa (p/p₀) respectivo de cada amostra foi executado no equipamento da Quantachrome, moledo IQ automated gas sorption analyzer. Para determinação da microporosidade das amostras foram executadas análises de adsorção de CO₂ a alta pressão (10 atm) em um equipamento da Micromeritics ASAP 2050. A morfologia das amostras foram determinada por microscopia eletrônica de varredura (MEV) através do equipamento MIRA3 FERH da Shimadzo. As amostras foram analisadas em um espectrômetro Bruker AV-300-SB a temperatura ambiente utilizando.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

O presente estudo reporta os dados da síntese de catalisadores do tipo SBA-15 através de uma estratégia de síntese inovadora, no qual é possível inserir o átomo de alumínio em sua estrutura melhorando suas propriedades físico-químicas e de adsorção.

A Tabela 1 apresenta os dados da composição química dos catalisadores, determinados por Fluorescência de raios-X (FRX) e por RMN , sendo possível calcular a

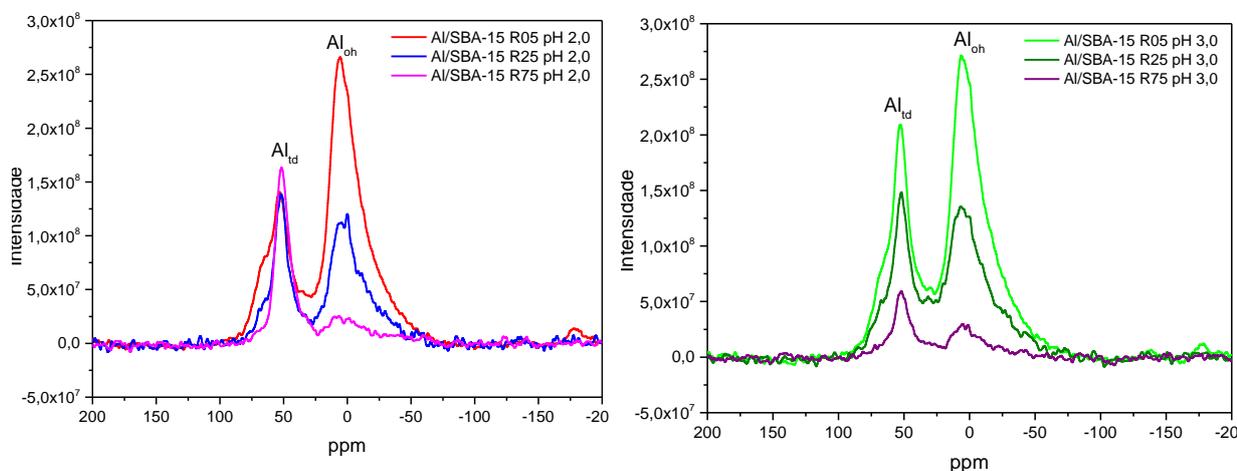
razão molar Si/Al e comparar os valores real e teórico. As medidas realizadas no FRX são medidas semiquantitativas.

Tabela 1. Percentual de Silício e Alumínio presentes nos catalisadores.

Amostras	Si (%)	Al (%)	Razão real	Peak area (%)		$d_{(100)}$ (nm)
				0 ppm	50 ppm	
SBA-15 pH 2,0	100	0	100	-	-	9,8
Al/SBA-15 R05 pH 2,0	89,1	10,9	8,13	70,01	29,99	11,0
Al/SBA-15 R25 pH 2,0	96,1	3,9	24,64	58,96	41,04	10,3
Al/SBA-15 R75 pH 2,0	96,4	3,6	27,01	75,07	24,93	10,5
SBA-15 pH 3,0	100	0	100	-	-	10,2
Al/SBA-15 R05 pH 3,0	88,3	11,7	7,55	64,43	35,57	10,8
Al/SBA-15 R25 pH 3,0	96,0	4,0	24,25	59,43	40,57	11,0
Al/SBA-15 R75 pH 3,0	96,6	3,4	27,99	87,36	12,64	11,0

Na tabela 1 observa-se que houve um aumento no percentual do Al na estrutura do SBA-15 a medida em que se diminui a razão Si/Al, o que já era de se esperar visto que uma maior quantidade de Al estava presente no gel de síntese. Para ambos os pHs de síntese, a razão molar Si/Al igual a 5 apresentou percentuais de alumínio elevados, semelhantes entre si e valores de R. Si/Al aproximados ao valor teórico. Este fato pode ser explicado devido a uma maior quantidade de Al disponível no gel de síntese para ocupar posições que outrora seriam ocupadas por átomos de silício. A síntese do Al/SBA-15 R25, em diferentes pHs de síntese, demonstrou valores equivalentes à razão molar Si/Al teórica. Entretanto, os catalisadores com R. Si/Al igual a 75 mostraram valores reais diferentes aos valores teóricos, apesar da quantidade de alumínio estar semelhante entre ambos os pHs. Tal fato pode ser melhor explicado por estudos mais detalhados sobre a forma como o alumínio foi inserido na estrutura e o entorno destes átomos. Para isto uma avaliação por RMN de ^{27}Al foi executada. A Figura 1 ilustra os espectros de RMN ^{27}Al para todos os catalisadores com inserção de alumínio, tornando-se possível avaliar bem a coordenação e ligação dos átomos de Alumínio no material mesoporoso.

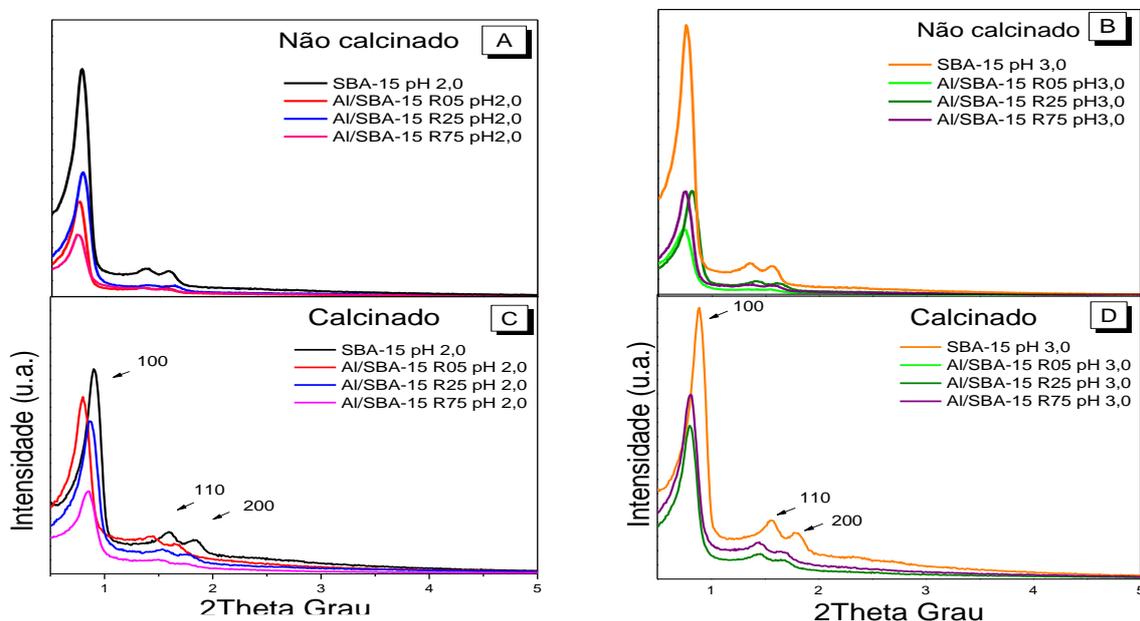
Figura 1. Gráfico de RMN de ^{27}Al para os materiais obtidos em diferentes condições de pH e razões Si/Al.



Nos espectros de RMN observam-se dois picos, onde um deles próximo a 50 ppm está relacionado ao átomo de alumínio coordenado de forma tetraédrica (CARROT *et al.*, 2011; KOEKKOEK *et al.*, 2012). A coordenação tetraédrica implica dizer que o átomo de alumínio se encontra ordenado na rede da sílica, mostrando assim que a inserção do Al durante a síntese com controle de pH foi eficiente tanto para o pH 3,0 como para o pH 2,0. O átomo de alumínio coordenado de forma tetraédrica exige um cátion de compensação de carga, que neste caso, provavelmente é um próton H^+ que é liberado do HCl presente na solução do ajuste de pH. No espectro de RMN, o outro pico próximo a 0 ppm pode ser classificado como o átomo de alumínio com coordenação octaédrica, ou seja, localizado fora da rede da sílica (CARROT *et al.*, 2011; KOEKKOEK *et al.*, 2012). Tal fato pode estar relacionado com a deposição de óxido de alumínio na superfície da sílica. É possível notar nos espectros de RMN, a presença de picos mais intensos para os materiais sintetizados com uma menor razão molar Si/Al, tanto para o Al coordenado de forma tetraédrico como octaédrico. Tal fato está relacionado com a quantidade de Al inserido durante a síntese, o qual corrobora com os dados de FRX e melhor representa a quantidade de alumínio inserido na síntese do catalisador Al/SBA-15 R75. Deste modo, o método empregado para a inserção de Al durante a síntese mostrou-se promissor para a inserção de heteroátomos na estrutura da sílica em elevadas quantidades, comprovados pelos resultados de FRX e RMN de ^{27}Al , o que demonstra que métodos simples e baratos podem ser aplicados para inserção efetiva do alumínio na estrutura do SBA-15, o que pode aumentar de forma significativa as possibilidades de aplicação deste material.

