



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

TESE DE DOUTORADO

**MATERIAL MESOPOROSO MCM-41 SINTETIZADO A PARTIR DA
BIOSSÍLICA EXTRAÍDA DO CAUXI DA AMAZÔNIA COMO CATALISADOR
NA PRODUÇÃO DE BIODIESEL**

DAYANE IZABELITA SANTOS LACERDA

Doutoranda – Bolsa FAPEAM

MANAUS – AM

Janeiro/2019

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

DAYANE IZABELITA SANTOS LACERDA

**MATERIAL MESOPOROSO MCM-41 SINTETIZADO A PARTIR DA
BIOSSÍLICA EXTRAÍDA DO CAUXI DA AMAZÔNIA COMO CATALISADOR
NA PRODUÇÃO DE BIODIESEL**

Tese apresentada ao programa de Pós-Graduação em Química do Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal do Amazonas, como requisito parcial para a obtenção do grau de Doutor em Ciências – Químicas, na linha de pesquisa Química de materiais e Interfaces.

Prof. Dr. Paulo Rogério da Costa Couceiro
Orientador

MANAUS – AM
Janeiro/2019

Ficha Catalográfica

Ficha catalográfica elaborada automaticamente de acordo com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

L131m	Lacerda, Dayane Izabelita Santos Material mesoporoso MCM-41 sintetizado a partir da biossílica extraída cauxi da Amazônia como catalisador na produção de biodiesel / Dayane Izabelita Santos Lacerda . 2019 139 f.: il. color; 31 cm. Orientador: Paulo Rogério da Costa Couceiro Tese (Doutorado em Química) – Universidade Federal do Amazonas. 1. cauxi, 2. mcm-41. 3. Catálise. 4. Esterificação. I. Couceiro, Paulo Rogério da Costa. II. Universidade Federal do Amazonas. III. Título
-------	---

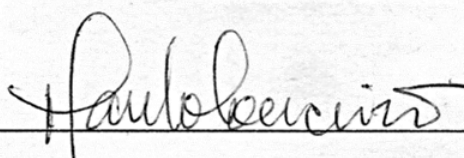
“MATERIAL MESOPOROSO MCM-41 SINTETIZADO A PARTIR DA BIOSSILICA EXTRAÍDA DO CAUXI DA AMAZÔNIA COMO CATALISADOR NA PRODUÇÃO DE BIODIESEL”

Dayane Izabelita Santos Lacerda

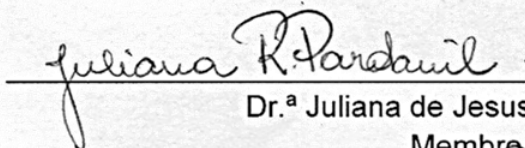
Tese de Doutorado submetida ao Programa de Pós-Graduação em Química, do Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal do Amazonas como requisito parcial para a obtenção do Grau de Doutora em Química.

Aprovado, em 25 de janeiro de 2019.

COMISSÃO EXAMINADORA



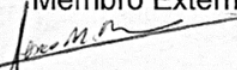
Dr. Paulo Rogério da Costa Couceiro
Universidade Federal do Amazonas
Orientador



Dr.ª Juliana de Jesus Rocha Pardauil
Membro Externo - UFAM



Dr. Emerson da Costa Rios
Membro Externo - UFAM



Dr. Sérgio Massayoshi Nunomura
Membro INPA



Dr. Renato Henriques de Souza
Membro UFAM

Universidade Federal do Amazonas
Manaus, 25 de janeiro de 2019.

Dedico este trabalho a minha mãe **Suely Marina Santos Lacerda** pelas condições para superar as dificuldades, lições e aprendizados que serão eternos.
Ao meu Irmão **Orivaldo da Silva Lacerda Junior** e **Carpergiane Santos Lacerda** pelo apoio e ensinamentos constantes.

AGRADECIMENTOS

À minha mãe, pela força e coragem durante toda esta longa caminhada. Agradeço também pelos momentos difíceis, pois com eles me torno cada vez mais forte para enfrentar qualquer obstáculo sem medo.

Aos meus irmãos Cristiane, Siane, Orivaldo Jr e Carpegiane Lacerda, por estarem comigo durante essa longa jornada.

À minha Irmã Georgiane Titan, minha irmã de coração, pela incansável amizade durante todos esses anos e apoio em todos os momentos.

À Querem Hapuque Felix Rebelo e à Izaura Nogueira, pois em muitos momentos difíceis passaram do meu lado, dando forças para não desistir e por toda a paciência cedida durante essa caminhada.

Aos alunos de graduação da UFAM, Mateus Elias Soares de Almeida, Raquel Alves Corrêa Lima e a aluna de pós-graduação PPGCEM/UFAM Ariadne Pimentel Machado pela ajuda nas realizações da síntese, titulações e análise no infravermelho.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Paulo Rogério da Costa Couceiro, pela dedicação e paciência cedida por ele durante essa etapa tão importante.

Aos Prof. Dr. Raimundo Passos e Leandro Pocrifka, pela utilização de equipamentos do laboratório de Eletroquímica e Energia-LEEN/UFAM da Pós-graduação.

Ao Milton Costa Viana, aluno de mestrado da pós-graduação da PPGQ, pelas análises de fluorescência de raios X.

Ao Laboratório de Materiais (LabMat) do Departamento de Física pelas análises de difração de raios X.

Ao Laboratório Temático de Microscopia Óptica e Eletrônica do Instituto Nacional de Pesquisas da Amazônia - INPA onde foi realizado análises de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).

Ao Laboratório de Catálise e Propelentes Limpos - LCPL/INPE, pela análise de adsorção/dessorção de N₂ em especial a Dra. Sayuri Okamoto e Prof. Dr. Ricardo Vieira. Ao Laboratório Interdisciplinar de Eletroquímica e Cerâmica LIEC/UFSCar em especial aos professores Dr. Edson Roberto Leite e Dra. Içamira Costa Nogueira.

A todos que colaboraram direta e indiretamente para realização deste trabalho.

À FAPEAM, pelo apoio financeiro para o desenvolvimento deste trabalho.

O que sabemos é uma gota, o que ignoramos é um oceano.

Isaac Newton

Não faça da vida um rascunho, pois pode não dar tempo de passá-lo a limpo.

A. Rossato

Se eu posso te dar um conselho, eis aqui: Não mendigue atenção de quem quer que seja.

Não se esforce para compartilhar minutos com quem está mais interessado em coisas que não te incluem. Não prolongue a conversa apenas para ter o outro por perto, quando você perceber que precisa se esforçar bastante para que o monólogo vire um diálogo.

Esqueça. Prefira a sua solidão genuína à pseudo presença de qualquer pessoa. Ainda digo mais: perceba que existem pessoas que curtem dividir a atenção contigo sem que você precise desprender esforço algum. Aproveite o que te dão de livre e espontânea vontade. Dispense o que te dão por força do hábito ou por conveniência. Esqueça o que não querem te dar. Cada um dá o que pode.

Mario Calfat

RESUMO

A síntese de materiais mesoporosos, tipo MCM-41, devido às suas amplas aplicações em áreas como adsorventes, catalisadores e liberação controlada de fármacos. Embora o MCM-41 seja facilmente sintetizado, demonstre alta estabilidade térmica e tenha uma elevada área superficial com um grande volume de poros, suas limitações, relacionadas principalmente à baixa acidez, podem ser melhoradas por meio da impregnação de heteropoliácidos (HPA) ou zircônia sulfatada ($\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$). No presente estudo, as amostras de MCM-41 foram hidrotermalmente sintetizadas usando uma mistura de sílica biogênica, NaOH e brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB), com a sílica proveniente de espículas da esponja de água doce (*Metania kiliani*). Esta fonte alternativa, conhecida como "cauxi", possui um teor de sílica de 90 %. Os catalisadores foram preparados pela impregnação aquosa de ácido 12-tungstofosfórico comercial (HPW) e zircônia sulfatada sintetizada (ZS) em diferentes proporções (5, 10, 15, 20 e 30 %) em MCM-41 previamente preparada. Os materiais foram extensivamente caracterizados por técnicas como FRX, DRX, FTIR, MEV e análise de adsorção/dessorção de N_2 (métodos BET e BJH). A MCM-41 foi adicionalmente caracterizada por MET. Os catalisadores foram testados na reação de esterificação do ácido oleico com metanol. Os resultados das análises indicaram a eliminação completa do CTAB após a calcinação da MCM-41. Os espectros de infravermelho confirmaram a presença dos grupos característicos da peneira molecular, mostraram a presença dos principais grupos da peneira molecular, enquanto a DRX identificou as fases presentes nos catalisadores, incluindo MCM-41 (estrutura hexagonal; $P6mm$) característica dos materiais mesoporosos, HPW (cúbica) e uma mistura de fases de ZS (tetragonal e monoclinica). Os difratogramas revelaram reflexões alargadas, indicando a presença de fases amorfas devido à mistura dos materiais. A análise BET mostrou a presença de mesoporos com elevada área superficial, especialmente na MCM-41 calcinada. O planejamento experimental fatorial 2^3 foi conduzido para investigar os melhores parâmetros (tempo de 5 h, razão molar de 1:14 e 5 % de catalisador) na influência reacional e cinética da reação de conversão de ácido oleico em biodiesel a 65 °C (fixo). Para o catalisador PCHPW30, o rendimento de biodiesel por titulação foi de 89% e por FTIR foi de 82%, respectivamente. Por outro lado, para o catalisador PCZS30 foi obtido 61% por FTIR. Os estudos cinéticos indicaram que ambos os catalisadores apresentam um perfil de pseudo-segunda ordem. Em resumo, a pesquisa demonstrou a obtenção bem-sucedida da fase hexagonal da MCM-41 e a viabilidade da impregnação com ácido 12-tungstofosfórico e zircônia sulfatada para a síntese dos catalisadores estudados, com destaque para a influência do teor de catalisador nas reações de esterificação.

Palavras-Chave: Cauxi, MCM-41, Catálise, Biodiesel.

ABSTRACT

The synthesis of mesoporous materials, such as MCM-41, due to its wide applications in areas like adsorbents, catalysts, and controlled drug release. Although MCM-41 is easily synthesized, exhibits high thermal stability, and possesses a large surface area with significant pore volume, its limitations, primarily related to low acidity, can be improved through the impregnation of heteropolyacids (HPA) or sulfated zirconia ($\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$). In the present study, MCM-41 samples were hydrothermally synthesized using a mixture of biogenic silica, NaOH, and cetyltrimethylammonium bromide (CTAB), with the silica derived from the spicules of the freshwater sponge (*Metania kiliani*). This alternative source, known as "cauxi," contains 90% silica. Catalysts were prepared by aqueous impregnation of commercial 12-tungstophosphoric acid (HPW) and synthesized sulfated zirconia (ZS) in different proportions (5, 10, 15, 20, and 30%) on the previously prepared MCM-41. The materials were extensively characterized using techniques such as XRF, XRD, FTIR, SEM, and N_2 adsorption/desorption analysis (BET and BJH methods). Additionally, MCM-41 was characterized by TEM. The catalysts were tested in the esterification reaction of oleic acid with methanol. Analytical results indicated the complete removal of CTAB after the calcination of MCM-41. Infrared spectra confirmed the presence of characteristic molecular sieve groups, while XRD identified the phases present in the catalysts, including MCM-41 (hexagonal structure; $P6mm$), HPW (cubic), and a mixture of ZS phases (tetragonal and monoclinic). The diffraction patterns revealed broadened reflections, indicating the presence of amorphous phases due to the material mixture. BET analysis demonstrated the presence of mesopores with high surface area, especially in calcined MCM-41. A 2^3 factorial experimental design was conducted to investigate the optimal parameters (time, molar ratio, and catalyst content) on the reactional and kinetic influence of the oleic acid conversion reaction into biodiesel. The 2^3 factorial experimental design was conducted to investigate the best parameters (5-hour reaction time, 1:14 molar ratio, and 5% catalyst) influencing the reaction and kinetics of oleic acid conversion to biodiesel at a fixed temperature of 65 °C. For the PCHPW30 catalyst, the biodiesel yield was 89% by titration and 82% by FTIR, respectively. On the other hand, for the PCZS30 catalyst, a yield of 61% was obtained by FTIR. Kinetic studies indicated that both catalysts exhibited pseudo-second-order profiles. In summary, the research demonstrated the successful synthesis of the hexagonal phase of MCM-41 and the feasibility of impregnation with 12-tungstophosphoric acid and sulfated zirconia for the studied catalysts. The study highlighted the significant influence of catalyst content on esterification reactions.

Keywords: Cauxi, MCM-41, Catalysis and Biodiesel.

LISTA DE ABREVIATURAS, SÍMBOLOS E SIGLAS

- ΔG – Variação da energia livre de Gibbs
- ΔH – Variação da entalpia
- ΔS – Variação da entropia
- Å – Angstrom (10^{-10} m)
- ANP – Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
- BET – Método de Brunauer-Emmett-Teller para calcular área específica por adsorção – dessorção de nitrogênio líquido
- BJH – Método de Barret-Joyner-Halenda para porosidade
- BTU – Unidade Térmica Britânica
- CQ – Cauxi tratamento químico
- CTAB – Brometo de cetiltrimetilamônio
- DRX – Difração de Raios X
- EAD – Esponja de água doce
- FRX – Fluorescência de Raios X
- FWHM – Largura à meia altura (do inglês: full width at half maximum)
- GEE – Gases do efeito estufa
- HPA – Heteropoliácidos
- HPW – Ácido 12-tungstosfórico
- ICDD – International Centre for Diffraction Data
- ICSD – Inorganic Crystal Structure Database
- IUPAC – União Internacional de Química Pura e Aplicada
- FTIR – Espectroscopia no Infravermelho com transformada de Fourier
- M41S – Grupo de família do grupo Mobil
- MCM-41 – Mobil Compostion Mater 41
- MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura
- PC-Cal – Peneira molecular MCM-41 calcinada
- PCHPW05 – Peneira cauxi impregnada com 5 % de HPW
- PCHPW10 – Peneira cauxi impregnada com 10 % de HPW
- PCHPW15 – Peneira cauxi impregnada com 15 % de HPW
- PCHPW20 – Peneira cauxi impregnada com 20 % de HPW
- PCHPW30 – Peneira cauxi impregnada com 30 % de HPW
- PC-NC – Peneira molecular MCM-41 não calcinada

PCZS05 – Peneira cauxi impregnada com 5 % de ZS
PCZS10 – Peneira cauxi impregnada com 10 % de ZS
PCZS15 – Peneira cauxi impregnada com 15 % de ZS
PCZS20 – Peneira cauxi impregnada com 20 % de ZS
PCZS30 – Peneira cauxi impregnada com 30 % de ZS
SBA-15 – Santa Barbara Amorphous-15
TEOS – Tetraetilortosilicato
ZS – Zircônia sulfatada

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Previsão sobre a participação do setor de transporte na energia global e emissões de CO ₂ adaptado de MAHMUDUL e colaboradores (2017).	22
Figura 2. Comparação em percentual de emissão de poluentes do B20 (80 % de diesel e 20 % de biodiesel) e B100 (biodiesel puro), respectivamente, adaptado de SHEEHAN e colaboradores (1998).	23
Figura 3. Matérias-primas utilizadas para produção de biodiesel no Brasil - Perfil Nacional adaptado da ANP (2018).	25
Figura 4. Número de publicações entre 1997 – 2018 obtidos na base de dados do Science Direct usando a palavra-chave: biodiesel. https://www.sciencedirect.com/ Acesso em: 26 de dezembro de 2018.	26
Figura 5. Produção mundial de Biodiesel em 2015, adaptado da ANP (2017).	27
Figura 6. Reação da transesterificação de um triacilglicerídeo adaptado de GERIS (2007).	27
Figura 7. Reação da esterificação de um ácido graxo, adaptado de GERIS (2007).	28
Figura 8. Representação das peneiras moleculares do Grupo Mobil, adaptado de Kresge e Roth (2013).	32
Figura 9. Microimagens de microscopia eletrônica de transmissão de MCM-41(a) HRTEM dos canais da estrutura (b) arranjo ordenado adaptado Zhou e colaboradores (2014).	33
Figura 10. Molécula do brometo de cetiltrimetilamônio, C ₁₆ H ₃₃ N(CH ₃) ₃ Br (CTAB), adaptado por Negm e El Sabagh (2011).	33
Figura 11. Interações eletrostáticas entre as espécies inorgânicas e a cabeça do surfactante baixo condições básicas ou ácidas (BERNAL, 2015).	34
Figura 12. Classificação de micelas de acordo com a sua geometria (BERNAL, 2015).	35
Figura 13. Amostra de um exemplar de esponja de água doce (cauxi).	37
Figura 14. Imagens de microscopia óptica (a) estrutura esquelética e (b) imagem de espículas de esponjas de água doce (cauxi) ampliação de 100×.	38
Figura 15. Número de novos compostos gerados a partir da esponja <i>Dictyoceratida</i> entre 2001 e 2012, adaptado de Mehbub e colaboradores (2016).	40
Figura 16. Estrutura de Keggin em forma de poliedro do tipo XM ₁₂ O ₄₀ ⁿ⁻ , como exemplar a estrutura do anion fosfotungstato (https://pt.wikipedia.org/wiki/Heteropoli%C3%A1cido).	42
Figura 17. Estrutura da zircônia (a) monoclinica, (b) tetragonal e (c) cúbica, adaptado de Brog e colaboradores (2013).	44
Figura 18. A classificação IUPAC das isotermas de adsorção mostrando tanto a adsorção e vias de dessorção. Observe a histerese nos tipos IV e V (ALOTHMAN, 2012).	49
Figura 19. Localização do ponto de coleta da amostra de esponja de água doce.	55
Figura 20. Representação esquemática do procedimento de obtenção da biossílica (CQ).	55
Figura 21. Reator utilizado na síntese da peneira MCM-41.	56
Figura 22. Esquema analítico da síntese da peneira MCM-41.	57
Figura 23. Sistema de refluxo aberto utilizado na reação de esterificação.	62
Figura 24. Esquema analítico de esterificação do HOc para produção biodiesel.	63
Figura 25. Espectros de FTIR das amostras de HOc e MeOt puros, em destaque as bandas de C=O de éster (~1744 cm ⁻¹) e ácido carboxílico (~1709 cm ⁻¹).	65