Outro ponto importante observado consiste no pH da síntese, pois o mesmo está influenciando diretamente na forma de inserção do átomo de Al na estrutura da sílica. A Tabela 1 apresenta o percentual relativo para as coordenações de alumínio tetraédrico e octaédrico, calculados a partir dos espectros de RMN ^{27}Al . Para a série de catalisadores sintetizados em pH 2,0, observa-se nitidamente que por menor que seja a quantidade de alumínio inserido na síntese ocorre um direcionamento para a coordenação tetraédrica (Al_{td}) atingindo um máximo de saturação. Tal fato pode ser explicado devido à presença de uma maior quantidade de cátions de compensação de carga provenientes da solução usada no gel de síntese. Assim como, à medida que se insere uma maior quantidade de alumínio, o mesmo se direciona para a coordenação octaédrica (Al_{oh}). Já para a série de catalisadores sintetizados em pH 3,0, o comportamento do tipo de coordenação do átomo de alumínio frente à quantidade inserida é diferente. À medida que aumenta a quantidade de Al inserido na síntese, aumenta a proporção de coordenação do alumínio tetraédrico. Assim como, ao aumentar a quantidade de Al, o percentual relativo para a coordenação do alumínio octaédrico (Al_{oh}) aumenta de forma proporcional. Diante do exposto, o método de síntese em pH 2,0 indica maior eficiência para a inserção de heteroátomos, neste caso o átomo de alumínio, dentro da estrutura ordenada da sílica, o que provavelmente é um importante aspecto para melhorar as propriedades catalíticas do material.

A Figura 2. Apresenta os picos de difração de Raio-X para os materiais não calcinados e calcinados.



Estes DRX, comprovam que o método de síntese utilizado foi eficiente não só para a síntese dos materiais mesoporosos puros, mas também para a inserção de Al na síntese. Nela é possível observar três picos cujos índices de Miller (100), (110) e (200) são referentes ao SBA-15, todos exibem elevado ordenamento mesoscópico e são característicos de materiais do tipo SBA-15, demonstrando que o material está organizado na forma hexagonal do tipo $P6mm$ segundo Zhao *et al.*, 1998. Como pode ser visto após a calcinação para retirada do material orgânico os materiais mantiveram sua estrutura formada, contudo, tem-se um leve deslocamento para esquerda o que pode ter sido provocado por uma leve diminuição no tamanho dos poros após a calcinação (LÓPEZ-OJEDA *et al.*, 2015). A diferença de pH está proporcionando materiais com diferentes intensidades. Isto pode ser explicado pela diferença de pH do meio, já que este interfere diretamente na velocidade e processo de solvatação micelar e isso consequentemente influencia na organização estrutural do material. Resultados semelhantes em relação a esta influência do pH na formação destes materiais foram também encontrados por Li et al 2009.

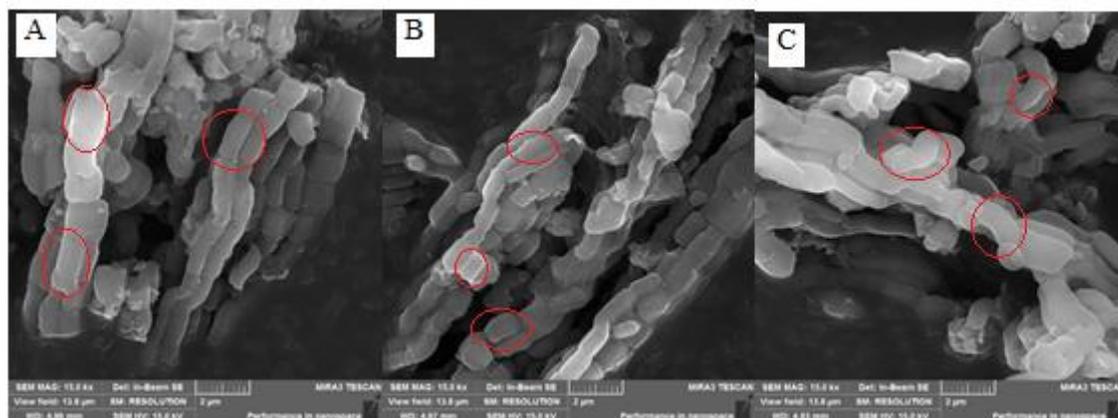
Nos padrões de DRX para as amostras calcinadas (Fig. 2 C e D) é possível ver que a presença do Al diminuiu a intensidade dos picos de reflexão, o que indica

modificação estrutural do material. Neste caso a modificação estrutural repercute em uma diminuição no ordenamento hexagonal do tipo $P6mm$. A presença do Al na estrutura do SBA-15, além da diminuição da intensidade dos picos de reflexão, causa um deslocamento dos picos para valores de 2θ menores. Tal deslocamento se correlaciona com os valores de distância interplanar ($d_{(100)}$) calculados para o pico de reflexão com índice de Miller (100), expressos na Tabela 1.

Estes valores da distância interplanar não apresentam diferença significativa quando comparados os procedimentos em distintos pHs. Porém, ao comparar os materiais obtidos com a inserção de Al com os materiais SBA-15, observa-se um aumento na distância interplanar independente do pH empregado na síntese. Tal comportamento é um indicativo de que o Al inserido na rede promove valores maiores para a distância interplanar devido ao comprimento das ligações Si-O-Al serem mais longas que as ligações Si-O-Si (ÁLVAREZ *et al.*, 2016). Na série de materiais sintetizados em pH 2,0, a pequena diminuição do valor $d_{(100)}$ entre as razões Si/Al de 5 até 75, possivelmente se correlaciona com o aumento da quantidade de alumínio coordenado de forma octaédrica, visto que, o alumínio coordenado de forma tetraédrica se mantém constante para este pH. Por outro lado, na síntese em pH 3,0 os valores de $d_{(100)}$ se mantêm inalterados, pois o aumento da inserção de alumínio é proporcional tanto para forma octaédrica quanto tetraédrica.

Para identificar a morfologia dos catalisadores sintetizados através do método aplicado e inserção do átomo de alumínio, micrografias de varredura foram obtidas. A Figura 3 exibe as micrografias dos materiais SBA-15 pH 2,0, SBA-15 pH 3,0 e Al/SBA-15 R05 pH 2,0, de forma representativa para todas as amostras. As micrografias revelam materiais com morfologia de partículas em forma de hastes bem organizadas, unidas entre si, semelhante a um colar de contas. Tal morfologia é característica da estrutura do tipo SBA-15, de acordo com a literatura (FERNANDES *et al.*, 2016; BENAMOR *et al.*, 2012). Tal fato corrobora com os padrões de DRX, e certifica que o método de síntese empregado e a inserção de alumínio não modificaram a morfologia típica destes materiais. Ao empregar o software *ImageJ* foi possível obter valores do comprimento das hastes, baseado na média aritmética de 20 partículas aleatórias. Os valores para os materiais SBA-15 pH 2,0, SBA-15 pH 3,0 e Al/SBA-15 R05 pH 2,0 foram de 1.4, 1.3 e 1.1 μm , respectivamente. Logo, observa-se que os comprimentos das hastes dos materiais são semelhantes

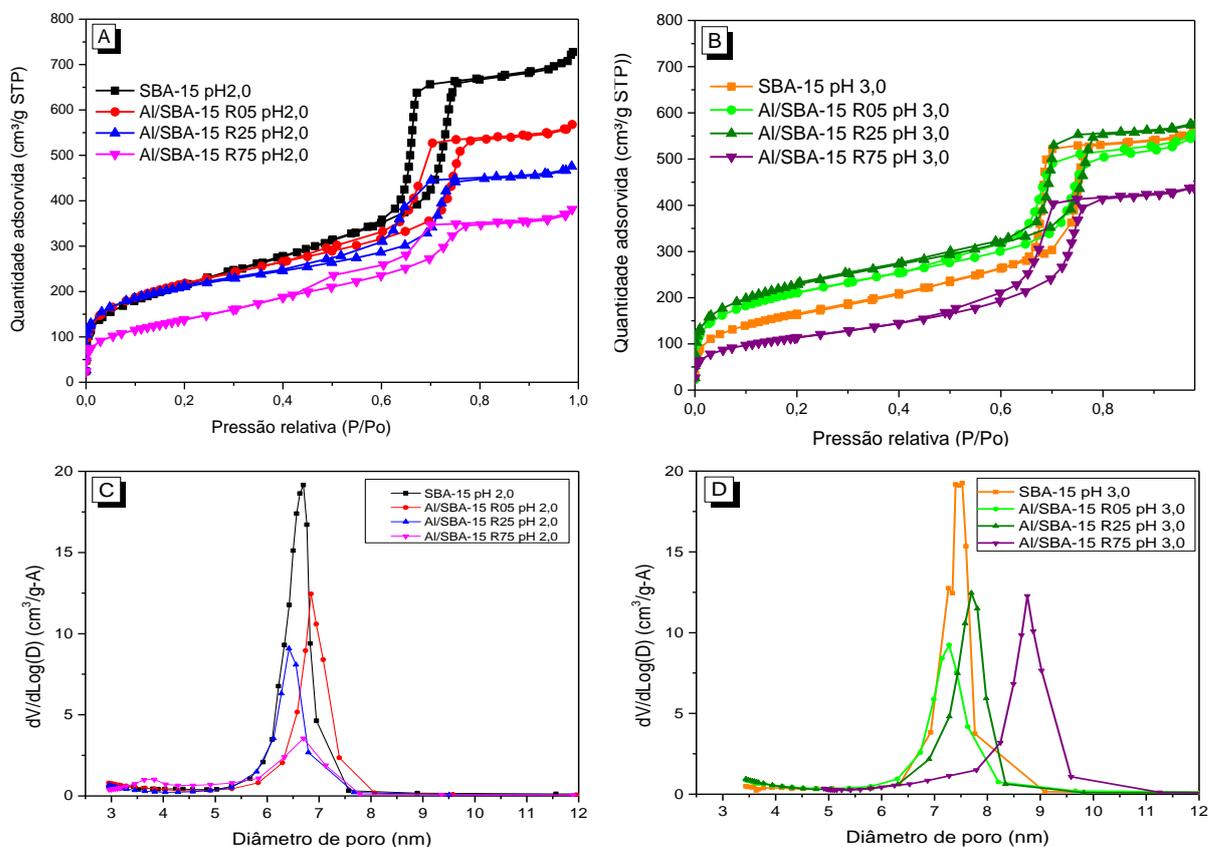
Figura 3. MEV micrographs of different samples: (A) SBA-15 pH 2,0; (B) SBA-15 pH 3,0; (C) Al/SBA-15 R05 pH 2,0.



Para compreender melhor como a inserção do átomo de alumínio influencia nas propriedades texturais dos catalisadores, análises de adsorção e dessorção de N_2 a 77 K foram executadas. A Figura 4 exhibe as isotermas de adsorção/dessorção de N_2 e a distribuição de poros usando o método VBS, para todos os materiais obtidos. Todas as isotermas (Fig. 4A e B) foram classificadas como tipo IV(a), características para materiais mesoporosos com condensação capilar entre 0,6 e 0,8 p/p₀ e com um platô final (THOMES *et al.*, 2015). Neste caso, a condensação capilar é acompanhada por um ciclo de histerese do tipo H1 para os materiais SBA-15. Para os catalisadores com inserção de Al, o perfil do ciclo de histerese muda um pouco, principalmente, para os materiais sintetizados em pH 2,0, bem como as inclinações das isotermas de adsorção. As histereses passam a ter também, características de histereses do tipo H5. Tal mudança pode estar relacionado com a presença do Al na estrutura e nas superfícies externa e interna, associado a estruturas que possuem poros abertos e outros parcialmente fechado (THOMMES *et al.*, 2015). Esses resultados corroboram com os encontrados na medida de RMN de ^{27}Al , sendo encontrado uma maior quantidade de alumínio extra rede, mostrando que parte deles obstruem parcialmente os poros do material. Alguns materiais exibem ciclos de histereses bastante verticais e linhas de adsorção/dessorção bem paralelas, o qual é característico de materiais com sistemas de poros uniformes e bem

organizados, corroborando com os padrões de DRX. Ao analisar a verticalidade das curvas de adsorção/dessorção é possível afirmar que os materiais SBA-15 e Al/SBA-15 R05 (ambos pHs 2,0 e 3,0) obtiveram loops de histereses bem estreitos e com elevadas inclinações de suas curvas na faixa 0,6 a 0,8 p/p0. Tal fato indica que os materiais Al/SBA-15 R05 (ambos pHs 2,0 e 3,0) apresentaram elevada organização do sistema poros, mesmo com uma maior quantidade de Al presente na estrutura, corroborando assim mais uma vez com os padrões de DRX e reafirmando a eficiência do método de síntese aplicado. Contudo, a presença do Al em quantidades menores provocou uma diminuição na uniformidade do sistema poroso, o que provocou uma mudança no perfil das histereses. Percebe-se que a medida que se diminui a quantidade de Al no SBA-15 (da razão 5, 25 e 75) o perfil das histereses mudam, fazendo com que esses materiais diminuam sua uniformidade de poros, esse comportamento é mais acentuado nos materiais sintetizados no pH 2,0. Em menores quantidades de alumínio tem-se ciclos de histereses menos verticais o que indica uma maior faixa de distribuição de poros o mesmo pode ter sido provocado devido a pequena quantidade de Al em maiores razões (UNGUREANU *et al.*, 2012).

Figura 4. (A) e (B) Isotermas de adsorção/dessorção de N₂ a 77 K para as amostras. (C) e (D) Distribuição do diâmetro de poro usando o método VBS.



A partir das isotermas de adsorção/dessorção e padrões de DRX foi possível calcular os valores das propriedades texturais aplicando vários métodos. A Tabela 2 apresenta os valores de área específica (S_{BET}), volume total de poros (V_{TP}), volume de mesoporos (V_{MP}) diâmetro médio de poros (W_p), espessura da parede (e) e parâmetro de rede (a_0). Inicialmente, ao avaliar os materiais SBA-15 sintetizados em ambos os pHs (2,0 e 3,0) pode-se observar um comportamento distinto entre os mesmos. A área de superfície BET, volume de poro total e volume de mesoporos do SBA-15 pH 3,0 são menores quando comparados com SBA-15 pH 2,0 (596 vs. 792 m².g⁻¹, 0,87 vs. 1,10 cm³.g⁻¹ and 0,75 vs. 0,95 cm³.g⁻¹, respectivamente), enquanto que o diâmetro médio dos poros é maior (7,5 vs.6,7 nm). Este comportamento pode ser explicado pelo mecanismo de formação tipo N₀X⁺I⁻ (HOFFMANN *et al.*, 2006), onde ocorre a protonação das cadeias PEO, associadas com a superfície catiônica da sílica, mediada pelos contra-íons cloreto carregados negativamente. Ao aumentar o pH do meio de 2,0 para 3,0, as

interações eletrostáticas diminuem, desfavorecendo o mecanismo de formação para o ordenamento mesoscópico hexagonal. Entretanto, o aumento do diâmetro do poro é consistente com a influência que tem o pH do meio no mecanismo de formação do SBA-15. Isto ocorre pois em meios mais ácidos, as micelas do copolímero são fortemente solvatadas, pois a intensiva protonação das cadeias de PEO reforçam a unidade hidrofílica do óxido de etileno. Já em valores mais elevados de pH ocorre induções favoráveis de conformações não polares nos blocos PEO devido à desprotonação. Com isto, as unidades de óxido de etileno interiores adjacentes aos segmentos PPO se tornam parte do núcleo hidrofóbico sob a acidez moderada, levando a tamanhos de mesoporos maiores (Li et al, 2009).

Ao avaliar a inserção do átomo de alumínio, ou seja, a obtenção dos materiais Al/SBA-15 em valores de pH 2,0 e 3,0 no gel de síntese, comportamentos e efeitos diferentes foram identificados para estes materiais. Em pH 2,0, o material com o maior percentual de alumínio inserido (Al/SBA-15 R05) demonstra valores praticamente semelhantes para área específica (789 vs. 792 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) e diâmetro médio de poros (6,8 vs. 6,7 nm), valores inferiores de volume total dos poros (0,87 vs. 1,10 $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$) e volume dos mesoporos (0,75 vs. 0,95 $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$), e valores superiores para parâmetro de rede (12,8 vs. 11,4 nm) e espessura da parede (6,0 vs. 4,7 nm), quando comparado ao SBA-15, respectivamente. Enquanto que o material obtido em pH 3,0 (Al/SBA-15 R05) apresenta valores semelhantes para o volume total de poros (0,87 vs. 0,86 $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$) e diâmetro médio dos poros (7,3 vs. 7,5 nm), valor inferior para o volume dos mesoporos (0,65 vs. 0,75 $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$) e valores superiores para área específica (762 vs. 596 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$), parâmetro de rede (12,4 vs. 11,5 nm) e espessura da parede (5,1 vs. 4,0 nm), quando comparado ao SBA-15, respectivamente. Para ambos os pHs, o alumínio inserido está interferindo no processo condensação dos grupos silanóis para formação dos grupos siloxanos (Si-O-Si), uma vez que parte dos átomos de silício estão sendo substituídos pelo Al, formando ligações de Si-O-Al, o que aumenta o parâmetro de rede e espessura da parede, corroborando com as medidas de DRX. Já comparando os materiais obtidos na menor razão Si/Al observa-se para o Al/SBA-15 R05 pH2,0, que o forte pH ácido promoveu menor diâmetro de poro e maior espessura da parede, quando comparado com o material Al/SBA-15 R05 pH3,0. Fato que ocorre devido na influência do pH na formação destes materiais, como já discutido anteriormente. Em ambos os casos, a condensação da superfície inorgânica promoveu a inserção do átomo de alumínio em coordenações tetraédrica (Al_{td}) e octaédrica (Al_{oh}), conforme análises de RMN ^{27}Al .