Figura 26. Espectros de FTIR da curva de calibração para MeOt em 1743 cm^{-1} , no intervalo de 1780 a 1665 cm^{-1}	66
Figura 27. Curva de calibração da absorbância (1743 cm^{-1}) <i>versus</i> concentração de MeOt.....	66
Figura 28. Difrátogramas de Raios X das amostras de biossílica e CQ.	71
Figura 29. Difrátogramas de raios X das amostras PC-NC e PC-Cal.	73
Figura 30. Difrátograma de raios X da amostra HPW.	73
Figura 31. Resultado gráfico do refinamento Rietveld dos dados de DRX da amostra HPW. ...	74
Figura 32. Ajuste linear pelo método de Williamsom-Hall para amostra HPW.	75
Figura 33. Difrátogramas de raios X (a) intervalo 2θ de $1-10^\circ$ e (b) de $10-60^\circ$ dos catalisadores PCHPW05, PCHPW10, PCHPW15, PCHPW20 e PCHPW30.	76
Figura 34. Padrão de DRX da zircônia sulfatada (ZS).	78
Figura 35. Resultado gráfico do refinamento Rietveld dos dados de DRX da amostra ZS.	79
Figura 36. Método de Williamsom-Hall para amostra ZS (a) fase monoclinica e (b) fase tetragonal.	80
Figura 37. Padrões de DRX intervalo 2θ de (a) $1 - 10^\circ$ (baixo ângulo) e (b) $10 - 90^\circ$ dos catalisadores PCZS05, PCZS10, PCZS15, PCZS20 e PCZS30, respectivamente.	81
Figura 38. Espectros de absorção no infravermelho das amostras CQ, PC-NC e PC-Cal, respectivamente.	84
Figura 39. Espectros de absorção no infravermelho das amostras HPW, PC-Cal e catalisadores (PCHPW05, PCHPW10, PCHPW15, PCHPW20 e PCHPW30).	86
Figura 40. Espectros de absorção no infravermelho das amostras ZS, PC-Cal e catalisadores PCZS05, PCZS10, PCZS15, PCZS20 e PCZS30.	87
Figura 41. Microimagens de MEV da amostra de esponja de água doce <i>in natura</i> triturada (visão geral ampliada em $100\times$) e imagem com visão ampliada em $500\times$ (limitada pelo círculo) mostrando as facetas das espículas.	88
Figura 42. (a) Microimagem de MEV da amostra <i>in natura</i> pós trituração, tratamento química e calcinação (CQ; ampliada em $100\times$) e (b) histograma da distribuição de tamanho de partículas.	89
Figura 43 (a) Microimagem MEV da PC calcinada, ampliada $100\times$ e (b) ampliação dos aglomerados.	89
Figura 44. Microimagens de MEV (a) HPW, (b) PCHPW05, (c) PCHPW10, (d) PCHPW15, (e) PCHPW20 e (f) PCHPW30.	90
Figura 45. Microimagem de MEV da (a) zircônia sulfatada ampliada $5000\times$ e (b) PCZS05, (c) PCZS10, (d) PCZS15, (e) PCZS20 e (f) PCZS30.	92
Figura 46. Microimagens de MET da amostra (a) PC-Cal e ampliação para visualização dos poros com organização hexagonal e (b) PC-cal estrutura mesoporo unidimensional de longo alcance.	93
Figura 47. Isotermas de adsorção e distribuição de poros da amostra PC-Cal.	94
Figura 48. Isotermas de adsorção e distribuição de poros das amostras (a) HPW, (b) PCHPW05, (c) PCHPW10, (d) PCHPW15, (e) PCHPW20 e (f) PCHPW30.	95
Figura 49. Isotermas de Adsorção para as amostras e distribuição de poros (a) ZS, (b) PCZS10, (c) PCZS15, (d) PCZS20 e (f) PCZS30.	96

Figura 50. Rendimento devido a influência dos catalisadores na esterificação do HOc com MeOH.	99
Figura 51. Rendimentos devido a influência do tempo de reação do catalisador HPW30 na esterificação do HOc com MeOH.	100
Figura 52. Rendimento devido a influência da razão molar na reação de esterificação do HOc com MeOH.	101
Figura 53. Rendimentos devido a influência do teor do catalisador HPW30 na reação na esterificação do HOc com MeOH.	102
Figura 54. Gráfico dos resultados experimentais de conversão HOc com MeOt, utilizando os catalisadores PCHPW30 (titulação) e (FTIR), e PCZS30 (FTIR).	103
Figura 55. Diagramas Pareto do planejamento fatorial 2^3 para a esterificação do HOc com MeOH utilizando os catalisadores: PCHPW30 (a) titulação e (b) FTIR, e PCZS30 (c) FTIR.	104
Figura 56. Resultados gráficos dos Valores Preditos <i>versus</i> Valores Observados (a) PCHPW30 – titulação e (b) FTIR, e (c) PCZS30 - FTIR.	106
Figura 57. Gráficos de superfície de resposta para os valores de rendimento de esterificação de HOc e MeOH com catalisador PCHPW30 (titulação): (a) teor de catalisador (%) <i>versus</i> tempo (h), (b) teor de catalisador (%) <i>versus</i> razão molar (HOc:MeOH) e (c) tempo (h) <i>versus</i> razão molar (HOc:MeOH) e (FTIR): (d) teor de catalisador (%) <i>versus</i> tempo (h), (e) teor de catalisador (%) <i>versus</i> razão molar (HOc:MeOH) e (f) tempo (h) <i>versus</i> razão molar (HOc:MeOH).....	108
Figura 58. Gráficos de superfície de resposta para os valores de rendimento de esterificação de HOc e MeOH catalisador PCZS30 (FTIR): (a) teor de catalisador (%) <i>versus</i> tempo (h), (b) teor de catalisador (%) <i>versus</i> razão molar (ácido/MeOH) e (c) tempo (h) <i>versus</i> razão molar (HOa:MeOH).	109
Figura 59. Valores de conversão ao longo do tempo para diferentes temperaturas para o catalisador PCHPW30 pelo método (a) Titulação e (b) FTIR e para PCZS30 (c) FTIR.	111
Figura 60. Gráficos dos ajustes do modelo de reação de pseudo-primeira ordem para o catalisador: PCHPW30 (a) Titulação e (c) FTIR, e PCZS30 (e) FTIR, e de pseudo-segunda ordem para o catalisador: PCHPW30 (b) Titulação e (d) FTIR, e PCZS30 (f) FTIR.	112
Figura 61. Gráfico de $-R\ln Keq$ <i>versus</i> $1/T$ para a esterificação HOc + MeOH com catalisadores PCHPW30 e PCZS30, respectivamente.	115
Figura 62. Resultado de reutilização dos catalisadores.	117

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Matérias-primas mais comuns usadas em laboratório na produção de biodiesel.	24
Tabela 2. Fórmulas e estruturas cristalinas para algumas HPW (adaptado GOMES JR, 2008). 42	
Tabela 3. Relação dos principais reagentes utilizados na obtenção de catalisadores e reação de esterificação de HOc.	54
Tabela 4. Níveis reais das variáveis de entrada para reações de esterificação.	67
Tabela 5. Matriz do planejamento experimental 2 ³ realizado para reações de esterificação do HOc e MeOH.	68
Tabela 6. Análise quantitativa dos principais óxidos mais estáveis das amostras CQ e PC-Cal. 70	
Tabela 7. Minerais presentes nas amostras da biossílica e CQ, seus respectivos planos cristalográficos e ângulos de Bragg.	72
Tabela 8. Parâmetros estruturais e quantificação das fases tetragonal e monoclinica da zircônia obtidos pelo método Rietveld com $\chi^2 = 0,97$	80
Tabela 9. Valores em 2 θ ° dos planos <i>hkl</i> (100), (110), (200) e (210), espaçamento (<i>d</i> 100) e parâmetros de rede (<i>a</i>) para as amostras PC-NC, PC-Cal e catalisadores, respectivamente.	83
Tabela 10. Atribuições das bandas vibracionais observadas nos espectros de infravermelho das amostras CQ, PC-NC e PC-Cal.	85
Tabela 11. Dados experimentais obtidos pelo método de BET para os materiais PC, HPW, ZS, PCHPW10, PCHPW30, PCZS10 e PCZS30.	97
Tabela 12. Coeficientes de regressão dos fatores e suas interações para os catalisadores PCHPW30 e PCZS30.	105
Tabela 13. Resultado da Análise de Variância (ANOVA) para os catalisadores PCHPW30 e PCZS30, respectivamente.	106
Tabela 14. Parâmetros de rendimento para produção de biodiesel ajustados pelos modelos cinéticos.	113
Tabela 15. Propriedades termodinâmicos para os catalisadores obtidos pelos métodos Titulometria e FTIR, respectivamente.	116

SUMÁRIO

LISTA DE ABREVIATURAS, SÍMBOLOS E SIGLAS	x
LISTA DE FIGURAS	xii
LISTA DE TABELAS.....	xv
SUMÁRIO.....	xvi
1. INTRODUÇÃO	18
2. OBJETIVOS.....	20
2.1. GERAL.....	20
2.2. ESPECÍFICOS	20
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	21
3.1. BIODIESEL e MEIO AMBIENTE.....	21
3.2. BIOCOMBUSTÍVEL.....	23
3.2.1. PROCESSO DE OBTENÇÃO DO BIODIESEL	27
3.2.2. CATALISADORES	29
3.3. PENEIRA MOLECULAR MCM-41	32
3.3.1. FORMAÇÃO DA MCM-41.....	33
3.3.2. FONTE DE SÍLICA	36
3.4. ESPONJA DE ÁGUA DOCE – CAUXI.....	36
3.5. INCORPORAÇÃO DE HETEROPOLIÁCIDO (HPA)	41
3.6. INCORPORAÇÃO DE ZIRCÔNIA SULFATADA (ZS).....	43
3.7. REFINAMENTO RIETVELD.....	46
3.8. MÉTODO BRUNAUER-EMMET –TELLER (BET) e MÉTODO BJH	48
3.9. PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL	51
3.10. ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL NO INFRAVERMELHO	52
4. MATERIAIS E MÉTODOS	54
4.1. MATERIAIS	54
4.1.1. REAGENTES.....	54
4.1.2. MATÉRIA-PRIMA (FONTE DE SÍLICA – CAUXI).....	54
4.2. SÍNTESE DA PENEIRA MOLECULAR MCM-41	56
4.3. SÍNTESE DA ZIRCÔNIA SULFATADA	57
4.4. PREPARAÇÃO DOS CATALISADORES.....	58
4.5. CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS.....	58
4.5.1. FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X	58
4.5.2. DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)	58
4.5.3. ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)	59

4.5.4.	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)	60
4.5.5.	MICROSCOPIA ELETRÔNICA TRANSMISSÃO (MET)	60
4.5.6.	ADSORÇÃO/DESORÇÃO DE NITROGÊNIO (N ₂) PELO MÉTODO BRUNAUER-EMMET –TELLER (BET)	61
4.6.	TESTES CATALÍTICOS.....	61
4.6.1.	QUANTIFICAÇÃO DO PRODUTO DA REAÇÃO DE ESTERIFICAÇÃO.....	63
4.6.2.	PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL	67
4.7.	ESTUDOS CINÉTICO E TERMODINÂMICO.....	68
4.8.	REUTILIZAÇÃO DOS CATALISADORES	69
5.	RESULTADOS	70
5.1.	CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS	70
5.1.1.	FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X	70
5.1.2.	DIFRAÇÃO DE RAIOS X.....	71
5.1.3.	INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR).....	84
5.1.4.	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)	88
5.1.5.	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO (MET)	92
5.1.6.	ADSORÇÃO/DESORÇÃO DE NITROGÊNIO (N ₂) PELO MÉTODO BRUNAUER-EMMET –TELLER (BET)	93
5.2.	TESTE CATALÍTICO	98
5.2.1.	CONDIÇÃO DE REAÇÃO DE ESTERIFICAÇÃO	98
5.2.2.	PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL	102
5.2.3.	ESTUDOS CINÉTICO E TERMODINÂMICO.....	110
5.3.	REUTILIZAÇÃO DOS CATALISADORES	116
6.	CONCLUSÃO	118
7.	REFERÊNCIAS	120

1. INTRODUÇÃO

O biodiesel é amplamente utilizado como substituto do diesel de petróleo devido a suas características renováveis, biodegradáveis e não tóxicas. Ele é obtido a partir de fontes lipídicas, como óleos e gorduras, e se configura como um éster metílico ou etílico de ácidos graxos (FERNANDES *et al.*, 2012). Os métodos mais comuns de produção incluem transesterificação, esterificação, condições supercríticas, pirólise e microemulsões. No entanto, esses processos frequentemente geram produtos e subprodutos com propriedades físico-químicas variadas (DABDOUB *et al.*, 2009; QUINTELLA *et al.*, 2009; CORDEIRO *et al.*, 2011).

A transesterificação é o método mais utilizado, destacando-se por sua simplicidade, curto tempo reacional, condições amenas de pressão e temperatura e alta conversão de triglicerídeos em biodiesel. Entretanto, enfrentam limitações relacionadas à purificação onerosa devido à contaminação por monoésteres, sais, acilgliceróis e sabões, aumentando os custos de produção (CORDEIRO *et al.*, 2011).

Por outro lado, a esterificação é uma alternativa eficaz para produzir biodiesel de biomassa residual com alto teor de ácidos graxos livres. Este método evita a formação de glicerina, reduzindo a necessidade de etapas de purificação e tornando o processo mais atrativo ambientalmente (CHAROENCHAITRAKOOL e THIENMETHANGKON, 2011). A reação de esterificação difere da transesterificação por partir de ácidos graxos livres ao invés de triglicerídeos e formar éster e água enquanto na transesterificação ocorre a formação de éster e glicerol (GERIS *et al.*, 2007).

Catalisadores homogêneos, como H_2SO_4 , HF, H_3PO_4 , HCl, oferecem altos rendimentos reacionais, mas são corrosivos e poluentes, dificultando o descarte adequado (NASCIMENTO *et al.*, 2011; REIS *et al.*, 2015). Em contraste, catalisadores heterogêneos sólidos ácidos são menos poluentes e corrosivos. Exemplos incluem zircônia sulfatada impregnada em carvão (BRUM *et al.*, 2011) e heteropoliácidos suportados em caulim (LACERDA *et al.*, 2013a). Pesquisas utilizando enzimas imobilizadas como catalisadores na reação de esterificação mostraram baixos rendimentos (SILVA *et al.*, 2015).

Materiais mesoporosos de sílica, como o MCM-41 (Mobil Composition of Matter n.41), possuem propriedades excepcionais, como alta área superficial e estabilidade hidrotérmica. Contudo, sua estrutura predominantemente silicosa exige a introdução de metais, como Zr, ou heteropoliácidos para torná-los cataliticamente ativos (ABDOLLAHI-ALIBEIK *et al.*, 2012; BRAHMKHATRI e PATEL 2012; CHEN *et al.*, 2014; SALAM *et al.*, 2015).

O uso de ácido fosfotúngstico (HPW) impregnado em MCM-41, MCM-48 e SBA-15 (PIRES *et al.*, 2014). Alguns trabalhos têm mostrado que é possível melhorar as propriedades texturais da zircônia sulfatada e HPW dispersando-os em suportes com elevadas áreas superficiais, como nanotubos de carbono, sílicas, caulim, MCM-41 e SBA-15 (PIRES *et al.*, 2014; SABOYA *et al.*, 2016, BRUM *et al.*, 2011; XIA *et al.*, 2002; JUAN *et al.*, 2007).

A sílica obtida da esponja de água doce "cauxi"¹, composta por 90 a 97 % de dióxido de silício, apresenta-se como uma alternativa promissora e econômica ao tetraetil ortossilicato (TEOS), uma fonte tradicional e cara de sílica. Além disso, a criação de esponjas em cativeiro (maricultura) facilita sua produção sustentável, viabilizando sua aplicação em síntese de materiais mesoporosos para catálise (LACERDA *et al.*, 2013b, BRAGA *et al.*, 2013, YANG *et al.*, 2010).

¹Cauxi é esponja de água doce que apresenta espículas silicosas formadas por dióxido de silício.

2. OBJETIVOS

2.1. GERAL

Preparar, caracterizar e testar catalisadores a base de MCM-41 sintetizados a partir da biossílica extraída do cauxi (*Metania kiliani*) com incorporação de HPW ou ZS para a esterificação do ácido oleico.

2.2. ESPECÍFICOS

- Preparar material mesoporoso MCM-41 a partir de cauxi pelo método hidrotermal e zircônia sulfatada pelo método sol-gel;
- Preparar catalisadores por impregnação de ácido 12-tungstofosfórico (HPW) comercial e zircônia sulfatada (ZS), em diferentes proporções na MCM-41;
- Caracterizar os materiais pelos métodos analíticos: Fluorescência de Raios X (FRX); Difração de Raios X (DRX); Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR); Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV); Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) e Isoterma de Adsorção/Dessorção de N₂ (método BET e BJH);
- Realizar o planejamento experimental dos catalisadores na reação de esterificação do ácido oleico (como reação modelo de produção de biodiesel) com metanol para os seguintes fatores: o tempo reacional, a relação molar e teor de catalisador;
- Quantificar o biodiesel usando o catalisador mais eficiente pelo método de titulação volumétrica e espectrometria no infravermelho.
- Avaliar as propriedades termodinâmicas e a cinética da reação de esterificação do ácido oleico com metanol;
- Determinar o número de ciclos de reutilização dos catalisadores.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. BIODIESEL e MEIO AMBIENTE

O consumo mundial de energia está crescendo incessantemente. Mas, a energia necessária para atender as demandas dos seres humanos é oriunda de fontes primárias como produtos petroquímicos, que não são renováveis e o uso racional desses produtos é uma miragem. Além disso, o estoque de produto petroquímico é limitado e não conseguirá atender a demanda de energia que está aumentando no mundo. Os produtos petroquímicos são altamente responsáveis pela poluição ambiental local e global, devido à emissão excessiva de gases de efeito estufa (principalmente de CO₂, NO₂ e SO₂) proveniente de sua combustão, como em motores e caldeiras (PATEL e SANKHAVARA, 2017).