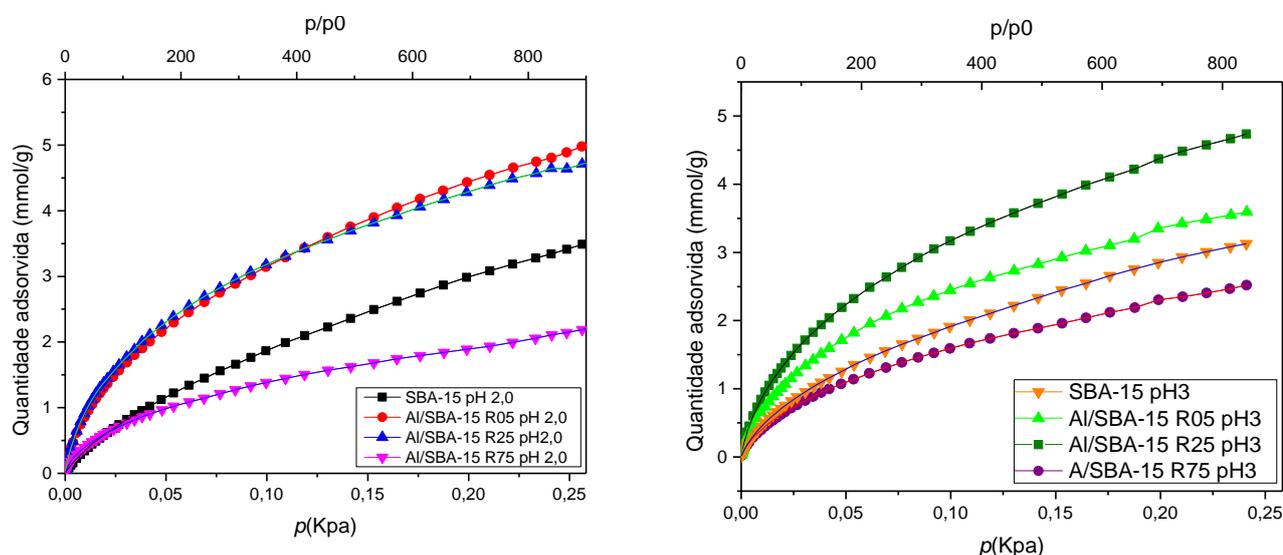
Analisando a série de catalisadores obtidos em pH 2,0, nota-se que os materiais com maior teor de alumínio apresentaram maior organização mesoscópica hexagonal. A maior quantidade de Al inserido na síntese provavelmente gera maior formação de íons aluminatos, e essas espécies podem sofrer uma condensação adicional com os grupos silanóis das mesoestruturas pré formadas, levando a formação de ligações de Si-O-Al e melhor organização mesoscópica hexagonal. Resultados semelhantes foram obtidos por Ungureabnu et al. 2012. O mesmo efeito é observado para os materiais sintetizados no pH de síntese 3,0, porém de modo menos acentuado.

Amostras	S_{BET} (m²/g)	V_{TP} (cm³/g)	V_{MP} (cm³/g)	a₀ (nm)	W_p (nm)	E (nm)
SBA-15 pH 2,0	792	1,10	0,95	11,4	6,7	4,7
Al/SBA-15 R05 pH2,0	789	0,87	0,75	12,8	6,8	6,0
Al/SBA-15 R25 pH2,0	761	0,73	0,58	11,7	6,4	5,3
Al/SBA-15 R75 pH2,0	516	0,58	0,50	12,1	6,7	5,4
SBA-15 pH 3,0	596	0,87	0,75	11,5	7,5	4,0
Al/SBA-15 R05 pH3,0	762	0,86	0,65	12,4	7,3	5,1
Al/SBA-15 R25 pH3,0	824	0,90	0,75	12,7	7,7	5,0
Al/SBA-15 R75 pH3,0	413	0,68	0,58	12,7	8,9	3,8

Tabela 2. Propriedades texturais dos catalisadores sintetizados em diferentes razões de Al.

Nas Figuras 4C e D, as curvas de distribuição de poros mostram valores superiores de diâmetro médio dos poros para os materiais sintetizados em pH 3,0, quando comparado com seus respectivos materiais em pH 2,0. Fato este já explicado anteriormente. Assim como, para ambos os pHs de síntese, o volume mesoporoso (V_{MP}) aumenta com a maior inserção de alumínio, revelando que a quantidade de alumínio com coordenação octaédrica (Al_{oh}) não está bloqueando o interior ou entrada dos poros. Tal revelação contribui fortemente para certificar que o método de síntese com a solução HCl/KCl, em pH 2,0 e 3,0, promove elevada distribuição dos átomos de alumínio, seja em coordenação tetraédrica (Al_{td}) ou coordenação octaédrica (Al_{oh}).

Figura 5. Adsorção de CO₂ para estudo dos microporos dos catalisadores puros e sintetizados com Al.



Sabe-se que a análise de adsorção/dessorção de N₂ a 77K (-196°C) tem uma taxa de difusão lenta devido à baixa pressão, o que prejudica a análise precisa de microporosidade. Deste modo, experimentos de adsorção de CO₂ a 0°C, o qual possuem maior taxa de difusão, foram executados para avaliar precisamente os microporos presentes nos materiais. A Figura 5 apresenta as isothermas de adsorção de CO₂ para todos os materiais obtidos em ambos os pH 2,0 e 3,0. Assim como, a Tabela 3 exhibe os valores calculados das isothermas de CO₂, tais como quantidade adsorvida e diâmetro médio de microporos, calculado de acordo com o método Dubinin-Radushkevich (DR) e Havarth-Kawazoe (HK). Perante as isothermas de CO₂ e valores da Tabela 3, os materiais que obtiveram menor quantidade de adsorção foram os que apresentaram menor quantidade de alumínio inserida, amostras Al/SBA-15R75. Já os materiais obtidos com razões molares Si/Al 25 e 05 mostraram quantidades adsorvidas de CO₂ superiores, quando comparados aos seus respectivos materiais SBA-15, para ambos os pHs. Tal fato pode ser explicado pelo menor ordenamento mesoscópico hexagonal, como citado nos resultados de adsorção e dessorção de N₂.

Na Tabela 3 os valores de diâmetro médio de microporos para todas as amostras apresentaram diferença pouco significativa, exceto para os materiais com razão Si/Al 75 em ambos os pHs. Esses resultados corroboram com os encontrados nas demais medidas, de que o pH do meio influencia no mecanismos de formação, gerando assim materiais

com diferentes propriedades dependendo do pH usado, e que a quantidade e coordenação do Al inserido também interfere nestas propriedades, uma vez que o processo de condensação do meio é modificado.

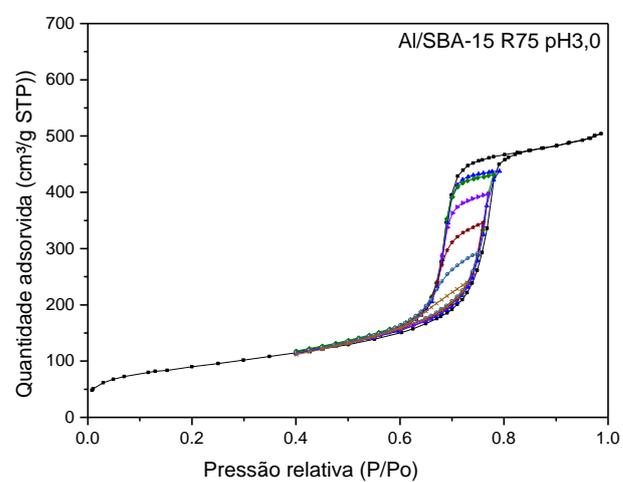
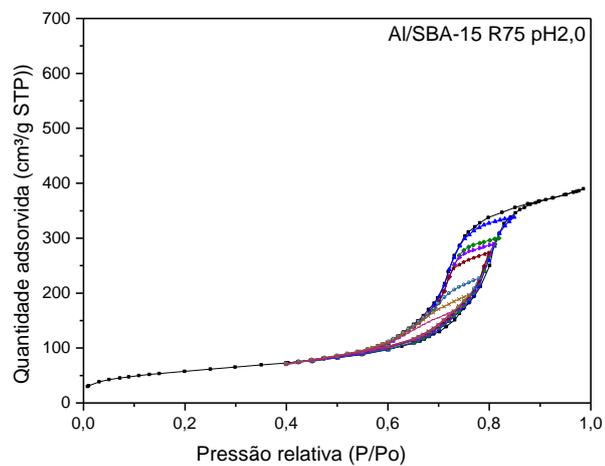
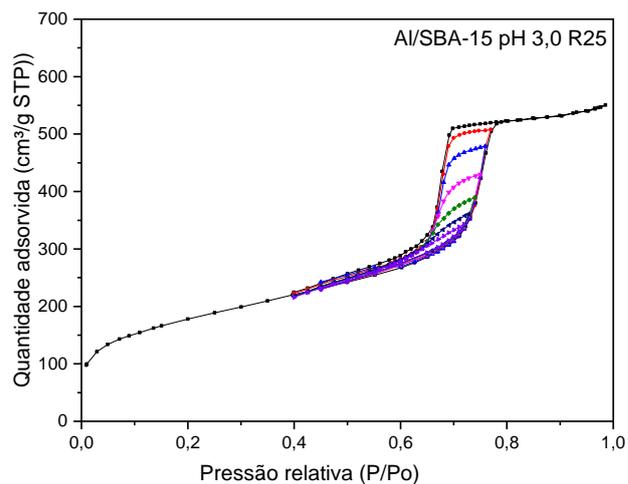
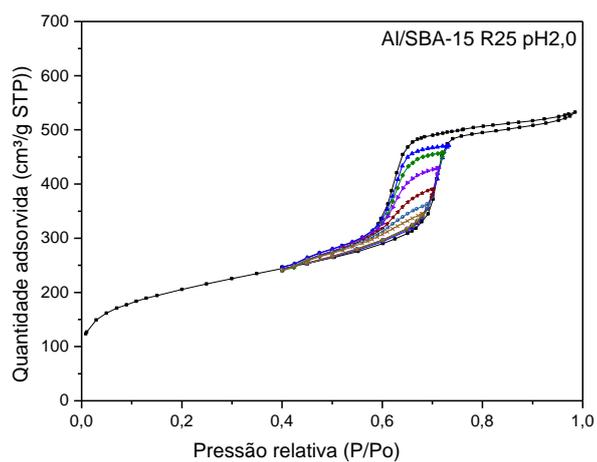
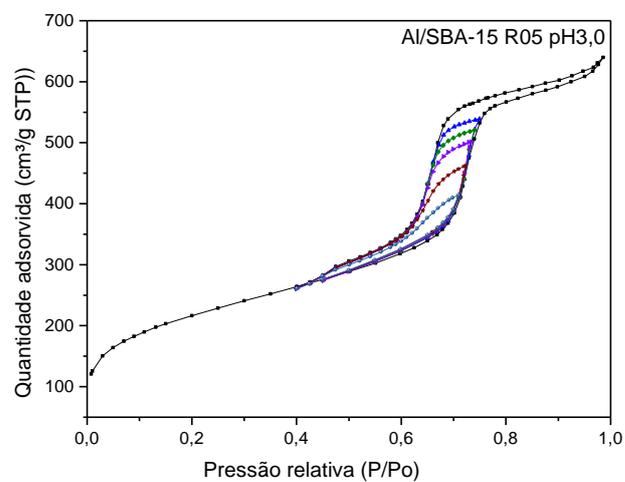
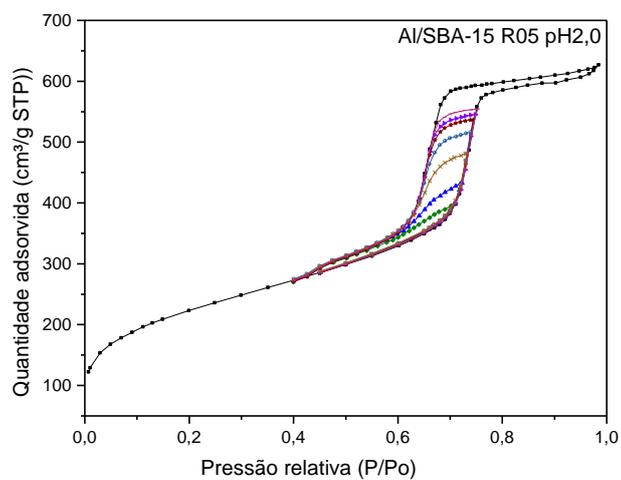
Diante da avaliação da microporosidade dos materiais obtidos pode-se comprovar que o método de síntese com ajuste de pH por solução HCl/KCl não afetou a existência de microporosidade, demonstrando ser um método eficiente.

Amostras	Quantidade adsorvida (cm³ STP/g)	Wp (nm)
SBA-15 pH 2,0	0,11	0,79
Al/ SBA-15 pH 2,0 R05	0,18	0,66
Al/ SBA-15 pH 2,0 R25	0,19	0,66
Al/ SBA-15 pH 2,0 R75	0,08	0,52
SBA-15 pH 3,0	0,11	0,66
Al/ SBA-15 pH 3,0 R05	0,13	0,75
Al/ SBA-15 pH 3,0 R25	0,19	0,72
Al/ SBA-15 pH 3,0 R75	0,09	0,50

Tabela 3. Propriedades microporosas dos SBA-15 puro e com Al em diferentes razões.

Os materiais porosos apresentam formas de poros diferentes, essas formas podem ser compreendidas por algumas análises, sendo uma destas a adsorção/dessorção de gases em sua superfície interna e externa. A análise de ciclado de N₂ foi realizada para melhor compreender a forma e as interconexões de seus poros.

As curvas dos ciclados indicam que na dessorção os poros dependem do esvaziamento dos poros vizinhos. Os ciclos de histereses apresentados pelos materiais sintetizados no pH 2,0 e 3,0 não apresentaram diferenças significativas, contudo, as diferentes razões de Al usadas na síntese proporcionaram diferentes ciclos de histereses. Tendo apresentado diferenças mais significativas os materiais sintetizados na razão de 75, corroborando assim com os resultados de adsorção/dessorção de N₂ e DRX.

Figura 6. Análise de ciclado de N₂ para estudo interconexões e formato dos poros.

CONCLUSÕES

O método de síntese com ajuste de pH, usando como solução de ajuste KCl/HCl apresentou resultados satisfatórios, pois a partir deste foi possível obter materiais contendo quantidades elevadas de Al na rede do SBA-15 e extra rede. A diferença no pH apresentou comportamentos diferentes para inserção do Al, tendo apresentado uma saturação de Al_{td} durante a síntese no pH 2,0 e apenas mudanças progressivas com o aumento de Al_{oh} à medida que diminuía a razão Si/Al. Já no pH 3,0 a inserção de Al foi progressiva à medida que se aumentava a quantidade de Al na síntese, para ambas as coordenações. Outro comportamento observado para a diferença de pH é que este interfere no mecanismo de formação dos catalisadores. Logo, os materiais aqui sintetizados apresentaram duas formas de coordenação, o que proporciona aos catalisadores de Al/SBA-15 nas diferentes razões uma maior faixa de aplicação, podendo ser escolhido o pH de síntese que proporcione mais Al na coordenação desejada.

REFERÊNCIAS

- ÁLVAREZ, M.g. *et al.* Synthesis of tungsten carbide on Al-SBA-15 mesoporous materials by carburization. **Microporous And Mesoporous Materials**, [s.l.], v. 219, p.19-28, jan. 2016. Elsevier BV. Choi; yang 2003
- CARROT, P. J. M. *et al.*, Direct synthesis without addition of acid of Al-SBA-15 with controllable porosity and high hydrothermal stability. **Microporous and Mesoporous Materials**. p.526-534. 2011.
- COTEA, V. *et al.*, Mesoporous silica SBA-15, a new adsorbent for bioactive polyphenols from red wine. **Analytica Chimica Acta**, v. 732, p. 180 – 185, 2012.
- FERNANDES, F. R. D. *et al.*, Síntese e caracterização do Material Mesoporoso SBA-15 Obtido com Diferentes Condições de Síntese. **Revista Virtual de Química**. Vol. 8. p. 1855-1864. 2016
- GALLO, J. M. R.; BISIO, C.; GATTI, G.; MARCHESE, L.; PASTORE, H. O., Physicochemical characterization and surface acid properties of mesoporous [Al]-SBA-15 obtained by direct synthesis. **Langmuir**, v. 26, n. 8, p. 5791 – 5800, 2010.
- GAO, Daowei *et al.* Synthesis of NiMo catalysts supported on mesoporous Al-SBA-15 with different morphologies and their catalytic performance of DBT HDS. **Applied Catalysis B: Environmental**, [s.l.], v. 165, p.269-284, abr. 2015. Elsevier BV.
- HOFFMANN, Frank *et al.* Silica-based mesoporous organic-inorganic hybrid materials. *Angewandte Chemie (International ed. in English)*, v. 45, n. 20, p. 3216-51, 12 maio. 2006.
- JIANG, T. *et al.* Fluoride ions assistant synthesis of extremely hydrothermal stable Al-SBA-15 with controllable Al content. **Microporous and Mesoporous Materials**. p.341-346. 2011.
- KOEKKOEK, A. J. J.; VAN VEEN, J. A. R.; GERTISEN, P. B.; GILTAY, P.; MAGUSIN, P. C. M. M.; HENSEN, E. J. M., Brønsted acidity of Al/SBA-15. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 151, p. 34 – 43, 2012.
- LI, J. *et al.* Expanding mesoporosity of triblock-copolymer-templated silica under weak synthesis acidity. *Journal of colloid and interface science*, v. 339, n. 1, p. 160-7, 1 nov. 2009.
- LIANG, C *et al.* Synthesis and characterization of the acidic properties and pore texture of Al-SBA-15 supports for the canola oil transesterification. **Chemical Engineering Journal**, v. 223, p. 785–794, 2013.
- LÓPEZ-OJEDA, Reyna. SBA-15 materials: calcination temperature influence on textural properties and total silanol ratio. **Springer**. p. 659-669. 2015. DOI 10.1007/s10450-015-9716-2

LUZ, G. E.; SANTOS, A. G. D.; MELO, A. C. R.; OLIVEIRA, R. M.; ARAUJO, A. S.; FERNANDES, V. J., 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.

MA, J.; QIANG, L. S.; WANG, J. F.; TANG, X. B.; TANG, D. Y., Effect of different synthesis methods on the structural and catalytic performance of SBA-15 modified by aluminum. **Journal of Porous Materials**, v. 18, n. 5, p. 607 – 614, 2011.

MAZILU, Irina et al. Synthesis of highly dispersed iron species within mesoporous (Al-)SBA-15 silica as efficient heterogeneous Fenton-type catalysts. **Microporous And Mesoporous Materials**, [s.l.], v. 241, p.326-337, mar. 2017. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.micromeso.2016.12.024>.

MOULI, K. C., CHOUDHARY, O., SONI, K., & DALAI, A. K. (2012). Improvement of cetane number of LGO by ring opening of naphthenes on Pt/Al-SBA-15 catalysts. *Catalysis Today*, 198(1), 69–76.

OCHOA-HERNÁNDEZ, C.; YANG, Y.; PIZARRO, P.; DE LA PEÑA O'SHEA, V. A.; CORONADO, J. M.; SERRANO, D. P., Hydrocarbons production through hydrotreating of methyl esters over Ni and Co supported on SBA-15 and Al-SBA-15. **Catalysis Today**, v. 210, p. 81–88, 2013.

QIANG, Lu et al. Analytical pyrolysis–gas chromatography/mass spectrometry (Py–GC/MS) of sawdust with Al/SBA-15 catalysts. **Journal Of Analytical And Applied Pyrolysis**, [s.l.], v. 84, n. 2, p.131-138, mar. 2009. Elsevier BV.

QU, Z.; ZHANG, X.; YU, F.; LIU, X.; FU, Q., Role of the Al chemical environment in the formation of silver species and its CO oxidation activity. **Journal of Catalysis**, v. 321, p. 113–122. 2015.

Santos, A. G. D. Processo de obtenção de niobosilicatos (NBS-15) nanoporosos com ajuste de pH via solução tampão. **Brasil Patente** BR1020140289640. 2014.

SELVAM, P.; KRISHNA, N. V., Architecting mesoporous AlSBA-15: An overview on the synthetic strategy. **Journal of the Indian Institute of Science**, v. 90, p. 271–285, 2010.