De acordo com o Departamento de Energia dos Estados Unidos, o consumo de energia oriunda do petróleo nos países desenvolvidos em 2015 foi de 645 quatrilhões de BTUs², o equivalente a 119 milhões de barris por dia (ESTEVES e PEREIRA, 2016).

Mundialmente, o sistema de transporte desempenha um papel importante para desenvolver a economia, mas este depende diretamente do fornecimento de energia que está sendo mantido pelo uso de combustíveis fósseis, como gasolina e diesel. Sendo que, o consumo médio de energia no setor de transporte é aumentado em 1,1 % ao ano devido ao desenvolvimento da indústria de motorização, que poderá atingir 63 % de participação no aumento do consumo total global de combustível líquido no período de 2010 – 2040 (MAHMUDUL *et al.*, 2017).

O desmatamento, a fermentação entérica (processo digestivo que ocorre no rúmen com produção de metano por herbívoros ruminantes, como bovinos, ovinos, bubalinos e caprinos), termelétricas a combustíveis fósseis, processos industriais e o transporte (na emissão por queima de combustíveis fósseis) são os setores que contribuem para emissão de gases do efeito estufa globais (RIBEIRO *et al.*, 2018), sendo que maior consumo de combustível e emissão vem do setor de indústria e transporte (MAULIDIYAH *et al.*, 2017).

²BTU (unidade térmica britânica) é usada principalmente no Reino Unido e EUA. É uma medida do teor de calor dos combustíveis. O teor de energia ou de calor pode ser usado para comparar combustíveis diferentes numa base de igualdade.

O transporte terrestre representa um quarto das emissões globais de CO₂ relacionadas com a energia e cerca de 20 % das emissões globais de gases de efeito estufa (GEE). Mas, esse valor tende a aumentar devido ao crescimento significativo da indústria de motorização. O transporte rodoviário tem a maior participação (85,2 %) da emissão total de GEE seguido pelos setores de aviação, transporte marítimo e outros de menores proporções. Por conseguinte, a principal redução das emissões de CO₂ deve ser alcançada no transporte rodoviário (MAULIDIYAH *et al.*, 2017).

Consequentemente, as emissões veiculares, como as partículas, os hidrocarbonetos, os dióxidos de carbono, os monóxidos de carbono, os óxidos de enxofre e os óxidos de nitrogênio (NO_x) são responsáveis pela deterioração da qualidade do ar. A Figura 1 mostra a quota preditiva do consumo de energia global do setor de transporte e emissão de CO₂ (MAHMUDUL *et al.*, 2017).

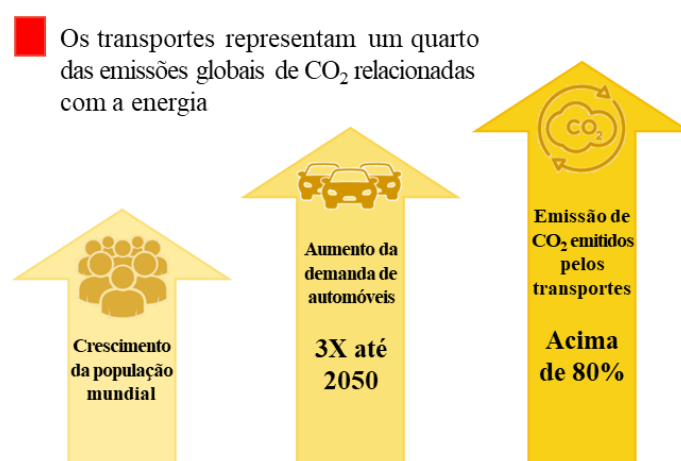


Figura 1. Previsão sobre a participação do setor de transporte na energia global e emissões de CO₂ adaptado de MAHMUDUL e colaboradores (2017).

Conforme informações do Ministério do Meio Ambiente do Brasil, o volume de emissões chega a 80 % entre indústrias, setor de transporte e termelétricas (RUBENS JUNIOR, 2017). O governo brasileiro tem estimulado o desenvolvimento de fontes de energia não convencionais entre essas estão: a geotérmica, a nuclear, a solar, a eólica, as provenientes de biomassa, em destaque os biocombustíveis. No Brasil, em 2016 o consumo de diesel foi maior que 1,4 vezes do que a gasolina (ANP, 2017a). Isto é devida, a ampla utilização dos motores a diesel em veículos de transporte, grupo gerador de energia para fins domésticos, comerciais, industriais e setores agrícolas.

Portanto, é necessário pesquisar alternativas renováveis e sustentáveis de fonte de energia para reduzir os problemas relacionados com a poluição ambiental e as questões do preço crescente de produtos petrolíferos (MAHMUDUL *et al.*, 2017).

Nesse contexto, o uso do biodiesel em substituição parcial ou total ao combustível fóssil traz grandes benefícios para o meio ambiente (LEITE e LEAL, 2007). Como benefícios as reduções de emissões de gases poluentes, tais como: monóxido de carbono (CO), dióxido de carbono (CO₂), hidrocarbonetos (HC), materiais particulados (MP) e óxidos de enxofre (SO_x), exceto para os óxidos de nitrogênio (NO_x) sem diminuição de emissões. Essas reduções, embora em menores proporções, persistem mesmo quando o biodiesel é utilizado em misturas binárias conforme mostrado na Figura 2 (SHEEHAN *et al.*, 1998).

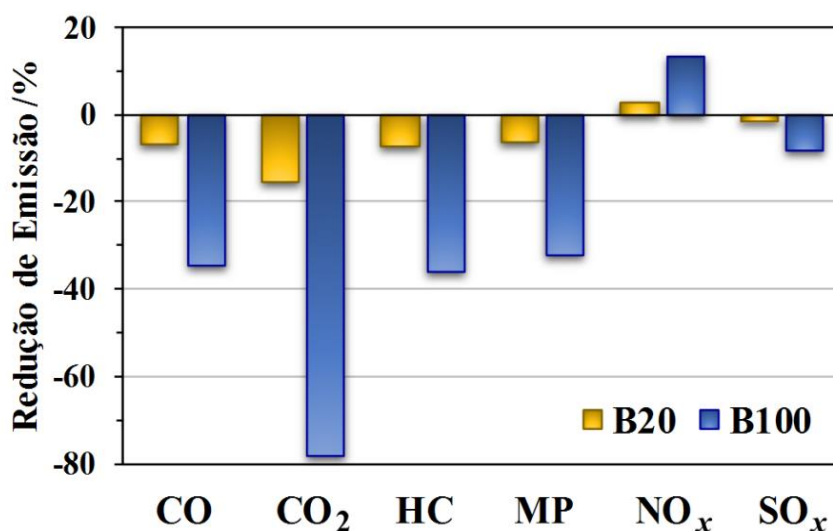


Figura 2. Comparação em percentual de emissão de poluentes do B20 (80 % de diesel e 20 % de biodiesel) e B100 (biodiesel puro), respectivamente, adaptado de SHEEHAN e colaboradores (1998).

3.2. BIOCOMBUSTÍVEL

Os biocombustíveis são substâncias derivadas de biomassa, ou seja, material orgânico que gera energia, tais como biodiesel, etanol, biogás, entre outros. Por serem biodegradáveis são praticamente livres de enxofre e compostos aromáticos, e não causam impactos elevados ao meio ambiente (ANP, 2017b).

A agência Nacional de Petróleo Gás natural e Biocombustível define o biodiesel como um combustível biodegradável, renovável derivado de óleos vegetais e gordura animal, ambientalmente correto obtido a partir de processo químico conhecido como

transesterificação. Por meio desse processo, os triglicerídeos reagem com um álcool primário gerando éster e glicerina. Sua principal aplicação está relacionada à ignição por compressão de motores (ANP, 2017). De acordo com a legislação brasileira para o biodiesel (Resolução nº 4 da ANP, de 2010), o produto final deve conter, no mínimo, 96,5 % de ésteres na composição.

A escolha da matéria-prima adequada é extremamente importante para a produção do biodiesel, pois os principais fatores para considerar uma boa fonte de produção de biodiesel são o teor de óleo vegetal e o rendimento obtido no processo de extração. Existem várias fontes de óleos vegetais comestíveis e não comestíveis, as mais comuns estão descritas na Tabela 1. Além de óleos de cozinha usados e gorduras animais.

Tabela 1. Matérias-primas mais comuns usadas em laboratório na produção de biodiesel.

Matéria-prima	Referência
Comestível	
Azeite	Canoira <i>et al.</i> , 2009
Óleo de amendoim	Moser, 2012
Óleo de coco	Jung <i>et al.</i> , 2017
Óleo de colza (canola)	Likozar e Levec, 2014
Óleo de farelo de arroz	Bessa <i>et al.</i> , 2017
Óleo de girassol	Dehghani <i>et al.</i> , 2017,
Óleo de milho	Gülüm <i>et al.</i> , 2015
Óleo de rícino (mamona)	Cavalcante <i>et al.</i> , 2010,
Óleo de soja	Geris <i>et al.</i> , 2007
Óleo de trigo	Karlsson <i>et al.</i> , 2016
Óleo de algodão	Dhamodaran <i>et al.</i> , 2017
Não Comestível	
Cártamo	Medeiros, 2011
Jatropha	Raia <i>et al.</i> , 2017
Jjoba	Canoira <i>et al.</i> , 2006
Microalgas	Mata <i>et al.</i> , 2010,
Moringa oleifera	Rashid <i>et al.</i> , 2008
Subproduto de Óleo de palma	Bhatia <i>et al.</i> , 2017
Óleo de peixe	Fu <i>et al.</i> , 2017
Pongamia glabra (karanja)	Patel e Sankhavara, 2017
Salvadora oleoides (Pilu),	Mandalia, 2013
Sementes de damasco	Wang e Yu, 2012
Sementes de tabaco	Veljkovic <i>et al.</i> , 2006

Vários países têm diferentes potenciais de matérias-primas para biodiesel. A Soja é a principal matéria-prima utilizada nos Estados Unidos, complementada com o óleo de fritura. O óleo de canola é a principal fonte de produção de biodiesel na Alemanha.

Enquanto isso, a Malásia e a Indonésia produzem biodiesel, principalmente, a partir de óleo de palma (BIODIESELBR, 2018). O óleo de palma bruto está no ranking mundial da produção de óleos, mas o seu preço de mercado em longo prazo torna-o antieconômico. Porém em maio de 2018 o Brasil aumentou sua produção de óleo de palma (BIODIESELBR, 2018).

A Figura 3 mostra o perfil das matérias-primas utilizadas para produção do biodiesel, sendo que o Brasil utiliza em maior quantidade o óleo de soja, em segundo lugar o sebo bovino e em terceiro materiais graxos que consiste de uma mistura de matérias-primas tradicionais em tanque e reprocessamento de subprodutos gerados na produção de biodiesel.

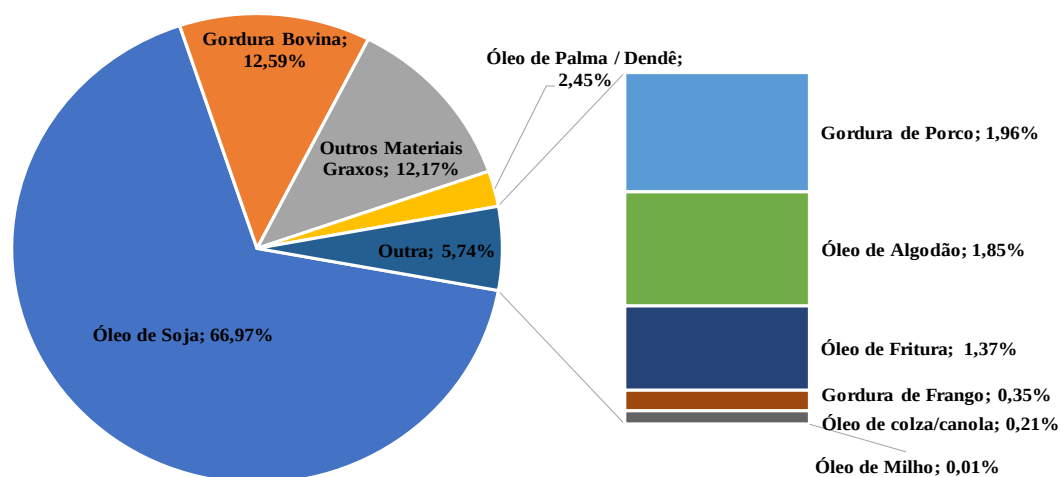


Figura 3. Matérias-primas³ utilizadas para produção de biodiesel no Brasil - Perfil Nacional adaptado da ANP (2018).

Estima-se o crescimento de consumo de 2 % ao ano de 2017 a 2019 e 4 % ao ano de 2020 em diante, para o setor alimentício e biodiesel da região Norte do Brasil. Para atender a demanda foi necessário plantio adicional de 85.000 hectares desde 2017. A agregação desta produção atenderá em parte a demanda a partir de 2022 até 2024 (ABRAPALMA/DENPASA, 2017). A associação dos produtores de Biodiesel relata que em 2018 foram produzidos 4,8 bilhões de litros de biodiesel no Brasil e que foram consumidos cerca de 4,2 bilhões de litros.

³Outros materiais: mistura de matérias-primas tradicionais em tanque e reprocessamento de subprodutos gerados na produção de biodiesel.

O uso direto de óleos vegetais como combustíveis para motores não é indicado devido sua baixa volatilidade e apresentam desvantagens tais como: combustão incompleta, formação de depósitos de carbono nos sistemas de injeção, diminuição da eficiência de lubrificação, obstrução nos filtros de óleo e sistemas de injeção, comprometimento da durabilidade do motor e formação de acroleína (uma substância altamente tóxica e cancerígena) pela decomposição térmica do glicerol (TASHTOUSH *et al.*, 2003; GARCIA, 2006). Para superar esses problemas é necessário que o óleo passe por um processo de modificação química para formação de biodiesel, o que tem se intensificado as pesquisas nesse assunto.

A Figura 4 mostra a pesquisa realizada na internet sobre evolução anual do número de artigos publicados com a palavra “Biodiesel” na base de dados da *Science Direct* (Science Direct, 2018), o que demonstra que as pesquisas na área de biodiesel cresceram consideravelmente nesses últimos anos (31482 publicações), justificando assim o grau de importância em desenvolver pesquisa neste assunto. Assim como o Ministério de Ciência, Tecnologia e Inovação (MCTI) investiu 30 milhões de reais em pesquisas na produção de biodiesel derivado de microalgas durante 6 anos no Brasil (MCTI, 2017).

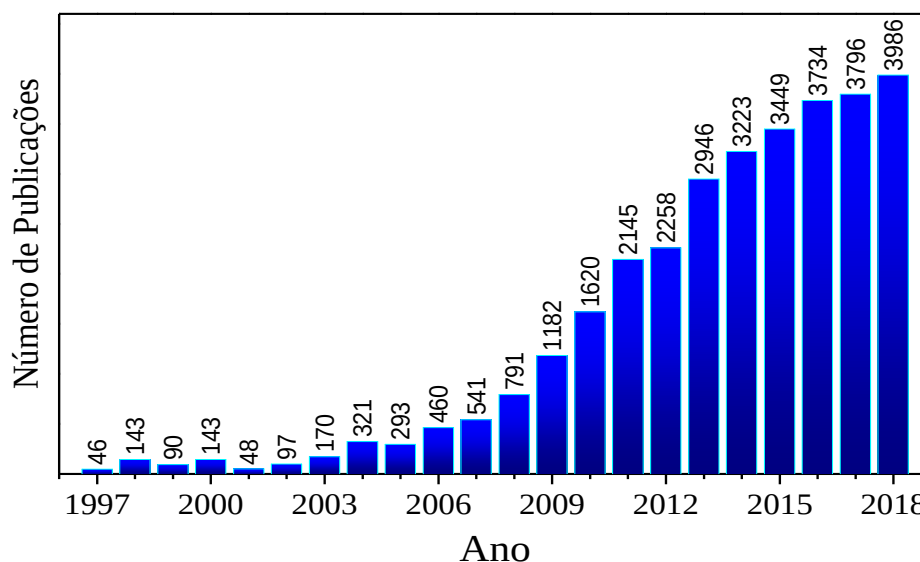


Figura 4. Número de publicações entre 1997 – 2018 obtidos na base de dados do Science Direct usando a palavra-chave: biodiesel. <https://www.sciencedirect.com/> Acesso em: 26 de dezembro de 2018.

Na Figura 5, tem a representação gráfica da produção mundial de biodiesel em 2015, de acordo com o boletim mensal dos combustíveis renováveis, onde os Estados Unidos foi o maior produtor de biodiesel e em sequência vem o Brasil e a Alemanha.