SHI, L.; XU, Y.; ZHANG, N.; LIN, S.; LI, X.; GUO, P.; LI, X., Direct synthesis of Al-SBA-15 containing aluminosilicate species plugs in an acid-free medium and structural adjustment by hydrothermal post-treatment. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 203, p. 281–290, 2013.

Tang, T.; Zhao, Y.; Xu, Y.; Wu, D.; Xu, J.; Deng, F. Functionalized SBA-15 materials for bilirubin adsorption. **Applied Surface Science**, v. 257, n. 14, p. 6004 – 6009, 2011.

THOMMES, Matthias *et al.* Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). **Pure Appl. Chem.** 2015.

UNGUREANU, A. *et al.* Effect of aluminium incorporation by the “pH-adjusting” method on the structural, acidic and catalytic properties of mesoporous SBA-15. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 163, p. 51–64, 2012.

WANG, C.; SHANG, F.; YU, X.; GUAN, J.; KAN, Q., Synthesis of bifunctional catalysts Al-SBA-15-NH₂ with high aluminum content and the catalytic application for different one-pot reactions. **Applied Surface Science**, v. 258, n.18, p. 6846–6852, 2012.

WU, S.; HAN, Y.; ZOU, Y. C.; SONG, J. W.; ZHAO, L.; DI, Y.; XIAO, F. S., Synthesis of Heteroatom Substituted SBA-15 by the “pH-Adjusting” Method. **Chemistry of Materials**, v. 16 n.3, p. 486 – 492, 2004.

YUE, Yinghong *et al.* Direct synthesis of AlSBA mesoporous molecular sieves: characterization and catalytic activities. **Chemical Communications**, [s.l.], n. 19, p.1967-1968, 1999. Royal Society of Chemistry (RSC).

ZHAO, D *et al.* Triblock Copolymer Syntheses of Mesoporous Silica with Periodic 50 to 300 Angstrom Pores. **Science**, v. 279, n. 5350, p. 548-552, 1998 a.

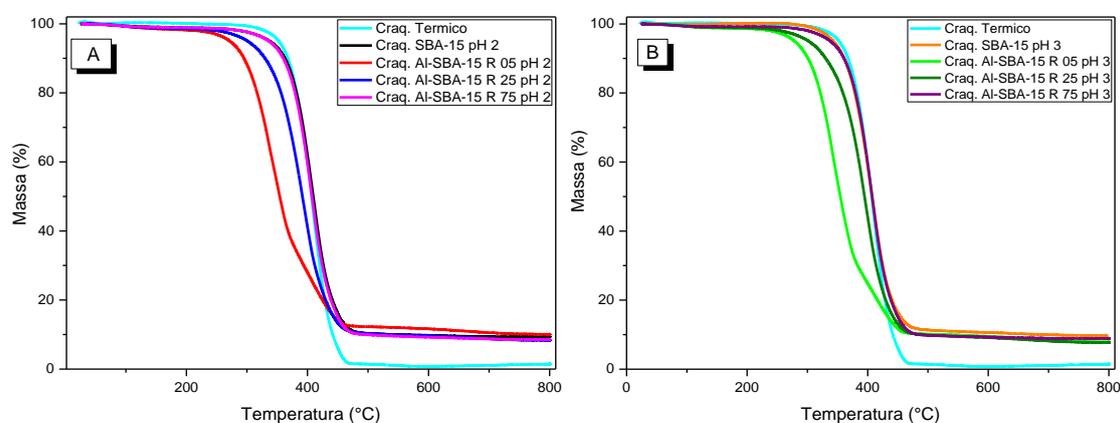
ZHAO, D. *et al.* Nonionic Triblock and Star Diblock Copolymer and Oligomeric Surfactant Syntheses of Highly Ordered, Hydrothermally Stable, Mesoporous Silica Structures. **Journal of the American Chemical Society**, v. 120, n. 24, p. 6024-6036, 1998 b.

CAPÍTULO 5 – CRAQUEAMENTO TÉRMICO E TERMOCATALÍTICO

6.RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo será apresentado os resultados realizados com os catalisadores obtidos, será feito um avaliação sobre a influência do Al no craqueamento termocatalítico do óleo de girassol bem como uma comparação com SBA-15 puro. A Figura 1 A e B mostram os comportamentos das curvas termogravimétricas do craqueamento térmico e dos termocatalítico e a tabela 1 exibe os dados de perda de massa, faixa de temperaturas e massa residual obtidos dos resultados.

Figura 1A e B: Curvas termogravimétricas do craqueamento térmico e termocatalítico para o SBA-15 e Al-SBA-15 em diferentes pHs e razões Si/Al.



Como pode ser visto pela análise térmica do óleo de girassol, este apresenta apenas uma perda de massa que se encontra entre a faixa de 279-479 °C, esta única perda de massa (com pico máximo em 406°C) está relacionada com a decomposição e volatilização da mistura de ácidos graxos saturados e insaturados presentes na composição do óleo de girassol (MELO et al., 2011).

Ao observar as curvas do craqueamento termocatalítico do óleo de girassol com o SBA-15 pH 2,0 e 3,0 pode-se observar que estes não apresentaram atividade no craqueamento do óleo, fato este que pode estar relacionado com a ausência de sítios ativos que fossem capazes de promover o craqueamento. Os materiais sintetizados na razão Si/Al = 75 apresentam comportamento parecido com o do SBA-15 puro, não tendo apresentado atividade ou pouca atividade no craqueamento do óleo. Vale lembrar que essas amostras de Al/SBA-15 R75 para ambos os pHs foram as que apresentaram menores quantidades de Al na estrutura do SBA-15, principalmente do Al octaédrico que apresentou quantidades pequenas. Como pode ser visto pela análise de RMN. Pode-se observar que o pH no qual os materiais foram sintetizados não proporcionou

comportamentos diferentes no craqueamento.

Os materiais sintetizados na razão Si/Al = 25 apresentaram significativa atividade catalítica no processo de craqueamento apresentando uma redução na temperatura inicial do evento térmico de 81 e 67 °C para os materiais sintetizados no pH 2,0 e 3,0 respectivamente. No Al-SBA-15 R25 (pH 2,0 e 3,0), o pH de síntese e coordenação do alumínio não teve grandes influências no craqueamento catalítico, visto que as análises apresentaram resultados muito próximo. A semelhança dos materiais resultou em curvas termogravimétricas, faixas de temperatura e perdas de massa praticamente iguais entre si, corroborando com os resultados das análises físico-químicas. Ao contrário da amostra Al-SBA-15 R75, essas amostras apresentaram picos no RMN de ^{27}Al com maiores intensidades de Al octaédrico, fato que reforça que o Al extra rede está promovendo o craqueamento.

O Al-SBA-15 R05, foi material que apresentou maior atividade entre os materiais modificados com alumínio, conforme indicado pelas curvas termogravimétricas e faixas de temperaturas. Esses materiais foram os que apresentaram maior quantidade de metal, esse alumínio aparece no RMN de ^{27}Al em maior quantidade tanto na forma tetraédrica como na forma octaédrica, porém nota-se que o Al octaédrico é quem está gerando os sítios ácidos necessário para que o craqueamento ocorra. Se observado o gráfico de RMN para as amostras pH 2,0 (figura 1 do capítulo 4) tem-se o Al tetraédrico sem sofrer variações significativas para as amostras em diferentes razões. Contudo, a medida que se aumenta a quantidade de Al, tem-se um aumento considerável de Al octaédrico bem como um aumento considerável na eficiência do craqueamento. Comportamento esse que leva a crer que a acidez gerada pelo Al octaédrico é o que está tendo maior efeito no rompimento das cadeias. A primeira perda de massa correspondente a 70% de perda para o Al-SBA-15 R 05 pH 2,0 e 76% para o Al-SBA-15 R 05 pH 3,0, ocorreu em temperaturas menores em relação aos materiais citados anteriormente, indicando a formação de compostos diferentes no processo. Esse comportamento foi confirmado pelo aparecimento de uma perda de massa entre 393 – 496°C para o Al-SBA-15 R 05 pH 2 e 400 – 483°C Al-SBA-15 R 05 pH 3, correspondente a 18% e 14% respectivamente de perda. Esse evento pode estar relacionado à formação de uma determinada classe de compostos com faixa de carbonos diferentes da perda anterior, mostrando uma seletividade diferente dos outros materiais. Este resultado provavelmente foi ocasionado pela maior disponibilidade de sítios ativos combinados com as boas propriedades texturais apresentada por esses materiais, apresentando uma boa combinação de sítios

ativos, elevada área específica e diâmetro de poros dos materiais. Esse comportamento mostra que os materiais foram eficientes para o craqueamento do óleo de girassol, podendo ter levado à produção de frações de hidrocarbonetos renováveis. Vale salientar que em alguns casos a diminuição na temperatura inicial dos eventos chegaram a 96°C.

A diminuição na temperatura de craqueamento observada para os materiais com atividade está relacionada com a quebra de ligações dos ácidos graxos do óleo de girassol, levando a formação de compostos de menor massa molecular, descarboxilação e consequentemente desoxigenação dos ácidos carboxílicos, proporcionado pelos sítios ativos do catalisador (NAN et al, 2011; HOAN et, al, 2014).

Logo os catalisadores com a presença de Al em coordenação tetraédrica e octaédrica podem ser de grande aplicabilidade, visto que apresentam o Al disponível em formas diferentes, para este caso o Al octaédrico mostrou-se bastante eficaz no craqueamento, mostrando ter gerado atividade, fato este pouco relatado na literatura. E isto possibilita ao catalisador uma maior faixa de aplicabilidade mostrando assim que esse tipo de material bastante promissor, pelo fato de apresentar diferentes tipos de acidez.

Tabela 1: perdas de massa para o craqueamento catalítico na razão de aquecimento 5°C/min para SBA-15 e Al-SBA-15 nas diferentes razões Si/Al.

	Amostras	Faixa de T (°C)	T. Max. (°C)	Perda de Massa (%)	M. Residual (%)
Térmico	Óleo de girassol	294 – 479	406	100	0,0
	SBA-15	258 – 500	415	90,0	10,0
pH 2	Al-SBA-15 R 05	198 – 393	333	70,0	12
		393 – 496	-	18,0	
	Al-SBA-15 R 25	213 – 502	393	90	10
	Al-SBA-15 R 75	230 – 505	408	90,0	10
pH 3	SBA-15	268 – 510	409	89,0	11
	Al-SBA-15 R 05	213 – 400	340	76,0	
		400 – 483	-	14,0	10
	Al-SBA-15 R 25	226 – 502	395	90,0	10
	Al-SBA-15 R 75	271 – 498	406	90,0	10

7.CONCLUSÕES

- O uso da solução KCl/HCl como solução para ajustar o pH da síntese se mostrou bastante promissora, não só por ser possível obter materiais com boas propriedades texturais e estruturais. Mas também por este se apresentar como uma metodologia por ser simples e prático, o que a torna bastante interessante para síntese destes materiais.
- Com o uso da metodologia ajuste de pH com solução de KCl/HCl foi possível obter os catalisadores em diferentes razões de Si/Al e com boas propriedades texturais e estruturais. Em ambos os pHs 2,0 e 3,0 foi possível obter quantidades significativas de Al na estrutura dos materiais, o que é de suma importância para melhorar a atividade do SBA-15;
- Os diferentes pHs usados durante as sínteses promoveram diferentes comportamentos durante a incorporação do Al, no pH 2,0 o Al_{td} manteve-se praticamente constante à medida que aumentava a quantidade de Al_{oh} em maiores quantidades de Al presente na síntese. Para a síntese realizada no pH 3,0 o aumento do Al em ambas as coordenações foi progressivo à medida que se tinha maiores quantidades de Al no gel de síntese;
- O aumento da quantidade de Al na síntese promove melhoras significativas nas propriedades estruturais e texturais. Em ambos os materiais foi possível constatar a presença de Al_{oh} e Al_{td} tendo apresentado maiores valores de Al os materiais sintetizados na razão Si/Al 05;
- Conclui-se que dentre os catalisadores sintetizados, o Al/SBA-15 R05 em ambos os pHs foram os que apresentaram as melhores propriedades texturais e estruturais;
- Durante os testes no craqueamento do óleo de girassol o Al/SBA-15 R05 nos pHs 2,0 e 3,0 foram os que apresentaram melhores resultados no craqueamento do óleo de girassol. Também pode-se concluir que a eficiência dos catalisadores durante o craqueamento estava diretamente ligada com a presença do Al_{oh} , sendo o mesmo o responsável por promover o craqueamento do óleo de girassol;
- Os catalisadores obtidos apresentam-se como materiais promissores, visto que estes possuem Al coordenado de formas diferentes e que isto possibilita gerar melhores performances durante as reações. Sendo possível também, aplica-los em um número maior de reações.

8. REFERÊNCIAS

AL-SABAWI, M.; CHEN, J.; SIAUW, NG. Fluid Catalytic Cracking of Biomass Derived Oils and Their Blends with Petroleum Feedstocks: A Review. **Energy e Fuels**. 2012, pag. 5355-5372.

ALOTHMAN, Z. A. A Review: Fundamental Aspects of Silicate Mesoporous Materials. **Materials**. 2012. Pag. 2874-2902.

ÁLVAREZ, M.g. et al. Synthesis of tungsten carbide on Al-SBA-15 mesoporous materials by carburization. **Microporous And Mesoporous Materials**, [s.l.], v. 219, p.19-28, jan. 2016. Elsevier BV.

AROUA, M. K. et al. The effects of catalysts in biodiesel production: A review. Journal of industrial and engineering. **chemistry**. 2013. pag. 14-26 . 2013.

CONAB – Companhia Nacional de Abastecimento Safra 2016/17. N.10

AROUA, M. K. et al. The effects of catalysts in biodiesel production: A review. Journal of industrial and engineering. **chemistry**. 2013. pag. 14-26

BECK, J. S. et al.; A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid Crystal templates. **Journal of American Chemical Society**, v.114, p. 10834–10843, 1992.

BROWN, T. L. *et al.* Química la ciencia central. Person Educación

CHEN, S. *et al.*, Production of Lower Olefins with Highly Dispersed Ru Catalysts Supported on Al-SBA-15 in Fischer–Tropsch Synthesis. **Springer**. p. 1-8. 2013.

CRUZ, A. E. B. et al., D. Pt and Ni supported catalysts on SBA-15 and SBA-16 for the synthesis of biodiesel. **Catalysis Today**. 2011. Pag. 111-115.

CHEN et al. Biodiesel production by microalgal biotechnology. **Applied Energy**, [s.l.], v. 87, n. 1, p.38-46, jan. 2010. Elsevier BV.

COLILLA, M. et al. . Novel Method To Enlarge the Surface Area of. Chem. Mater, v. 12, n. 12, p. 3099-3101, 2007

Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária – Girassol - Embrapa:
<https://www.embrapa.br/soja/cultivos/girassol>.

DIAS, F. R. F.; FERREIRA, V. F.; CUNHA, A. C. Uma Visão Geral dos Diferentes Tipos de Catálise em Síntese Orgânica. **Revista Virtual de Química**. p. 840-871. 2012

DORONIN, V. P. *et al.* Catalytic Cracking of Vegetable Oils for Production of High-Octane Gasoline and Petrochemical Feedstock. **Petroleum chemistry**. Vol. 52 p.392-400. 2012.

GALLO, J. M. R. *et al.* Physicochemical characterization and surface acid properties of mesoporous [Al]-SBA-15 obtained by direct synthesis. **Langmuir**, v. 26, n. 8, p. 5791 – 5800, 2010.

GHESTI, G. F. **Preparação e Caracterização de Catalisadores Para Produção de Biocombustíveis**. Tese de Doutorado. Universidade de Brasília. 2009

HOFFMANN, F.; *et al.* Silica-based mesoporous organic-inorganic hybrid materials. **Angewandte Chemie (International ed. in English)**, v. 45, n. 20, p. 3216-51, 12 maio. 2006.

JUNMING, Xu *et al.* Liquid hydrocarbon fuels obtained by the pyrolysis of soybean oils. **Bioresource Technology**, [s.l.], v. 100, n. 20, p.4867-4870, out. 2009. Elsevier BV.

KACHRIMANIDOU, Vasiliki *et al.* Utilisation of By-Products from Sunflower-Based Biodiesel Production Processes for the Production of Fermentation Feedstock. **Waste And Biomass Valorization**, [s.l.], v. 4, n. 3, p.529-537, 4 jan. 2013. Springer Nature.

KIM, Young-min *et al.* Catalytic co-pyrolysis of biomass carbohydrates with LLDPE over Al-SBA-15 and mesoporous ZSM-5. **Catalysis Today**, [s.l.], v. 298, p.46-52, dez. 2017..

KOEKKOEK, A. J. J. *et al.* Brønsted acidity of Al/SBA-15. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 151, p. 34 – 43, 2012.

KONG, Liming *et al.* Adsorptive desulfurization of fuels with Cu(I)/SBA-15 via low-temperature reduction. **Microporous And Mesoporous Materials**, [s.l.], v. 251, p.69-76, out. 2017.

GAMA, P. E. *et al.* Produção de biodiesel de transesterificação *in situ* de sementes de girassol via catálise homogênea e heterogênea. **Química Nova**. V. 33, n. 9, p.1859-1862. 2010

LIMA, J. D. F. **Obtenção de sílica mesoporosa SBA-15 e SBA-16 com poros grandes**. 2010. Pag. 32. Monografia. Universidade Federal do Ceará. 2010.

LI, Can *et al.* Direct synthesis of Al-SBA-15 Mesoporous Materials via Hydrolysis-controlled Approach. **J. Phys. Chem.** V.108p.9739-9744. Abril 2004.

LI, Y *et al.* . Effects of support modification on Nb₂O₅/α-Al₂O₃ catalyst for ethylene oxide hydration. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 226, n. 2, p. 285-290, fev. 2005.

LIN, S. et al. Direct synthesis without addition of acid of Al-SBA-15 with controllable porosity and high hydrothermal stability. **Microporous And Mesoporous Materials**, , n. 2-3, p.526-534, jul. 2011. Elsevier BV.

LIN, R.; DING, Y. A Review on the Synthesis and Applications of Mesostructured Transition Metal Phosphates. *Materials*, v. 6, n. 1, p. 217-243, 15 jan. 2013.

LOUIS *et al.* 2007. One-pot synthesis of Ga-SBA-15: Activity comparison with Ga-post-treated SBA-15 catalysts. **Applied Catalysis: General**. p. 219-225. 2007.

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**. 2010. Pag. 105. Tese de Doutorado. Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal, 2010.

LUZ Jr., G. E. et al. Desidratação de etanol sobre o material nano estruturado do tipo LaSBA-15. **Química Nova**, Vol. 33. n.8, Pag. 1546-1648. 2010.

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

MAZILU, Irina et al. Synthesis of highly dispersed iron species within mesoporous (Al-)SBA-15 silica as efficient heterogeneous Fenton-type catalysts. **Microporous And Mesoporous Materials**, [s.l.], v. 241, p.326-337, mar. 2017. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.micromeso.2016.12.024>.

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.