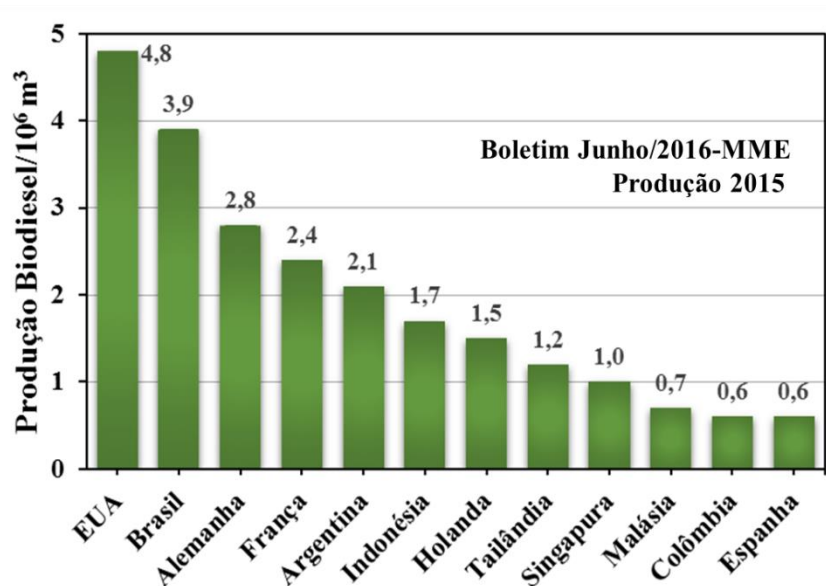


Figura 5. Produção mundial de Biodiesel em 2015, adaptado da ANP (2017).

3.2.1. PROCESSO DE OBTENÇÃO DO BIODIESEL

Existem três processos principais de produção de biodiesel: transesterificação de óleos e gorduras (triacilglicerídeos), esterificação de ácidos graxos e pirólise ou craqueamento.

A transesterificação de óleos vegetal também conhecida como alcoólise (Figura 6) é uma reação química na qual um éster (triacilglicerídeo) reage com um álcool na presença de um ácido ou base forte para formar uma mistura de ésteres monoalquílicos de ácidos graxos e o subproduto, o glicerol, que possui um bom valor comercial na indústria de cosméticos e produtos de limpeza (TALHA e SULAIMAN, 2016).

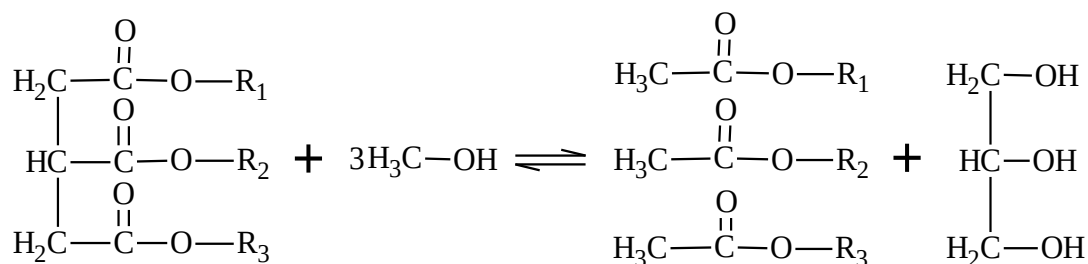


Figura 6. Reação da transesterificação de um triacilglicerídeo adaptado de GERIS (2007).

A reação de esterificação difere da transesterificação por partir de ácidos graxos livres (Figura 7), ao invés de triglicerídeos, o que a torna mais vantajosa e pela ausência de formação de glicerol.

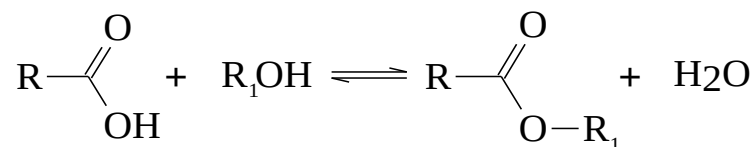


Figura 7. Reação da esterificação de um ácido graxo, adaptado de GERIS (2007).

A transesterificação e catálise básica homogênea são os mais utilizados para obtenção de biodiesel e glicerol a partir de óleo vegetal e álcool (AHMIA *et al.*, 2014).

A pirólise ocorre via aquecimento em temperaturas acima de 350 °C a partir da degradação de cadeias longas na formação de cadeias orgânicas menores (JAHIRUL *et al.*, 2012). Na pirólise pode-se usar biomassa primária como resíduos agrícolas (palha, caroço de azeitona e cascas de frutíferas) e resíduos sólidos (lodo de esgoto) na produção de bio-óleos (DERMIBAS, 2008). O biodiesel obtido a partir de métodos como microemulsão e pirólise levaria a uma combustão incompleta no motor devido a um baixo índice de cetano que consiste na medida da qualidade de combustíveis diesel (BORGES e DÍAZ, 2012; KNOTHE *et al.*, 2006).

Uma diversidade de alcoóis pode ser usada no processo de fabricação de biodiesel, porém alcoóis de menor massa molecular são os mais adequados como, por exemplo: metanol, etanol, propanol, butanol e 1-pentanol (BORGES e DÍAZ, 2012). A reação pode ser facilitada pelo catalisador utilizando álcoois alifáticos com 1 e 8 átomos de carbono. Geralmente, o metanol e o etanol são comumente escolhidos. A rota metílica é a mais utilizada na maioria dos países do mundo devido ao baixo custo. Entretanto, no Brasil é utilizado etanol por ser economicamente viável, pois o país é o segundo maior produtor do mundo. Além de uma decisão estratégica com inclusão social, implicações ambientais e econômicas (ARANSIOLA *et al.*, 2014). Segundo Paulillo e colaboradores (2007) relatam que empresas como Granol (Campinas-SP), Agropalma (Belém-PA), Brasil Biodiesel (Floriano-PI) e uma planta da Petrobrás no município de (Guamaré-RN) produziram biodiesel a partir etanol como reagente.

O metanol é geralmente obtido de fontes fósseis não renováveis e tem uma toxicidade muito elevada, trazendo problemas a saúde, levando inclusive a cegueira e câncer. Por outro lado, promove melhores rendimentos, permite a separação simultânea do glicerol. O etanol é geralmente obtido a partir da cana de açúcar, tem a vantagem de ser biodegradável e não ser tóxico, em contrapartida, apresenta dificuldades na separação entre o biodiesel e o glicerol, mesmo utilizando etanol anidro (AHMIA *et al.*, 2014).

3.2.2. CATALISADORES

O biodiesel pode ser produzido sem a presença de catalisadores, porém ficaria impossível realizar em larga escala, atender em tempo hábil e não aumentar o custo produtivo e energético envolvidos na reação. Isso também tem consequência à redução de rendimento dos ésteres formados (OTERA e NISHIKIDO, 2010).

Nesse contexto, o uso de catalisadores para fins energéticos vem sendo feito. O primeiro relato do uso de catalisador para biodiesel foi em 1937, quando o pesquisador G. Chavanne da Universidade de Bruxelas-Bélgica com a Patente Nº 422.877, relata o uso de óleo de palma na transesterificação em meio ácido para obtenção do biodiesel (KNOTHE *et al.*, 2006).

Conforme Le Page e colaboradores (1987), os catalisadores são considerados como compostos químicos capazes de direcionar e acelerar as reações termodinâmicas viáveis, sem alteração no fim da reação. Quando o catalisador é solúvel no meio reacional e apresenta uma única fase, a catálise é considerada homogênea, já em fase diferente e com possibilidades de diversas combinações de fases, neste caso é definida como catálise heterogênea.

Castro e colaboradores 2009 citaram que existem diversos catalisadores utilizados na reação de esterificação e transesterificação: ácidos e alcalinos (homogêneos e heterogêneos), silicatos, compostos de metais de transição, enzima lípases etc. (TALHA e SULAIMAN, 2016; NARASIMHARAO *et al.*, 2007).

Os catalisadores homogêneos ácidos têm maior preferência, devido a menores gastos e conversão elevada. Os catalisadores homogêneos ácidos comumente utilizados são ácidos sulfúrico (H_2SO_4), clorídrico (HCl) e sulfônico (H_2SO_3). No entanto, eles

possuem a inconveniência de uma elevada razão molar, elevado tempo reacional, são corrosivos e de difícil manuseio (PINTO *et al.*, 2005).

Os catalisadores homogêneos básicos também são relativamente de baixos custos e amplamente disponíveis. Os mais usados são hidróxido de potássio (KOH), metóxido de potássio (KOCH₃), hidróxido de sódio (NaOH) e metóxido de sódio (NaOCH₃) (LAM *et al.*, 2010).

Vicente e colaboradores (2004) observaram que o hidróxido de potássio é preferível ao hidróxido de sódio pela formação de emulsão estável, dificuldade de separação, maior formação de sabão e maior dissolução dos ésteres no glicerol.

Na catálise homogênea alcalina, a razão molar do óleo/álcool é de no mínimo 1:6, e fornece no final uma maior conversão dos ésteres (KNOTHE *et al.*, 2006). A quantidade de catalisador utilizado está entre 0,5 a 1 %. A temperatura de reação poder ser 25 a 120 °C, pois essas variações de temperaturas produzem diferentes teores de conversão, sendo considerado o valor padrão de 60 °C (SANTOS, 2007 e GAMBÁ, 2009).

As vantagens do uso de catalisadores alcalinos são: custos, disponibilidade de reagente, temperatura e pressão baixa, permite menores razões molares de óleo/álcool. Entretanto, tem possibilidade de ocorrer reação de saponificação, limitação a óleos de baixa acidez (< 0,5 %) e sem impurezas, a separação e purificação do glicerol é demorada e tem custo elevado. A água interfere com a reação e a baixa seletividade que leva a reações secundárias indesejáveis, porém a água e os ácidos graxos livres são os responsáveis pela desativação do catalisador e pela indesejável reação de saponificação (ARANSIOLA *et al.*, 2014).

Catalisadores heterogêneos são geralmente definidos como sólidos ou mistura de sólidos que aceleram uma reação química sem sofrer mudanças físicas, eles podem ser utilizados individualmente ou impregnados em um suporte. Muitas pesquisas sugerem o uso de vários catalisadores ácidos e básicos heterogêneos, com reutilização do catalisador (ARANTE e BIACHINI, 2013; BORGES e DÍAZ, 2012, JUAN *et al.*, 2007). No entanto, a catálise química heterogênea geralmente apresenta baixos rendimentos em comparação com a catálise alcalina homogênea. Os catalisadores heterogêneos facilitam a separação dos produtos e glicerol na reação de transesterificação.

Na literatura são encontrados diversos trabalhos que descrevem a utilização de catalisadores heterogêneos (BRAHMKHATRI e PATEL, 2012; BRUM *et al.*, 2011, JERMY e PANDURAGAN, 2008, LE PAGE *et al.*, 1987) que pode ser dividido em: ácidos e bases orgânicas, compostos de coordenação, líquidos iônicos, materiais lamelares, óxidos metálicos, sais inorgânicos e resinas trocadoras de íons (CORDEIRO *et al.*, 2011). BORGES e DÍAZ (2012) descrevem em um artigo de revisão, o desenvolvimento de diversos catalisadores (óxidos metálicos) utilizados na produção de biodiesel através da transesterificação e esterificação.

Atualmente, existem vários estudos pelo método de impregnação ou ancoragem utilizando suportes como alumina, sílica gel, zircônia, heteropolíácidos, zeólitas e peneiras moleculares (GERIS *et al.*, 2007).

Destaque também para várias pesquisas relacionadas às reações de esterificação e transesterificação envolve o uso de catalisadores ácidos heterogêneos (CARDOSO, 2011; CARMO JR *et al.*, 2009; GARCIA, 2006; GONG *et al.*, 2014, GOPINATH *et al.*, 2018). As peneiras moleculares mesoporosas não são frequentemente utilizadas como catalisadores puros. Geralmente, são utilizadas como suporte a partir do método de impregnação, ancoragem ou troca iônica. A vantagem de usar materiais mesoporosos em catálise são os poros relativamente grandes que facilitam a transferência de massa e a área superficial muito alta que permite uma alta concentração de locais ativos por massa de material.

O uso de MCM-41, por exemplo, como catalisador para a reação de esterificação foi relatado por Carmo Júnior e colaboradores (2009). A esterificação foi realizada com ácido palmítico com metanol, etanol e isopropanol na presença de Al-MCM-41 com diferentes razões molares de Si/Al (8, 16 ou 32), 0,6 % de catalisador, razão molar álcool/ácido palmítico 60/1, a uma temperatura de 130 °C por 2 h de reação atingindo 90 % de obtenção de ésteres. Os rendimentos da Al-MCM-41 com razão Si/Al igual a 8 são 79 % para metanol, 67 % para etanol e 59 % para isopropanol, respectivamente.

3.3. PENEIRA MOLECULAR MCM-41

Na década de 1990, foi apresentada por cientista da Mobil (Mobil Oil Corporation) à comunidade científica uma nova família de peneiras moleculares mesoporosas silicato/aluminossilicato, a M41S, tal estrutura apresentava poros uniformes excepcionalmente largos, com tamanho bem definido e com arranjo espacial regular (BECK *et al.*, 1992). Kresge e colaboradores (1992), em seu estudo sobre a síntese de materiais mesoporosos a partir de aluminossilicatos na presença de tensoativos, demonstraram que as estruturas desses materiais estão diretamente relacionadas ao tipo de surfactante e à fonte de silicato empregada.

As principais características de materiais mesoporosos da família M41S tais como: MCM-41, MCM-48 e MCM-50 (Figura 8) são:

- MCM-41 é termicamente estável, tem uma estrutura hexagonal na qual o poro encontra-se em forma unidimensional.
- MCM-48 é termicamente estável, apresenta uma estrutura cúbica, a qual os sistemas de poros têm um arranjo tridimensional.
- MCM-50 não é termicamente estável e sua estrutura é lamelar.

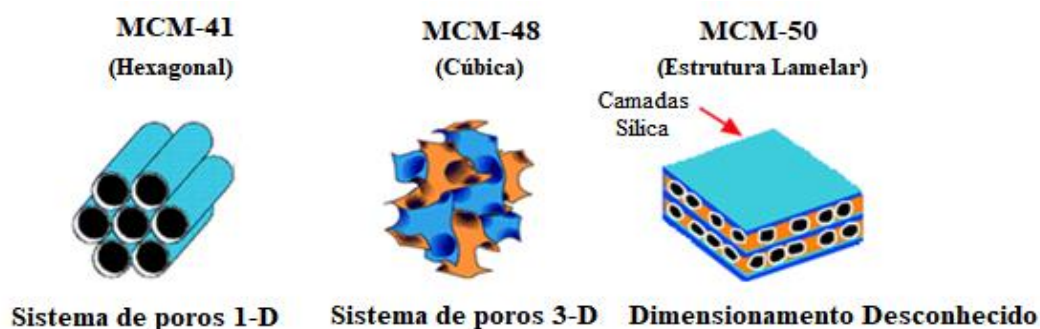


Figura 8. Representação das peneiras moleculares do Grupo Mobil, adaptado de Kresge e Roth (2013).

A peneira molecular que mais se destaca nessa família é a MCM-41, que apresenta um arranjo hexagonal altamente ordenado de poros unidimensionais, com uma distribuição de tamanho de poros variando de 20 a 100 Å (BECK *et al.*, 1992) conforme Figura 9. Além disso, apresenta também elevada área superficial específica, alto volume de poro, sendo aplicado para adsorção de moléculas de gás e líquidos, além de possuir aplicações na química, biologia e ciências de materiais.

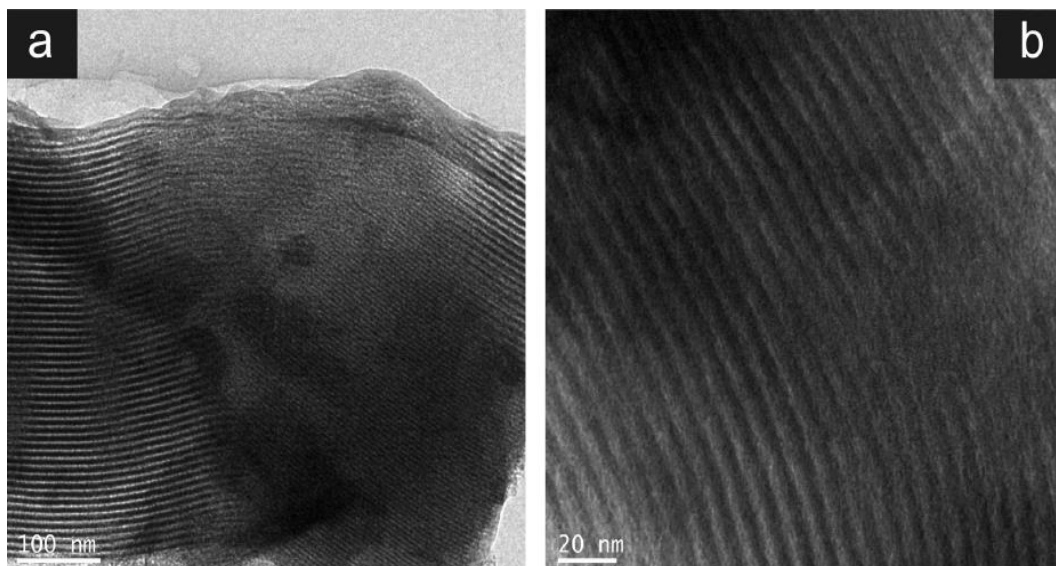


Figura 9. Microimagens de microscopia eletrônica de transmissão de MCM-41 **(a)** HRTEM⁴ dos canais da estrutura **(b)** arranjo ordenado adaptado Zhou e colaboradores (2014).

3.3.1. FORMAÇÃO DA MCM-41

Os agentes de atividade superficial são chamados de surfactantes que possuem a propriedade de diminuir a tensão superficial dos líquidos e pertencem ao grupo dos anfifílicos. Essa molécula consiste de duas partes, uma polar e outra apolar. Quando o solvente é a água, a parte solúvel é a cabeça hidrofílica e a insolúvel é a cauda hidrofóbica.

A

Figura 10 mostra a estrutura molecular do brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB), destacando a parte polar que contém heteroátomos e a parte apolar que contém um grupo de hidrocarbonetos do tipo alquil.

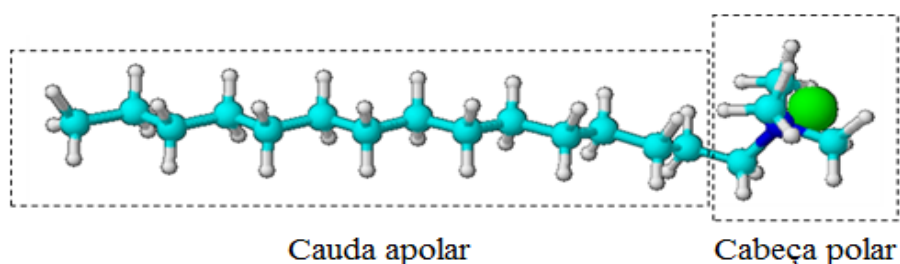


Figura 10. Molécula do brometo de cetiltrimetilamônio, $C_{16}H_{33}N(CH_3)_3Br$ (CTAB), adaptado por Negm e El Sabagh (2011).

⁴High-Resolution Transmission Electron Microscopy (tradução Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta Resolução).

Uma possível forma de interação entre a MCM-41 e o surfactante é considerando que a cabeça polar se liga ao precursor inorgânico para que haja a formação da estrutura mesoporosa inorgânica. O precursor então pode ser capaz de formar espécies poliônicas flexíveis, além de sofrer a polimerização (BERNAL, 2015).

A interação da MCM-41 é do tipo iônico, a Figura 11(a) mostra atrações eletrostáticas entre surfactante catiônico (S^+) e espécies inorgânicas aniônicas (I^-). Na Figura 11(b) demonstra a força eletrostática entre surfactantes aniônicos (S^-) e as espécies inorgânicas catiônicas (I^+) para pH abaixo do ponto de carga nula. Na Figura 11(c) e Figura 11(d) temos a demonstração das interações mediadas por contra íons, que permitem a montagem de espécies catiônicas ou aniônicas mediante íons, permitindo que as rotas de M41S sejam possíveis em condições ácidas e básicas (BERNAL, 2015).

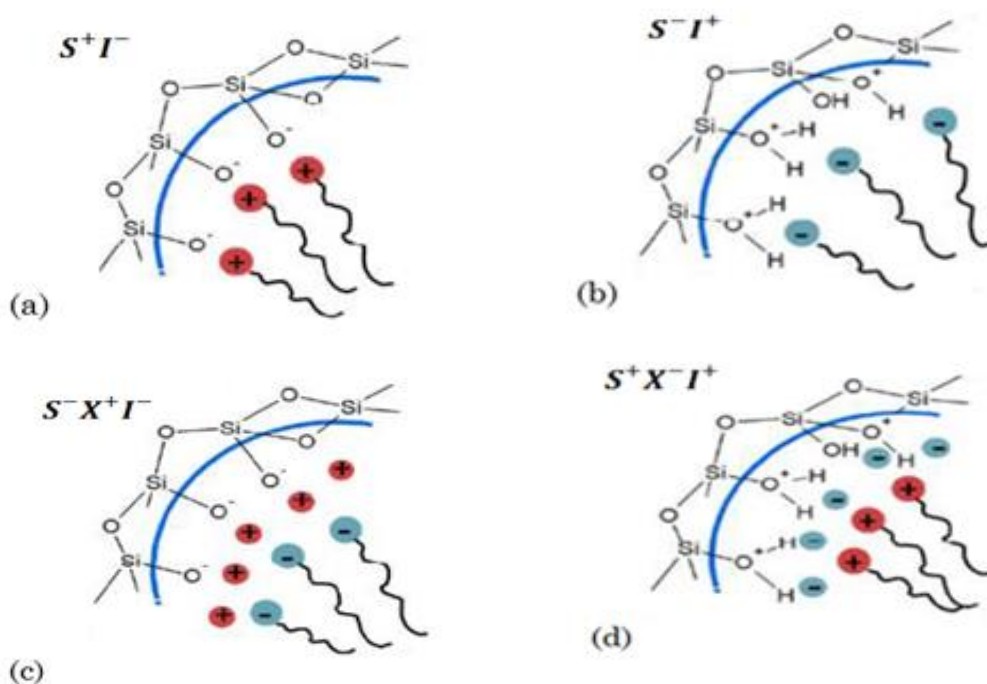


Figura 11. Interações eletrostáticas entre as espécies inorgânicas e a cabeça do surfactante baixo condições básicas ou ácidas (BERNAL, 2015).

O efeito do pH na síntese é muito importante, pois a alcalinidade da mistura reacional favorece a formação de espécies de silicatos altamente solubilizados e propensos ao processo de cristalização e formação da MCM-41. Na síntese original da MCM-41 feita pelos pesquisadores da Mobil, o pH foi ajustado entre 9-11 usando soluções de CH_3COOH e $NaOH$ (MIRANDA, 2011).

A formação das micelas depende da tensão superficial que é função da concentração de surfactante na solução. Para formação da MCM-41 foi usado o surfactante catiônico brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) em meio aquoso. Se a concentração do surfactante aumenta, as micelas podem-se deformar e adquirir diferentes formas. As micelas classificam-se de acordo com sua geometria das seguintes formas: esféricas, elipsoidais, cilíndricas, vermiformes, laminares e tubulares, conforme mostradas na Figura 122.

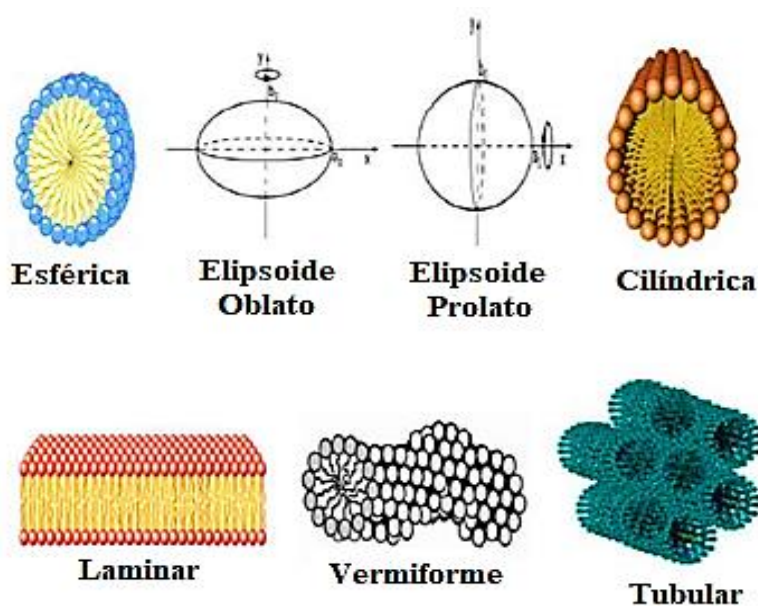


Figura 12. Classificação de micelas de acordo com a sua geometria (BERNAL, 2015).

A razão surfactante/ SiO_2 é um fator que influencia na síntese dos materiais do tipo M41S quanto maior esta razão, são formadas diferentes estruturas. Os grupos inorgânicos como silicato ou aluminossilicato quando interagem com o grupo polar do surfactante após a formação das micelas cilíndricas, polimerizam ao longo do cilíndrico. De acordo com Vartuli e colaboradores (1994), a mesofase formada depende da razão molar direcionador/sílica: se esta for menor que a unidade (< 1) a fase obtida é hexagonal (MCM-41); se estiver entre 1,0-1,5 a fase formada é cúbica (MCM-48); entre 1,2-2,0, os materiais são termicamente instáveis e forma-se a fase lamelar (MCM-50) e acima de 2,0 forma-se o octâmero cúbico ou silicato de cetiltrimetilamônio.

Salam e colaboradores (2015) prepararam catalisador de zircônia suportada em MCM-41 utilizando impregnação direta para atividade catalítica de cumeno e desidratação do isopropanol. Tais aplicações foram devido à alta capacidade catalítica do

material mesoporoso elucidado com estudo da morfologia de ordenação aumentada pela acidez local.

Tropecêlo e colaboradores (2010) desenvolveram em sua pesquisa heteropoliácidos imobilizados em mesoestrutura MCM-41 reações catalíticas de esterificação de ácido palmítico com metanol a 60 °C, assim como também os mesmos realizaram estudo da atividade catalítica do ácido 12-tungstotóxico na esterificação de ácido oleico e metanol, apresentando elevada atividade catalítica.

3.3.2. FONTE DE SÍLICA

Materiais mesoporosos ou peneiras moleculares são materiais que têm atraído a comunidade científica tanto para aplicações como para o desenvolvimento de novas rotas de síntese com diferentes fontes de sílica que são utilizadas na formação das estruturas das paredes da peneira molecular.

O grupo Mobil de forma convencional utilizou na produção de MCM-41 em sua síntese o precursor tetraetilortosilicato (TEOS) na década de 1992. Outras fontes comerciais de sílica também já foram utilizadas na síntese da peneira molecular como silicato de sódio (Na_2SiO_3), sílica pirolisada (Aerosil), sílica coloidal, sílica de tetrametilamônio, tetrametoxisilano (TMOS) (LELONG *et al.*, 2008 e ZUKAL *et al.*, 2007). No entanto, tais reagentes possuem de alto valor e aumentam o custo de produção desses materiais em massa (LIOU, 2011).

É possível sintetizar MCM-41 a partir de resíduos que contenham fontes alternativas de sílica de baixo custo, como caulim (SANTOS *et al.*, 2018), sílica gel residual (LACERDA *et al.*, 2013a), cinza de casca de arroz (BRAGA *et al.*, 2013) cinza de vulcão, erva daninha (*Carex riparia*), cinza de carvão, rejeito de diatomita e a esponja de água-doce (LACERDA *et al.*, 2013b).

3.4. ESPONJA DE ÁGUA DOCE – CAUXI

O silício é o segundo elemento em abundância na crosta terrestre depois do oxigênio com aproximadamente 27,7 % e é o mineral mais abundante nos solos, constituindo a base da estrutura dos argilominerais. Basicamente são encontrados na forma de quartzo, cristobalita, tridimita e opala (CALLISTER e RETHWISCH, 2008).

A forma opala biogênica dessas partículas é encontrada no solo, sendo essas absorvidas por plantas (raízes) passando pelo interior dos tecidos vegetais e passando por várias transformações até formarem a opala amorfa. Em matriz inorgânica, são encontrados em algumas cascas de moluscos (material calcário) ou em espículas de esponjas (*Phylumporifera*) das classes de *Demospongiae* e *Hexactinellida* (biomineral silicosa).

Esponjas de água doce são grupos mais diversificados de invertebrados e abundantes na vida selvagem. Elas fornecem abrigo e alimento a um grande número de organismos e protegem as partes descobertas de raízes contra brocas (JENSEN *et al.*, 2011). Elas podem chegar a alguns poucos mm ou até mais de 1 m de tamanho. Popularmente chamadas de cauxi, que de acordo com Machado (1947) a palavra é oriunda do nheengatú “cau” que significa coceira e “cy” significa mãe, portanto caucy seroa “mãe da coceira” (Figura 13).



Figura 13. Amostra de um exemplar de esponja de água doce (cauxi).

As esponjas também denominadas de poríferas estão divididas em quatro grupos: calcária que apresenta espículas de carbonato de cálcio sedimentado na forma de calcita ou aragonita, as demais apresentam espículas silicosas formadas por dióxido de sílica hidratado ($\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) associada ou não a fibra de espogina (rede de proteína) que são *Hexactinellida*, *Homoscleromorpha* e a *Demospongiae*. Esta última é a única encontrada em ambiente dulcícola, ou seja, ecossistema de água doce (ALMEIDA e BERLINCK, 1997).

Elas crescem em sua maioria, em grandes variedades de substratos, principalmente em áreas periodicamente inundadas próximas a praias, lagos, sobre pedras

ou em substratos fixadas em troncos, galhos de árvores pilares de pontes (VOLKMER-RIBEIRO e PAULS, 2000). Apresentam coloração bem variada, muitas vezes devido à simbiose com bactérias ou algas unicelulares. Podem ser vermelhas, amarelas, laranjas, verdes, púrpuras, entre outras. No entanto, perdem a cor fora da água.

Elas são organismos multicelulares do tipo poríferos (*Demospongiae* e *Hexactinellids*) que podem viver em água doce ou salgada e alimentam-se por filtração ativa e bombeamento de água através das paredes do corpo, além de desempenhar um papel bastante importante no ecossistema aquático, sendo responsável por filtrar uma grande quantidade de água, adsorver matéria orgânica dissolvida, remover 99 % das bactérias circundantes, sendo em alguns casos destruidoras de substratos calcários (CANTARELLI, 2003).

Na bacia Amazônica, o rio Amazonas é o maior rio de águas negras do mundo, essa coloração é devido à grande concentração de ácidos húmicos (BARROS *et al.*, 2014). Nesta região as esponjas predominantes são as dulcícolas dos gêneros *Metaniae* *Drulia* (família *Metaniidae*) (VOLKMER-RIBEIRO e PAULS, 2000) que possui características específicas. O esqueleto das esponjas de água doce consiste em junções orgânicas sedimentadas através de espículas de sílica amorfa hidratada de vários comprimentos e diâmetros junto com colágeno moldando sua morfologia [Figura 14(a)] (KALINOVSKI *et al.*, 2015).

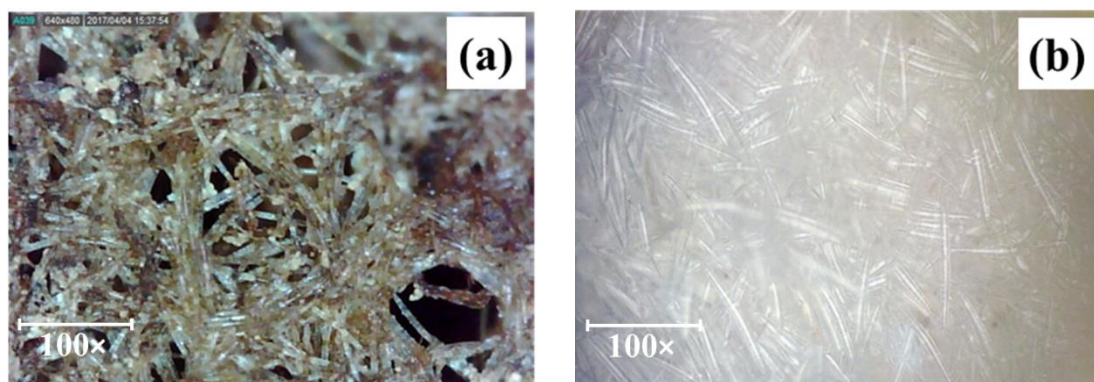


Figura 14. Imagens de microscopia óptica (a) estrutura esquelética e (b) imagem de espículas de esponjas de água doce (cauxi) ampliação de 100×.

As esponjas são os únicos animais a usarem sílica hidratada como material esquelético (MÜLLER *et al.*, 2009). A presença da espícula na estrutura das esponjas possui duas funções: a primeira é de proteger contra predadores e a segunda função de

sustentação para que câmaras não colapsem (corpo) (ROHDE e SCHUPP, 2011; URIZ *et al.*, 2006).

As espículas são ricas em sílica amorfa (fase opala), sendo suplementada pela rede orgânica de colágeno. Essas espículas, devido à sua constituição mineral, após a morte e putrefação das esponjas [Figura 14(b)], são liberadas da matriz de colágeno e entram em suspensão no meio líquido, com qualquer movimento das águas (VOLKMER-RIBEIRO e BATISTA, 2007). Dependendo do tipo de porífera, ambas podem apresentar canais axiais na ordem de micrômetros, sendo que as *Hexactinellida* apresentam canais axiais que mostra uma secção transversal quadrada ou retangular (WERNER *et al.*, 2017).

Diferentemente de esponjas dulcícolas do sul do país, na Amazônia esses animais podem alcançar vários quilos em um único espécime, sendo possível coletar grandes quantidades nas vigas de sustentação dos portos, por exemplo. Na manutenção destas vigas, são raspadas grandes quantidades deste material, sendo depositado em lixões comuns ou jogado nos rios. O mesmo procedimento cada vez mais comum na Amazônia é realizado na limpeza de comportas de usinas hidrelétricas como Balbina e Curuá-Uma, no município de Presidente Figueiredo, no estado do Amazonas (LACERDA *et al.*, 2013b).

A diversidade das esponjas, com aproximadamente 8.000 espécies já descritas e uma estimativa total de 10.000 a 15.000 espécies nos oceanos, destaca-se no reino marinho (LAPORT *et al.*, 2009). Esses organismos são únicos em sua capacidade de polimerizar biomateriais, possuindo uma biomassa composta por mais de 75 % de espículas, conforme evidenciado por análises químicas (URIZ *et al.*, 2006).

Na classe *Demospongiae*, a matriz de biossílica presente nas espículas apresenta propriedades mecânicas notáveis, como elevada resistência, rigidez, tenacidade, dureza e resiliência (GRANITO *et al.*, 2016). Essas características tornam a biossílica um material atrativo para diversas aplicações.

A extração de biossílica tem despertado crescente interesse científico, sendo vista como uma fonte alternativa promissora de sílica. Seu potencial é evidente na viabilização da produção de materiais avançados e biomateriais, com aplicações em indústrias como a química fina e a cerâmica (JENSEN *et al.*, 2011). No entanto, sua utilização enfrenta

desafios importantes, incluindo questões relacionadas à disponibilidade, cultivo e reprodutibilidade. Esses fatores exigem atenção especial, particularmente no contexto de sistemas de aquicultura, para garantir a sustentabilidade e viabilidade do processo.