MAZILU, Irina et al. Synthesis of highly dispersed iron species within mesoporous (Al-)SBA-15 silica as efficient heterogeneous Fenton-type catalysts. **Microporous And Mesoporous Materials**, [s.l.], v. 241, p.326-337, mar. 2017. Elsevier BV.

MELO-BANDA, J. A et al. Catalytic hydrocracking of vegetable oil for agrofuels production using Ni–Mo, Ni–W, Pt and TFA catalysts supported on SBA-15. **Catalysis Today**, 2011. Pag. 102-110.

MELO, A. C. R. **Craqueamento térmico e termocatalítico do óleo de girassol (Helianthus annus L) sobre matérias micro e mesoporosos**. Tese de doutorado, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Brasil, 2010.

MESA, M.; SIERRA, L.; GUTH, J.L. Contribution to the study of the formation mechanism of mesoporous SBA-15 and SBA-16 type silica particles in aqueous acid solutions. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 112, n. 1-3, p. 338-350, jul. 2008.

MOTA, Claudio J. A.; MONTEIRO, Robson S. Química e sustentabilidade: novas fronteiras em biocombustíveis. **Química Nova**. V.36, n. 10, p.1483-1490. Set. 2013

NAM, L. T. H.; VINH, T. Q.; LOAN, N. T. T.; THO, V. D. S.; YANG, X. Y.; SU, B. L., Preparation of bio-fuels by catalytic cracking reaction of vegetable oil sludge. **Fuel**, v. 90, n.3, p. 1069 – 1075, 2011.

OCHOA-HERNÁNDEZ, Cristina et al. Hydrocarbons production through hydrotreating of methyl esters over Ni and Co supported on SBA-15 and Al-SBA-15. **Catalysis Today**, [s.l.], v. 210, p.81-88, jul. 2013. Elsevier BV.

OSAKI, M.; BATALHA, M. O. Produção de Biodiesel e óleo vegetal no Brasil: Realidade e Desafio. **Organizações Rurais & Agroindustriais**, vol. 13, p. 227-242. 2011.

OLIVEIRA, L. C. A.; FABRIS, J. D.; PEREIRA, M. C. Óxidos de ferro e suas aplicações catalíticas: uma revisão. **Química Nova**. Vol 36, n. 1, pag. 123-130. 2013.

PEDROTTI, A. *et al.* Relação entre atributos físicos, mineralogia da fração argila e formas de alumínio no solo. **Revista Brasileira de Ciência e Solo**. p.1-9. 2003

PÉREZ, E. S. S. C APTURA DE CO₂ MEDIANTE A DSORBENTES. Tese de Doutorado, UNIVERSIDAD REY JUAN CARLOS, Espanha, 2013.

PITCHUMANI, R.; LI, W.; COPPENS, M. Tuning of nanostructured SBA-15 silica using phosphoric acid. **Catalysis Today**. p.618-622. 2005.

QUIRINO, R. L. **Estudo do efeito da presença da alumina dopada com TiO₂ e ZrO₂ no craqueamento de óleo de soja**. 2006. Pag.67 Dissertação de mestrado. Universidade de Brasília. Brasília. 2006.

RAMOS, L. P. et al. Biodiesel, um projeto de sustentabilidade econômica e sócio-ambiental para o Brasil. **Revista biotecnologia ciência e desenvolvimento**. V.31. p28-37. 2003

RAHMAT, N.; ZUHAIRI, A.A.; RAHMAN MOHAMED, A. A .review: Mesoporous Santa Barbara Amorphous-15, types, synthesis and its applications towards biorefinery production. **Am. J. Appl. Sci**, v. 7, p. 1579–1586, 2010.

REZAEI, P. S.; SHAFAGHAT, H.; DAUD, W. M. A. W.. Production of green aromatics and olefins by catalytic cracking of oxygenate compounds derived from biomass pyrolysis: A review. **Applied Catalysis A: General**, v. 469, p.490-511, jan. 2014.

RIBEIRO, E. B. **Estudo da desoxigenação do produto de craqueamento catalítico de óleo de mamona (*ricinus communis*) na presença de diversos catalisadores**. 2006. Pag.58. Universidade de Brasília.

RIVOIRA, Lorena *et al.* Vanadium oxide supported on mesoporous SBA-15 modified with Al and Ga as a highly active catalyst in the ODS of DBT. **Microporous And Mesoporous Materials**, v. 254, p.96-113, dez. 2017.

SANTOS, A. G. D. **Síntese e caracterização de niobiosilicatos para produção de biocombustível**. 2013. Pag. 241. Tese de doutorado. Universidade Federal do Rio grande do Norte. Natal 2013.

SANTOS, A. G. D et al. G. E. Study of the thermal stability by thermogravimetry for oil, biodiesel and blend (B10) of different oilseeds. **J Therm Anal Calorim**. 2015. Santos,

- A. G. D. Processo de obtenção de niobosilicatos (NBS-15) nanoporosos com ajuste de pH via solução tampão. **Brasil Patente** BR1020140289640. 2014.
- SCHWANKE, A. *et al.* Materiais Mesoporosos um caminho acessível. 1 ed. Edufrn. 2016
- SERNA, F.; BARRERA, L.; MONTIEL, H. Impacto Social y Económico en el Uso de Biocombustibles. **Journal of Technology Management & Innovation**. Vol.6. p. 1 – 15; 2011.
- SILVA, A. A. L *et al.* Síntese e caracterização de biodiesel de sebo bovino e de sua mistura B10. **Orbital: The Electronic Journal of Chemistry**. 2015. Pag. 21-27.
- SUAREZ, P. A. Z. *et al.* Biocombustíveis a partir de óleos e gorduras: Desafios tecnológicos para viabilizá-los. **Química Nova**. V.32, n.3, p. 768-775. Mar. 2009.
- TANG, Jianting *et al.* Mesoporous titanosilicates with high loading of titanium synthesized in mild acidic buffer solution. **Journal Of Colloid And Interface Science**, [s.l.], v. 335, n. 2, p.203-209, jul. 2009. Elsevier BV.
- TEXEIRA, A. I. L. **Preparação de materiais mesoporosos ácidos com alta estabilidade térmica para reação de craqueamento**. 2015. Pag.49. Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal. 2015
- TIMOFEEVA *et al.* Ce-silica mesoporous SBA-15-type materials for oxidative catalysis: Synthesis, characterization, and catalytic application. **Applied Catalysis A: general**. p. 1-10. 2007
- THOMES, M.; CYCHOSZ. Physical adsorption characterization of nanoporous materials: progress and challenge. **Springer**. p.233-250. 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 Appl. Chem**. 2015.
- TOMIC, M *et al.* Possibility of using biodiesel from sunflower oil as an additive for the improvement of lubrication properties of low-sulfur diesel fuel. **Energy**, [s.l.], v. 65, p.101-108, fev. 2014. Elsevier BV.
- TULI, D. K *et al.* Biodiesel production using heterogeneous catalysts. **Bioresource Technology**. 2011. pag. 2151-2161.
- UNGUREANU, A. *et al.* Effect of aluminium incorporation by the “pH-adjusting” method on the structural, acidic and catalytic properties of mesoporous SBA-15. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 163, p. 51–64, 2012.
- WANG, X. Q *et al.* Influence of Fe on the thermal stability and catalysis of SBA-15 mesoporous molecular sieves. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 86, n. 1-3, p. 335-340
- WANG *et al.* 2011. Co-SBA-15 For heterogeneous oxidation of phenol with sulfate radical for wastewater treatment. **Catalysis Today**. p.380-385. 2011.
- WANG, Ye *et al.* Synthesis of SBA-15 with different pore sizes and the utilization as supports of high loading of cobalt catalysts. **Catalysis Today**. Vol.68. p3-9. 2001.

WEI, Yuanfeng et al. A facile route for one-pot synthesis of short-channeled bimetallic Zr–Al–SBA-15. **Materials Letters**, [s.l.], v. 141, p.145-148, fev. 2015.

WU, S.; HAN, Y.; ZOU, Y. C.; SONG, J. W.; ZHAO, L.; DI, Y.; XIAO, F. S., Synthesis of Heteroatom Substituted SBA-15 by the “pH-Adjusting” Method. **Chemistry of Materials**, v. 16 n.3, p. 486 – 492, 2004.

YANG, Y. et al. Renewable aromatic production through hydrodeoxygenation of model bio-oil over mesoporous Ni/SBA-15 and Co/SBA-15. **Microporous And Mesoporous Materials**, [s.l.], v. 250, p.47-54, set. 2017. Elsevier BV.

YEH, Y. Q et al. Mesoporous silica SBA-15 sheet with perpendicular nanochannels. **Journal of colloid and interface science**, v. 362, n. 2, p. 354-366, 15 out. 2011

ZHAO, D. et al. Morphological Control of Highly Ordered Mesoporous Silica SBA-15. **American Chemical society published**. 2000. Pag. 275-279

ZHAO, D. Triblock Copolymer Syntheses of Mesoporous Silica With Periodic 50 to 300 Angstrom pores. **Science**, 1998. Pag. 548-552

ZHAO, D.; HUO, Q.; FENG, J.; CHMELKA, B. D.; STUCKY, G. D. Nonionic Triblock and Star iblock Copolymer and Oligomeric Surfactant Syntheses of Highly Ordered, Hydrothermally Stable, Mesoporous Silica Structures. **American Chemical society published**. 1998. Pag. 6024-6036

ZHU *et al.*, Pt nanoparticles supported on SBA-15: Synthesis, characterization and applications in heterogeneous catalysis **Applied Catalysis B: Environmental**. p. 197-207. 2013

ZHOU, H. *et al.* Pore size controlled mesoporous silicate powder prepared by triblock copolymer templates. **Materials Letters**. Vol. 56. P.93-96. 2002