O Brasil vem realizando pesquisas nesta área nos últimos anos (desde 1994), as quais deverão gerar resultados compensadores para a ciência e a sociedade, tais como: modelo de resina, desenvolvimento de monitor sensível ao toque, vídeos educativos mostrando a capacidade de ação integrada das esponjas, esponjas de banho e maricultura, cerâmicas, farmacologia a partir de derivados de análogos de substâncias dentro outros (MURICY *et al.*, 2002).

Os números de novos compostos gerados por esponjas (poríferas) pesquisados no período de 2001 a 2012 (Figura 15) permitiram diversas descobertas e contribuíram com mais de 20 % (MEHBUB *et al.*, 2016).

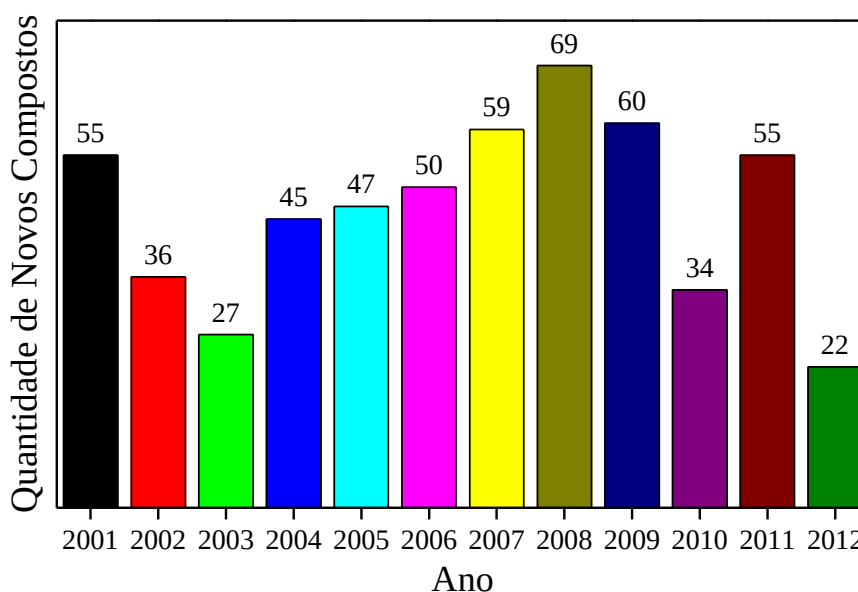


Figura 15. Número de novos compostos gerados a partir da esponja *Dictyoceratida* entre 2001 e 2012, adaptado de Mehbub e colaboradores (2016).

As substâncias descobertas incluem alcaloides, nucleosídeos terpenos e peptídeos cíclicos. Barros e colaboradores (2014) estudaram a utilização de Fluorescência de Raios X (FRX) para determinar a composição elementar da esponja Dulcícola *Metania fittkau* Volkmer-Ribeiro dos rios Negro e Tapajós e observaram em todas as amostras, além de silício e ferro, a presença residual dos elementos S, Cl, V e Cu.

A investigação de novos compostos tem motivado interesse em algumas empresas de biotecnologia de forma sustentável, por exemplo, PoriFarma (Holanda) empresa que extrai e fabrica produtos à base de esponjas marinha, PharmaMar que é líder em desenvolvimento e comercialização de remédios oriundos do mar (CUSTÓDIO e HAJDU, 2011).

Pesquisas utilizando esponjas marinhas demonstram potenciais como catalisador devido bons rendimentos. Conforme Shushizadeh e colaboradores (2012) o uso de esponja marinha com nano cristais de CuO na síntese de Sulfonamidas à temperatura ambiente com excelentes rendimentos entre 75-93 %. Hindryawati e Maniam (2015) relataram o uso de esponja marinha (*Demospongiae*) com Sódio como catalisador na transesterificação assistida por ultrassom converteu com sucesso óleo de cozinha residual em biodiesel com 98,4 % de rendimento.

3.5. INCORPORAÇÃO DE HETEROPOLIÁCIDO (HPA)

Os heteropoliácidos (HPA) constituem uma classe especial dos polioxometalatos. Existem várias estruturas para os HPA's, dentre elas as de Anderson (XM_6O_{24}), Dawson ($\text{X}_2\text{M}_{18}\text{O}_{62}$), Keggin ($\text{XM}_{12}\text{O}_{40}$), Silverton ($\text{XM}_{12}\text{O}_{42}$) e Waugh (XM_9O_{32}). Cada uma delas tem propriedades diferentes devido ao heteroátomo. Os heteropoliácidos mais estudados e utilizados em catalise são os da série de Keggin (KOZHEVNIKOV, 2002).

A estrutura do heteropoliácido normalmente é um ânion central (fosfato, silicato ou borato), encontram-se no centro de um poliedro, cujas arestas são compostas por óxidos de metais de transição (JOSÉ e PRADO, 2005). São constituídos basicamente por “clusters” de óxidos de metais de transição $(\text{MO}_m)_x$, com elevado poder de oxidação envolvendo um oxoânion $(\text{XO}_n)_y$, X é denominado de heteroátomo (As, B, Ge, P e Si), tetraédrico, octaédrico ou icosaédrico (pirâmides quadradas-bases). São distinguidos com base na sua composição química em isopoliânions, compostos que apresentam apenas um tipo de metal, e heteropoliânions, apresentam mais de um tipo metal. Este aglomerado alcança sua neutralidade elétrica ao ligar-se a outros cátions formando as estruturas secundárias e terciárias do composto.

Os HPA's possuem três estruturas que os compõe:

- estrutura primária (ânion Keggin) possui um grande poliânion;

- estrutura secundária é composta do poliânion, o contra cátion, água de hidratação e outras moléculas;
- estrutura terciária é o conjunto de poliânions, contra cátions e água de hidratação que formarão o sólido e determinar a morfologia do cristalito.

O ânion Keggin (Figura 16) é composto por um tetraedro central XO_4 rodeado por 12 octaedros MO_6 .

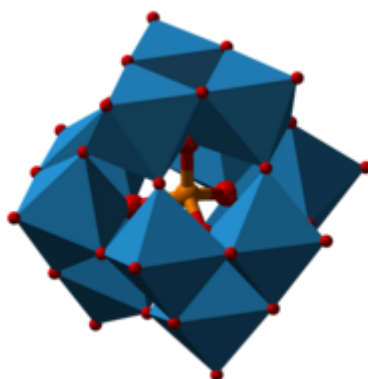


Figura 16. Estrutura de Keggin em forma de poliedro do tipo $XM_{12}O_{40}^{n-}$, como exemplar a estrutura do anion fosfotungstato (<https://pt.wikipedia.org/wiki/Heteropoli%C3%A1cido>).

Os heteropoliácidos do tipo Keggin apresentam uma estrutura primária de tetraedro central PO_4 ligado a 12 octaedros WO_6 através de ligações de hidrogênios apical (ARANTE e BIANCHI, 2013).

Na Tabela 2 constam as diferentes estruturas cristalinas a partir de ânions com diferentes graus de hidratação (GOMES JR, 2008). Estes aglomerados de metal têm uma ampla gama de propriedades físicas e químicas, e podem atuar como blocos de construção de novos materiais.

Tabela 2. Fórmulas e estruturas cristalinas para algumas HPW (adaptado GOMES JR, 2008).

Fórmula	Sistema Cristalino	Grupo espacial
$H_3PW_{12}O_{40} \bullet 6H_2O$	Cúbico	$Pn\bar{3}m$
$H_3PW_{12}O_{40} \bullet 14H_2O$	Triclínico	$P1$
$H_3PW_{12}O_{40} \bullet 24H_2O$	Romboédrico tipo B	$R3m$
$H_3PW_{12}O_{40} \bullet 29H_2O$	Cúbico tipo B	$Fd\bar{3}m$

Os heteropoliácidosdo tipo Keggin (diâmetro 1,2 nm) são ácidos fortes de Brönsted, apresentam boa estabilidade térmica (300-400 °C), boa solubilidade em água e

solventes orgânicos, e tem alta acidez, geralmente maior que os ácidos minerais como H_2SO_4 (KOZHEVNIKOV, 2002).

Os heteropoliácidos têm várias aplicações. Adsorvem ouro, prata e carbono, sendo explorados na tecnologia de revestimento. Eles possuem duas importantes propriedades, o fotocromismo (mudança de cor por incidência de luz) e o eletrocromismo (mudança de cor devido aplicação de tensão), e por isso são usados em toners, membranas, filmes, dispositivos eletrônicos e pigmentos. Também são muito utilizados na catálise homogênea e heterogênea (LONG *et al.*, 2010).

Os HPA's são superácidos considerados ambientalmente amigáveis. Eles possuem inúmeras aplicações devido as suas propriedades como baixa volatilidade, baixa tendência à corrosão, e alta seletividade e atividade para diversas reações. Também possui uma área superficial específica menor que $10 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (OLIVEIRA, 2013).

Um dos grandes interesses na catálise é a utilização desses materiais suportados em peneiras moleculares para aplicação como catalisadores heterogêneos, assim aumentam a área superficial e dão maior acesso dos seus sítios ativos ao reagente (LIU *et al.*, 2009; XIE *et al.*, 2013).

Os ácidos 12-tungstofosfórico ($\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$; HPW) são facilmente solúveis em meio polar (MATTOS *et al.*, 2017) e quando suportados em alguns materiais apresentam resultados de atividade catalítica que dependem das condições de pré-tratamento e elevado teor de ácido (CARDOSO, 2011), são ativos tanto em catálise ácida quanto em redox (OLIVEIRA, 2013).

3.6. INCORPORAÇÃO DE ZIRCÔNIA SULFATADA (ZS)

A zircônia sulfatada (ZS) ou sulfato de zircônio é um óxido inorgânico modificado com ânions, amplamente reconhecido como um catalisador ácido sólido eficaz, por catalisar inúmeras reações em uma ampla faixa de temperatura (BRUM *et al.*, 2011).

Os primeiros pesquisadores a relatar a síntese e aplicação catalítica da zircônia sulfatada foram Holm e Baily, em 1962. A atividade e seletividade de catalisadores de zircônia são significativamente influenciadas pelo método de preparação, fase do catalisador zircônia e outros parâmetros.

Na Figura 17, são apresentadas as três estruturas cristalográficas da zircônia pura: fase monoclinica, estável até 1.170 °C; tetragonal entre 1.170 – 2.370 °C; e cúbica entre 2.370 – 2.680 °C (SILVA, 2011; EJTEMAEI *et al.*, 2014).

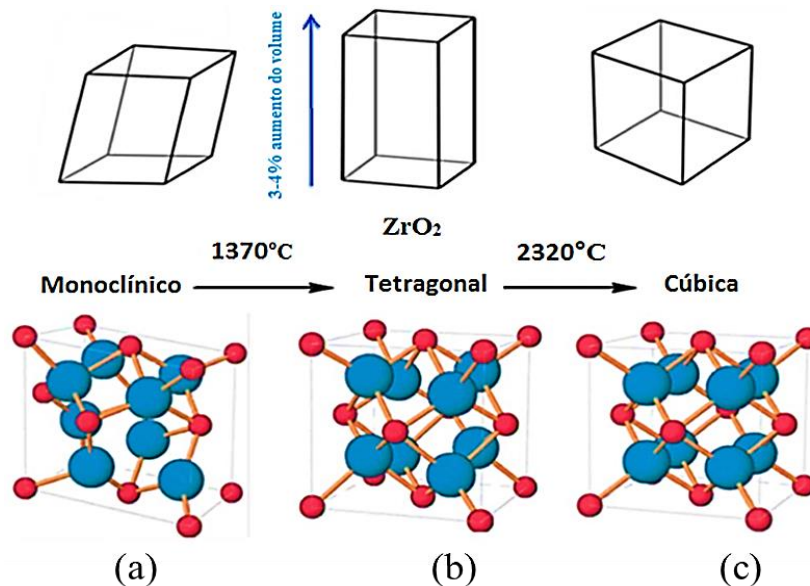


Figura 17. Estrutura da zircônia (a) monoclinica, (b) tetragonal e (c) cúbica, adaptado de Brog e colaboradores (2013).

A zircônia (ZrO_2) é produzida a partir do mineral zircão ou zirconita (silicato de zircônio; $ZrSiO_4$) ou na forma de dióxido de zircônio natural Baddeleyita (YOSHIMURA *et al.*, 2007).

Na preparação da ZS, a estrutura tetragonal é geralmente formada durante a cristalização de sua síntese, o aumento de temperatura na calcinação transforma a fase amorfa em fase cristalina tetragonal (KHAJAVI e BABALUO, 2015).

Ono e Hattori (2012) e Corma e colaboradores (1994) verificaram a influência do *pH* de precipitação na síntese da zircônia sulfatada e concluíram que a fase monoclinica é formada predominante em *pH* < 3. Enquanto que, em valores intermediários de *pH* a composição varia muito e pode ocorrer a mistura de fases (tetragonal e monoclinica). A fase tetragonal é obtida predominante em *pH* > 13 de precipitação. Dentre as fases que a zircônia apresenta, a fase tetragonal é a mais importante, pois é responsável pela acidez do catalisador.

Srinivasan e colaboradores (1988) observaram que o tempo necessário para atingir o *pH* do precipitado desempenha papel fundamental na obtenção final do óxido após calcinação. A rápida precipitação fará com que a fase monoclinica predomine enquanto que uma precipitação lenta em torno de 8 h predominará a formação da fase metaestável tetragonal na faixa *pH* entre 7-11.

A zircônia sulfatada tem sido largamente empregada como catalisador nas últimas décadas, sendo substituto de ácidos fortes em vários processos industriais que visa reduzir ou eliminar o uso de materiais corrosivos e perigosos. Ela é considerada um material sólido menos agressivo ao ambiente, ecologicamente corretos (DAVIES *et al.*, 2015).

A superfície de ZS possuem ambos os sítios ácidos de Lewis e de Brönsted. A quantidade relativa destes centros é fortemente dependente do método utilizado para a preparação do catalisador e a temperatura de calcinação em ar (DAVIES *et al.*, 2015; SARAVANAN *et al.*, 2016).

Diversos métodos de preparação da zircônia sulfatada são descritos na literatura. De acordo com Yadav e Nair (1999), estes métodos diferem principalmente no tipo de precursor, tipo de agente precipitante NH_4OH , $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$ e $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$, tipo de agente sulfatante $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, H_2SO_4 e temperatura de calcinação 500-700 °C. Sun e colaboradores (2005) utilizou a metodologia “solvent-free” ou método a seco, em que os reagentes, $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ e $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, são misturados em estado sólido, sem nenhum tipo de solubilização. Já Gore e Thomson (1998) utilizaram o método de precipitação e o mesmo agente precursor, porém com agente precipitante sendo NH_4OH .

A ZS é um catalisador de alta eficiência, baixa toxicidade (não carcinogênico), ambientalmente correto e facilmente manipulável. O desempenho deste catalisador depende da sua característica superácida (*pH* < -16,4), sendo superior ao *pH* do ácido sulfúrico (*pH* < -11,9). Mas apesar de tantas qualidades sua estrutura ainda é bastante controversa, sua área superficial específica é baixa. Porém a literatura entra em consenso que para a obtenção de sítios ácidos, são necessários temperatura de calcinação em torno de 600 a 650 °C (BRUM *et al.*, 2011).

A zircônia possui muitas propriedades por ser um material cerâmico, tendo destaque na Engenharia (sensores, refratários dentre outros), Medicina (próteses

ortopédicas) e Odontologia (biocompatibilidade) (SILVA, 2011). Os óxidos modificados apresentam diversas aplicações na indústria química e, neste meio, os catalisadores como, sulfato de zircônia [$\text{Zr}(\text{SO}_4)_2$], zircônia sulfatada ($\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$) apresentam excelentes atividades catalíticas em uma ampla faixa de temperatura e característica superácida.

A zircônia sulfatada tem sua estrutura incerta, embora exista intensa pesquisa sobre esse assunto. Atualmente, são apresentados diversos modelos estruturais para a zircônia sulfatada e para a formação de sítios ácidos de Brønsted e Lewis (BRUM, 2011).

Das aplicações de biodiesel, o trabalho de Saravanan e colaboradores (2016) utilizou zircônia sulfatada na esterificação de ácido palmítico com metanol para sintetizar metilpalmitato e obteve uma catálise de 90 % de rendimento a 60 °C com 6 % de massa do catalisador e sob condições sem solvente, utilizando hexano o rendimento foi mais elevado ainda.

A incorporação de zircônia sulfatada (ZS) na MCM-41 visa combinar as propriedades únicas de ambos os materiais para aplicações catalíticas avançadas, explorando sinergias que superam suas características individuais. Apesar de a zircônia apresentar diâmetros de poros maiores que os da MCM-41, essa diferença permite criar materiais com porosidade hierárquica, combinando mesoporos regulares da MCM-41 com os poros mais amplos da zircônia, o que favorece a difusão de moléculas reagentes de diferentes tamanhos. A ZS, por ser altamente ácida devido aos grupos sulfatos, aumenta a acidez do compósito, essencial para reações ácido-dependentes, como craqueamento, esterificação e transesterificação. Além disso, a zircônia melhora a estabilidade térmica e mecânica da MCM-41, conhecida por sua fragilidade estrutural, e contribui com funcionalidade ácida e maior atividade catalítica, tornando o material versátil para aplicações como isomerização de alcanos, reações de alquilação e síntese de biodiesel. Assim, a integração desses materiais resulta em um catalisador robusto e eficiente, com maior acessibilidade aos sítios ativos e melhor desempenho em reações heterogêneas.

3.7. REFINAMENTO RIETVELD

O refinamento Rietveld é uma das técnicas mais poderosas para a análise estrutural, determinação cristalina, medidas dos parâmetros de rede e a análise quantitativa de DRX, método do pó (MCCUSKER *et al.*, 1999, BONETTO *et al.*, 2003).

O método consiste no ajuste ponto a ponto de todas as intensidades obtidas experimentalmente ($y_{i,obs}$) com as intensidades calculadas ($y_{i,calc}$) baseada em um determinado modelo cristalino (padrão), efeitos óticos de difração, fatores instrumentais e outras características da amostra. Os parâmetros incluídos no modelo são ajustados utilizando o método dos mínimos quadrados visando à minimização do resíduo S_y (função residual) dado pela Equação 1:

$$S_y = \sum_i w_i (y_{i,obs} - y_{i,calc})^2 \quad (1)$$

onde $y_{i,obs}$ e $y_{i,calc}$ são as intensidades observada (ou experimental) e calculada, respectivamente, e w_i é o fator de peso da distribuição no i -ésimo ponto. Ao final do refinamento serão fornecidos os parâmetros estruturais como: parâmetros de rede, fator de ocupação, posições atômicas, largura à meia altura da reflexão (sigla inglesa, FWHM - Full Width at Half Maximum). A intensidade calculada para ponto i no padrão de difração tem a seguinte expressão (Equação 2):

$$y_{i,calc} = s \sum_K L_K |F_K|^2 \Phi(2\theta_i - 2\theta_K) P_K + y_{i,bkg} \quad (2)$$

onde s é o fator de escala, K representa os índices de Miller (hkl) para uma reflexão Bragg, L_K contém os fatores de Lorentz, polarização e multiplicidade, F_K é o fator de estrutura para o K -ésima reflexão de Bragg, Φ é a função perfil da reflexão, $2\theta_i$ é a posição de cada ponto, $2\theta_K$ é a posição central da reflexão K de Bragg, P_K é a função orientação preferencial e $y_{i,bkg}$ é a intensidade do “background” para o i -ésimo ponto. Os critérios quantitativos para avaliar um bom ajuste são feitos pelo monitoramento dos R 's, chamados de fatores de confiança que são cinco no total. Mas, os fatores estatisticamente mais significativos são R_{wp} (fator de peso padrão) e R_{esp} (fator esperado) expressos matematicamente na Equação 3 e na Equação 4, respectivamente:

$$R_{wp} = \sqrt{\frac{\sum_i w_i (y_{i,obs} - y_{i,calc})^2}{\sum_i w_i y_{i,obs}^2}} \quad (3)$$

$$R_{esp} = \sqrt{\frac{N - P}{\sum_i w_i y_{i,obs}^2}} \quad (4)$$

onde N é o número de pontos experimentais e P é o número de parâmetros ajustados. O χ^2 é outro índice de qualidade de ajuste, também conhecido como goodness-of-fit (GOF), que pode ser determinado pela razão R_{wp} e R_{esp} (Equação 5):

$$\chi^2 = \frac{R_{wp}}{R_{esp}} \quad (5)$$

e deve ser equivalente a 1,0 em um refinamento considerado perfeito, ou melhor, refinamentos otimizados (GOBBO, 2009; POST e BISH, 1989).

3.8. MÉTODO BRUNAUER-EMMETT –TELLER (BET) e MÉTODO BJH

A isoterma de adsorção/dessorção é bastante utilizada para determinar propriedades texturais de materiais mesoporosos e a área superficial específica dos materiais, volume, diâmetro e distribuição de poros. O processo ocorre quando um gás passa sobre a amostra resfriada à temperatura do nitrogênio líquido (77 K), sob pressões de até 2 atm e pressões relativas p/p_0 inferiores a 0,3. No caso do gás N_2 , este é adsorvido fisicamente a cada valor de pressão, produzindo alterações na composição da saída, as quais são registradas por um detector de condutividade térmica ligado a um registrador potenciométrico. Ao aquecer a amostra, o N_2 líquido é dessorvido, perdendo o contato com a célula de amostragem, o que possibilita obter a curva de adsorção/dessorção de N_2 .

A área superficial específica foi determinada pela equação de Brunauer-Emmett-Teller (BET). A Equação 6 é usada para determinar área superficial específica:

$$\frac{1}{Q \left[\left(\frac{p}{p_0} \right) - 1 \right]} = \frac{c - 1}{Q_m c} \left(\frac{p}{p_0} \right) + \frac{1}{Q c} \quad (6)$$

onde p e p_0 são, respectivamente, as pressões de saturação e de equilíbrio do adsorvato na temperatura de adsorção, Q é quantidade de gás adsorvido, Q_m é a quantidade de gás adsorvida na monocamada e c é a constante de BET.

A Equação (6) é uma isoterma de adsorção que pode ser traçada com uma linha reta com $\{Q[(P/P_o) - 1]\}^{-1}$ no eixo y e p/p_o no eixo x . A relação linear dessa equação é usada para calcular a quantidade de gás adsorvido na monocamada e a constante de BET, conforme mostrado nas equações 7 e 8 abaixo:

$$Q_m = \frac{1}{A + I} \quad (7)$$

$$c = 1 + \frac{A}{I} \quad (8)$$

onde A e I são, respectivamente, os coeficientes angular e linear da equação da reta. A área superficial total (Equação 9) e a área superficial específica (Equação 10) são dadas abaixo:

$$S_{total} = \frac{Q_m N s}{V} \quad (9)$$

$$S_{BET} = \frac{S_{total}}{m} \quad (10)$$

onde N é constante de Avogadro ($6,022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$), s é a área da secção transversal de adsorção, V é o volume molar do gás adsorvato e m é massa da amostra ou adsorvente.

O volume total de poros (V_p) foi definido como a quantidade máxima de N_2 adsorvido à pressão relativa de $p/p_0 = 0,99$. O diâmetro de poro (D_p), foi calculado com a razão entre $4V/S_{BET}$ e distribuição de tamanho de poro foi analisada pelo método BJH.

A IUPAC classifica as isotermas de fisissorção observadas em amostras com estruturas específicas de poros em seis grupos conforme Figura 18.

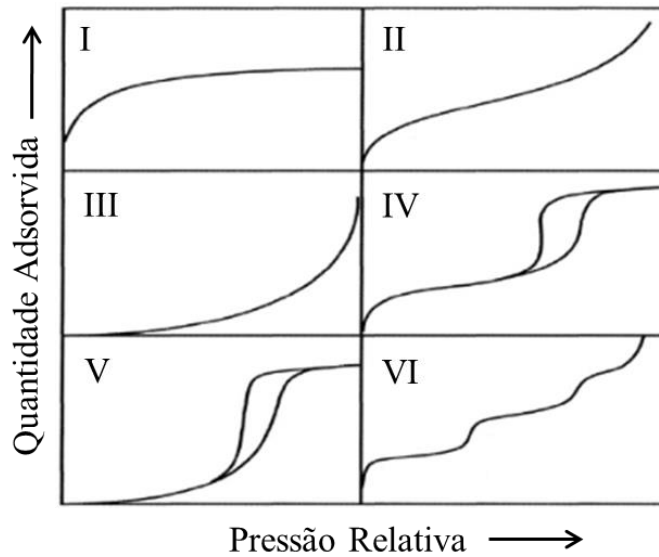


Figura 18. A classificação IUPAC das isotermas de adsorção mostrando tanto a adsorção e vias de dessorção. Observe a histerese nos tipos IV e V (ALOTHMAN, 2012).

As isotermas do Tipo I reversíveis são características de sólidos microporosos, os quais possuem superfícies externas relativamente pequenas (por exemplo, alguns carvões ativados, zeólitas, peneira molecular e certos óxidos porosos). Isotermas do tipo I (a) são observadas em materiais com microporosos entre $< 1 \text{ nm}$) e mesoporoso ($< 2,5 \text{ nm}$).

Em geral, os poros dos adsorventes são classificados pela International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) como material microporoso (0-2,0 nm), mesoporoso (2,0-50,0 nm) e macroporoso (diâmetro interno de poros acima de 50,0 nm).

Isotermas do Tipo II do tipo reversíveis são típicas de materiais não porosos ou macroporosos. Já as Isoterma do tipo III apresentam um perfil atribuído a interação fraca entre adsorvente-adsorbato. As isotermas do Tipo IV são observadas em adsorventes mesoporosos (por exemplo, muitos géis de óxido, adsorventes industriais e peneiras moleculares mesoporosas). Uma característica típica desse tipo de isoterma é o platô de saturação final, de comprimento variável (por vezes reduzido a um simples ponto de inflexão), além de uma histerese decorrente da largura dos poros (maiores que 4 nm) (SILVESTRE-ALBERO *et al.*, 2013 e THOMMES & CYCHOSZ, 2014).

Isoterma do tipo V é inicialmente convexa ao eixo p/p_0 e também se estabiliza em altas pressões relativas. Como no caso da isoterma do tipo III, isso é indicativo de interações adsorvente-adsorbato, mas aqui em um sólido microporoso ou mesoporoso.

A Isoterma do tipo VI reversível é caracterizada pela adsorção em camadas sucessivas sobre uma superfície uniforme e não porosa. Um exemplo é a isoterma obtida com gás argônio ou criptônio a baixa temperatura em carbono grafitado negro.

O volume do nitrogênio líquido (V_m) e $p/p_0 = 1$, recalculado para o volume de nitrogênio líquido (V_{liq}) condensado dentro dos poros corresponde ao volume dos poros, conforme Equação 11:

$$V_{liq} = \frac{p_0 V_{ads} V_m}{RT} \quad (11)$$

onde p_0 é a pressão nas condições ambiente (MPa), V_m é o volume molar do nitrogênio líquido ($34,7 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$), R é a constante universal dos gases ($8,314 \text{ cm}^3 \text{ MPa K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$) e T é a temperatura de evaporação do nitrogênio (77 K), p/p_0 é pressão relativa do nitrogênio (LOWELL *et al.*, 2004).

O primeiro poro a dessorver o nitrogênio (poro de maior raio) possui uma camada de moléculas de nitrogênio fisicamente adsorvida. Dentro dessa camada existe uma capilaridade interna com raio r_k dado pela Equação 12:

$$r_k = \frac{-2\gamma V_m}{R T \ln\left(\frac{P}{P_0}\right)} \quad (12)$$

onde γ é a tensão superficial do nitrogênio na temperatura de evaporação e r_k é o raio Kelvin do poro.

3.9. PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

Um experimento é um procedimento no qual alterações propositalmente são feitas nas variáveis de entrada de um processo ou sistema, de modo que se possa avaliar as possíveis alterações sofridas pelas variáveis respostas, como também as razões de suas alterações.

De acordo com Martínez (2001), os planejamentos fatoriais possuem distintas propriedades utilizados tais como: direcionamento da pesquisa, oferecer um indicador do tamanho da amostra a ser selecionada, permitir fazer múltiplas comparações, e consequentemente facilitar o desenvolvimento e crítica dos modelos, proporcionar estimadores de parâmetros altamente eficientes (estimadores de parâmetros com variância pequena).

Os experimentos fatoriais são aqueles que consideram as combinações entre dois ou mais grupos de tratamentos ou fatores. Normalmente, tem-se de 2 a 3 fatores, cada um com diferentes níveis. O fator é uma causa de variação conhecida e de interesse do pesquisador (um tipo de tratamento) e nível é uma subdivisão do fator que pode ser quantitativo ou qualitativo (MEAD, 1988).

Para executar um planejamento fatorial é necessário especificar os valores dos fatores que serão empregados nos experimentos, nos casos de experimentos qualitativos. Cada experimento é submetido a um conjunto de níveis definidos, chamados de ensaio experimental. Exemplo, se houver n_1 nível do fator 1, n_2 nível do fator 2, ... e n_k do fator k , o planejamento será um fatorial $n_1 \times n_2 \times \dots \times n_k$, ou seja, este é o número mínimo de experimentos que deverão ser realizados para que o planejamento fatorial esteja completo (BOX *et al.*, 1978).

O experimentador pode querer repetir ensaios, para ter uma estimativa do erro experimental, e nesse caso o número de experimentos será maior (DEMING, 1981). Quando o sistema possui k fatores (variáveis controladas pelo experimentador) o

planejamento de dois níveis irá requerer a realização de $2 \times 2 \times \dots \times 2 = 2^k$ ensaios diferentes, sendo chamado por isso de planejamento fatorial 2^k (BOX *et al.*, 1978).

O planejamento fatorial é um recurso útil quando se deseja estudar os efeitos de duas ou mais variáveis sobre a eficiência de um processo, investigando-se os efeitos das combinações possíveis dos níveis de cada variável selecionada do sistema. Segundo Cunico e colaboradores 2008, dentre os diversos tipos de planejamento experimental, o planejamento fatorial é bastante interessante, devido conseguir utilizar trabalhar com um número reduzido de ensaios experimentais, porém verificar o efeito de um grande número de variáveis.

3.10. ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL NO INFRAVERMELHO

A espectroscopia na região do infravermelho é uma técnica de muita importância na análise química qualitativa, sendo amplamente utilizada nas áreas de químicas de produtos naturais, síntese e transformações orgânicas. Esta técnica nos dá informações sobre as frequências de vibração no cristal e sobre todas as forças que controlam estas vibrações (STUART, 2004).

Classicamente, a absorção (ou emissão) de radiação por um sistema é devido a variação periódica de seu momento de dipolo elétrico, sendo a frequência adsorvida (ou emitida) idêntica à oscilação do dipolo. Assim o momento dipolo oscila na mesma frequência de uma radiação incidente, a molécula absorverá esta radiação. O momento dipolo de uma molécula é definido como a diferença entre as cargas vezes a distância entre as cargas diferentes. A distância entre as cargas varia conforme os átomos da molécula vibram; à medida que a distância varia, um campo elétrico oscilante é criado, que pode interagir com o campo eletromagnético da luz (PAVIA *et al.*, 2009)

Os espectros obtidos após a medidas são divididos em três regiões: região dos grupos funcionais, região de impressão digital e região das deformações angulares fora do plano. As faixas de frequência observadas para vibrações fundamentais do tipo deformações angulares e estiramento de diferentes ligações químicas numa mesma molécula orgânica. Na região dos grupos funcionais, que é compreendida entre 4000 a 1200 cm^{-1} acontece a maior parte das vibrações de estiramento das moléculas mais importantes dos grupos funcionais das moléculas orgânicas.

Analisando as frequências de absorção pode-se determinar a presença ou não de grupos funcionais. A região da impressão digital encontra-se entre 1300 e 900 cm^{-1} , onde ocorre as absorções do tipo deformações angulares, região bastante complexa, pois cada molécula apresenta um padrão de absorção característico, como se fosse realmente uma impressão digital da substância, além de apresentar um grande número de bandas de absorção. A região de deformações angulares fora do plano é representada pela faixa de frequência que fica entre 400 a 1200 cm^{-1} aproximadamente (PIZZOLATTI, 2011 e RESENDE, 2009).

As medidas são realizadas em um espectrômetro de infravermelho dispersivo, que produz um feixe de radiação no infravermelho a partir de um resistor aquecido e, através de espelhos, dividindo-o em dois feixes paralelos de igual intensidade de radiação. A amostra é colocada em um feixe, o outro é usado como referência. Os feixes chegam então no monocromador que dispersa cada um em um espectro contínuo de frequência de luz infravermelha (SALA, 1996). A representação gráfica das frequências *versus* luz transmitida, não luz absorvida. Isto é como transmitância percentual (%), pois o detector registra a razão entre as intensidades dos dois feixes, conforme dada na Equação 13:

$$T(\%) = \frac{I_S}{I_R} \times 100 \quad (13)$$

onde I_S é a intensidade do feixe de amostragem e I_R é intensidade do feixe de referência.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. MATERIAIS

4.1.1. REAGENTES

Na Tabela 3, é apresentada a relação de reagentes utilizados na síntese e da impregnação peneira molecular MCM-41, bem como os precursores para a obtenção da zircônia sulfatada e de reação de conversão de HOc à MeOt.

Tabela 3. Relação dos principais reagentes utilizados na obtenção de catalisadores e reação de esterificação de HOc.

Reagente	Fórmula	Pureza/%	Fabricante
Ácido acético glacial	CH ₃ COOH	99,7	Dinâmica
Ácido 12-tungstosfórico P.A. - HPW	H ₃ PW ₁₂ O ₄₀	90	Isofar
HOc P.A. (HOc)	C ₁₈ H ₃₄ O ₂	99	Dinâmica
Brometo de cetiltrimetilamônio – CTAB	C ₁₉ H ₄₂ NBr	99	Aldrich
Etanol P.A.	CH ₃ CH ₂ OH	99,5	Biotec
Hidróxido de sódio	NaOH	99	Dinâmica
Metanol P.A. (MeOH)	CH ₃ OH	99,8	Vertec
Oxícloreto de zircônio IV octahidratado	ZrOCℓ ₂ •8H ₂ O	99	Neon
Sulfato de amônia	(NH ₄) ₂ SO ₄	99,9	Aldrich

4.1.2. MATÉRIA-PRIMA (FONTE DE SÍLICA – CAUXI)

A fonte de sílica utilizada na síntese da peneira molecular foi obtida a partir de espículas de óxido de silício extraídas de esponjas de água doce da espécie *Metania kiliani*.

A coleta do material (esponjas de água doce) ocorreu no período de estiagem (seca), em agosto de 2015, à margem direita do Rio Negro, no município de Novo Airão (coordenadas geográficas: 2° 37' 33" S, 60° 56' 37" W), nas proximidades do antigo Hotel Ariaú Tower, município de Iranduba, Amazonas, conforme ilustrado na Figura 19.

No laboratório, conforme Figura 20, o material foi lavado diversas vezes em água corrente e destilada para a remoção de impurezas (galhos, folhas, areia e argilas) e, em seguida, seco em estufa a 100 °C por 12 horas. O material seco foi então triturado em um moinho de facas Marconi, modelo MA 340, obtendo-se uma fração fina do material.

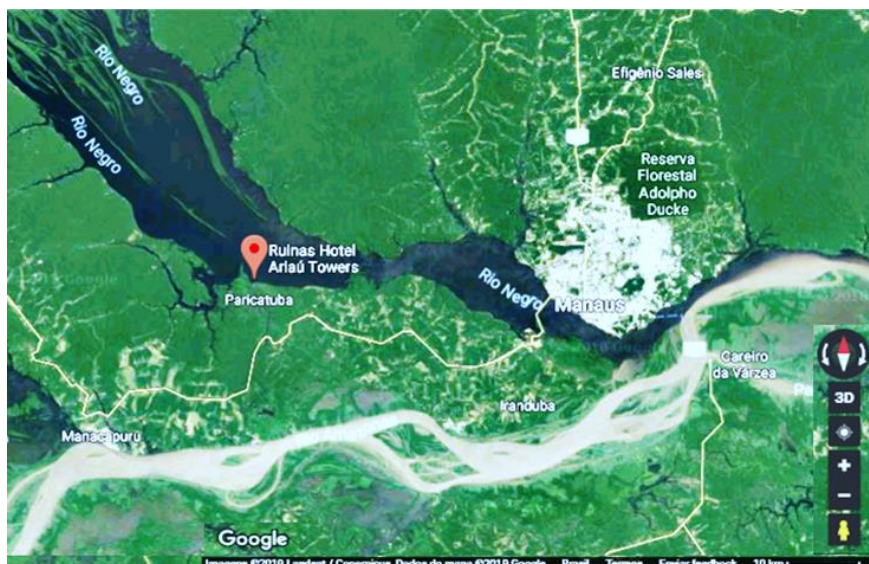


Figura 19. Localização do ponto de coleta da amostra de esponja de água doce.

Então, a sílica foi extraída conforme procedimento de Lacerda e colaboradores (2013b). Em 400 mL de solução HCl/HNO_3 na proporção 3:1 (V/V) foram adicionados a 30 g de esponja de água doce, que foi mantida sob agitação por 1 hora. Em seguida, a mistura foi filtrada a vácuo, e a fração retida foi lavada em excesso com água deionizada. A essa fração, foram adicionados 180 mL de solução $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$ (proporção 2:1), e a mistura foi aquecida a 90 °C por 30 minutos. Em seguida, o material foi filtrado novamente, e o sólido retido foi lavado em excesso com água deionizada. O material sólido foi seco a 100 °C por 12 horas e, posteriormente, submetido à calcinação a 600 °C por 4 h. O material resultante foi denominado de CQ.

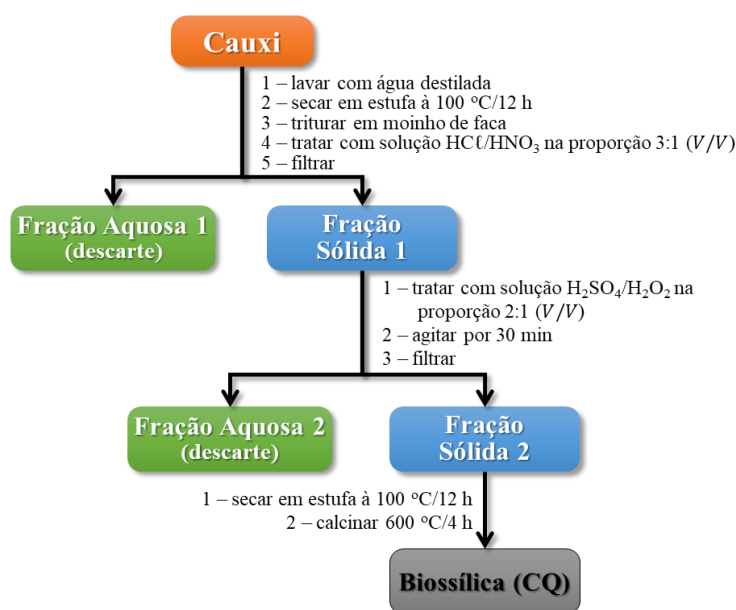


Figura 20. Representação esquemática do procedimento de obtenção da biossílica (CQ).

4.2. SÍNTESE DA PENEIRA MOLECULAR MCM-41

A peneira foi preparada pelo método hidrotermal adaptado de Kang e colaboradores (2005), onde a composição molar do meio reacional foi de 1 CTAB:4 SiO₂:2 NaOH:200 H₂O. Assim sendo, previamente foram preparadas duas soluções:

Solução 1 - em um béquer, foram adicionados 10 mL de água destilada (H₂O), 3,3 g de CQ (SiO₂•*n*H₂O extraída da esponja de água doce) e 1,1 g de hidróxido de sódio (NaOH). A mistura foi aquecida a 100 °C por 2 horas.

Solução 2 - em outro béquer, foram adicionados 10 mL de água destilada (H₂O) e 10 g de CTAB (brometo de cetiltrimetilamônio, C₁₉H₄₂NBr) para a formação de micelas cilíndricas, que atuam como molde e direciona a sílica na estrutura do material. Em seguida, a mistura foi mantida sob agitação magnética por 30 minutos à temperatura ambiente, para a solubilização do direcionador.

A solução 1 foi transferida lentamente para a solução 2 sob agitação por 30 min (GEL 1), em seguida corrigiu-se o *pH* ≈ 9 com adição de gotas de ácido acético (CH₃COOH) a 30 %, momento em que foi observada uma modificação na consistência da mistura, formando o GEL 2. Essa mistura foi transferida para um copo de Teflon de um reator utilizado para síntese hidrotermal (Figura 21) e deixada em repouso em estufa a 100 °C por 72 horas. Após esse período, a mistura foi submetida à filtração, e a fração sólida foi lavada com água destilada até atingir *pH* ~7.



Figura 21. Reator utilizado na síntese da peneira MCM-41.

Então, a fração sólida foi seca em estufa a 100 °C seguida calcinação em forno mufla a 550 °C, seguindo a sequência de aquecimento de 150 °C/2,5 h; 350 °C/2,5 h e 550 °C/6 h, com uma taxa de aquecimento de 5 °C min⁻¹, para remover o surfactante e desbloquear os canais da peneira molecular, conforme o fluxograma apresentado na Figura 22. As amostras, calcinada e não calcinada, foram denominadas de PC-Cal e PC-NC, respectivamente.

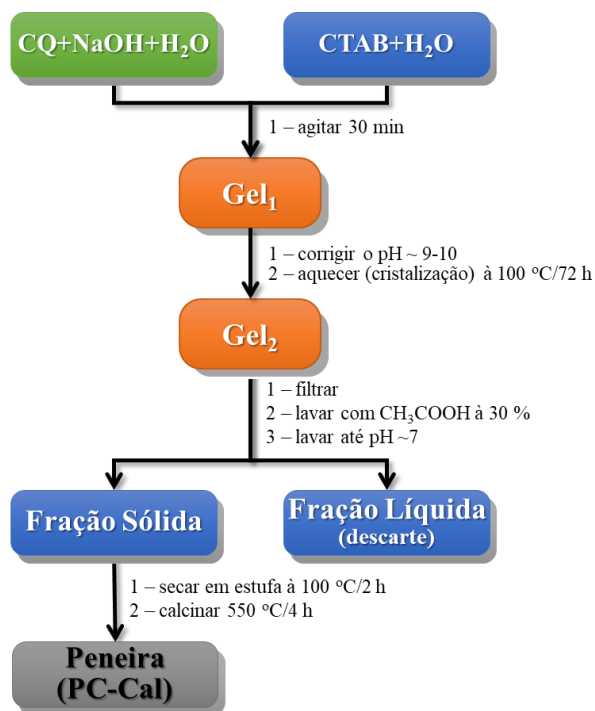


Figura 22. Esquema analítico da síntese da peneira MCM-41.

4.3. SÍNTESE DA ZIRCÔNIA SULFATADA

A zircônia sulfatada (ZS) foi sintetizada conforme procedimento adaptado de Dar e colaboradores (2014). Assim sendo, 25 g de oxicloreto de zircônio foram dissolvidos em 500 mL de água destilada, e o *pH* foi ajustado para aproximadamente 7,5 – 8,0 por meio da adição, em gotas, de hidróxido de amônio concentrado, utilizando uma bureta. A mistura foi agitada por 30 min, e o gel resultante (hidróxido de zircônia) foi lavado com água destilada e seco a 120 °C por 24 h. Em seguida, foi calculado estequiometricamente a mistura entre hidróxido de zircônia obtido e o sulfato de amônio. O sólido resultante foi calcinado a 550 °C, em atmosfera de ar por 6 horas.

4.4. PREPARAÇÃO DOS CATALISADORES

Os catalisadores foram preparados mediante a impregnação aquosa de ácido 12-tungstofosfórico (HPW; comercial) em MCM-41 sintetizada. Análogo ao procedimento anterior, foram preparados com zircônia sulfatada (ZS).

Em 10 mL de água deionizada, foram adicionadas massas de HPW e MCM-41 na proporção 5:95. A mistura foi agitada magneticamente por 4 h e, em seguida, seca em estufa a 100 °C por 24 h. O catalisador foi denominado PCHPW5. O procedimento foi repetido para diferentes proporções de HPW:MCM-41, resultando nos catalisadores: 10:90 (PCHPW10), 15:85 (PCHPW15), 20:80 (PCHPW20) e 30:70 (PCHPW30).

O mesmo procedimento foi repetido substituindo o HPW por ZS, resultando nos seguintes catalisadores: PCZS5, PCZS10, PCZS15, PCZS20 e PCZS30.

4.5. CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

4.5.1. FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X

Visando quantificar os principais elementos químicos de interesse, neste caso Si e Al, e outros elementos presentes nas amostras de biossilica (CQ), peneira molecular MCM-41 e catalisadores foi utilizada a técnica de Fluorescência de Raios X (FRX).

As análises foram realizadas em um espectrômetro de Fluorescência de Raios X Shimadzu, modelo EDX720, no Laboratório da Fundação Centro de Análise, Pesquisa e Inovação Tecnológica (FUCAPI), operando com tensão máxima de 50 kV e corrente máxima de 3 mA, em que aproximadamente 2 g de cada amostra foram prensadas em formato de disco a 6 bar por 5 minutos.

4.5.2. DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)

As análises das estruturas dos materiais foram conduzidas por Difractometria de Raios X, utilizando o método do pó. Essa técnica é amplamente empregada em estudos de materiais sólidos, pois permite identificar as fases presentes, determinar a organização espacial da estrutura no retículo cristalino, além de fornecer informações sobre parâmetros de rede, volume da célula unitária, tamanho médio de cristalitos e quantificação de fases em misturas.

Os dados de DRX dos materiais (esponja de água doce *in natura* e na biossílca, MCM-41, HPW, ZS e catalisadores) foram obtidos em um difratômetro convencional da Panalytical (modelo EMPYREAN), no Laboratório de Materiais (LabMat) do Departamento de Física do Instituto de Ciências da Exatas da Universidade Federal do Amazonas. A fonte de radiação utilizada foi $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 0,15418 \text{ nm}$), com corrente de 40 mA e tensão de 40 kV. Os dados foram registrados nos intervalos de 2θ de 2 a 10° para MCM-41, e para os demais materiais de 10 a 70° , com velocidade de varredura de 2° min^{-1} . O silício (Si) foi usado como padrão interno.

Os dados de DRX da HPW e ZS foram refinados pelo método de Rietveld com auxílio do programa FULLPROF (RODRIGUEZ-CARVAJAL, 1990), versão junho 2016, de domínio público.

4.5.3. ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

A análise por espectroscopia no infravermelho foi utilizada para obter informações qualitativas e quantitativa sobre os grupos funcionais presentes nas estruturas dos materiais. Os espectros de absorção no infravermelho foram obtidos no modo de transmissão, utilizando-se um espectrômetro FTIR Thermo Scientific (modelo Nicole iS10) do Laboratório de Espectroscopia no Infravermelho (LABIV) da Central Analítica do Centro de Apoio Multidisciplinar da Universidade Federal do Amazonas, na faixa espectral de 4.000 a 400 cm^{-1} , com 32 varreduras e resolução de 4 cm^{-1} .

A espectroscopia no infravermelho foi empregada para caracterizar os materiais (CQ, MCM-41, HPW, ZS e catalisadores) de maneira convencional. Para isso, cada amostra foi misturada com KBr na proporção em massa de 1:100 e prensada, formando uma pastilha fina e translúcida.

No entanto, como ferramenta para quantificar os grupos químicos funcionais presentes no HOc e nos ésteres metílicos, foi realizada uma análise das amostras a partir de aproximadamente 0,002 g de cada (incluindo o HOc e os produtos da reação de esterificação). Essas amostras foram gotejadas sobre uma pastilha de KBr previamente prensada e deixadas em repouso por 15 minutos antes de serem analisadas no equipamento.

4.5.4. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

A técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi empregada para observar a morfologia, homogeneidade e tamanho das partículas das amostras. As microimagens dos materiais (CQ, MCM-41, HPW, ZS e catalisadores) foram obtidas em um microscópio eletrônico de varredura da ZEISS (modelo LEO 435VP), do Laboratório Temático de Microscopia Ótica e Eletrônica (LTMOE) do Instituto Nacional de Pesquisa da Amazônia (INPA), com tensão de 15 - 20 kV e corrente de 40 pA. Cada amostra foi fixada com um agente colante sobre o suporte metálico (*stub*) e, em seguida, submetida à metalização com ouro (Au) pulverizado.

As microimagens foram analisadas com o software de análise de imagens ImageJ, de domínio público, visando quantificar o delineamento da área dos materiais e gerar um histograma baseado em sua morfologia.

4.5.5. MICROSCOPIA ELETRÔNICA TRANSMISSÃO (MET)

A Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) permite observar a morfologia e a formação de estrutura mesoporosa de materiais sólidos cristalinos e amorfos.

A análise MET é uma técnica avançada, com alto custo e preparo demorado. Somente a amostra MCM-41 (PC-Cal) pode fornecer informações detalhadas sobre a matriz mesoporosa (tamanho de poros, espessura de parede e uniformidade). Como os catalisadores PCHPW05 a PCHPW30 e PCZS05 a PCZS30 compartilham a mesma matriz, presume-se que a impregnação catalítica não altere significativamente suas características estruturais fundamentais.

A microimagens foram obtidas utilizando um microscópio eletrônico de transmissão JEOL (modelo JEM 2100), com fonte de elétrons de emissão termiônica LaB₆, do Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LNNano/CNPem – Campinas/SP), operando a 200 kV. O equipamento é equipado com dispositivos de observação de imagens de varredura (STEM) e recursos que possibilitam melhores capacidades analíticas e de difração, além de imagens de alta resolução. A amostra foi diluída em uma suspensão de acetona e, em seguida, depositada em uma grade de cobre de 300 mesh.

As imagens foram processadas com auxílio do software ImageJ, de domínio público, visando estimar os tamanhos de poros por meio de histograma com base em sua morfologia.

4.5.6. ADSORÇÃO/DESSORÇÃO DE NITROGÊNIO (N₂) PELO MÉTODO BRUNAUER-EMMETT –TELLER (BET)

A isoterma de adsorção/dessorção de acordo com o método BET (Brunauer-Emmett-Teller) é uma ferramenta fundamental para caracterizar a superfície de materiais, especialmente na análise de porosidade e área superficial de sólidos, como em catalisadores, materiais porosos, e outros. A isoterma BET descreve a quantidade de adsorvato (geralmente um gás, como nitrogênio ou argônio) que se adere a uma superfície sólida a uma temperatura constante, como função da pressão relativa.

A análise de adsorção/dessorção de N₂ foi conduzida em um Analisador de Fisissorção QuantaChrome Multistation Instruments, modelo Autosorb 3B, do Laboratório de Catálise e Propelentes Limpos (LCPL), do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE). As isotermas de adsorção-dessorção de N₂ a 77 K, foram determinadas usando ~0,10 g (precisão analítica) de amostra, previamente desgaseificada a 180 °C por 24 h. A área superficial específica foi determinada pela equação de BET (Equação 6) e o diâmetro de poro (D_p) foi estimado pela razão $4V/S_{BET}$ (V é o volume molar do gás adsorvato e S_{BET} é a área superficial específica), e a distribuição de tamanho de poro foi obtida pelo método BJH.

4.6. TESTES CATALÍTICOS

Os testes catalíticos foram conduzidos através da reação de esterificação do HOc (C₁₈H₃₄O₂), nomenclatura IUPAC de ácido (9Z)-9-octadecenóico, utilizado como material de fonte oleosa na rota metílica para a produção de MeOt. Neste estudo, o uso do MeOH como reagente foi devido a este apresentar maior reatividade do que o etanol.

Os catalisadores selecionados para os testes foram PCHPW30 e PCZS30, devido aos melhores resultados na formação de MeOt observados nos experimentos preliminares. A quantificação do produto da reação de esterificação foi titulometria e espectrometria do FTIR.

Os catalisadores foram previamente secos em mufla a 200 °C por 1 h, visando remover a umidade superficial. Em seguida, cada reação de esterificação foi realizada em um sistema de refluxo aberto, conforme mostrado na Figura 23.

A mistura reacional (HOc + MeOH) foi mantida sob aquecimento e agitação constante. A quantidade de catalisador em cada sistema foi estabelecida com base na massa de HOc, conforme definido pelo planejamento experimental. O melhor resultado obtido no planejamento foi utilizado no estudo cinético.



Figura 23. Sistema de refluxo aberto utilizado na reação de esterificação.

Ao término da reação, o balão de fundo redondo contendo a mistura foi resfriado em banho de gelo e, posteriormente, a mistura foi filtrada para remoção do catalisador. Em seguida, o filtrado foi centrifugado a 3.400 rpm por 5 minutos, separando-se a fase superior de éster metílico (MeOt), de acordo com o esquema analítico mostrado na Figura 24. O catalisador retido no filtro foi secado em estufa a 100 °C para remoção de água e MeOH residuais remanescentes.

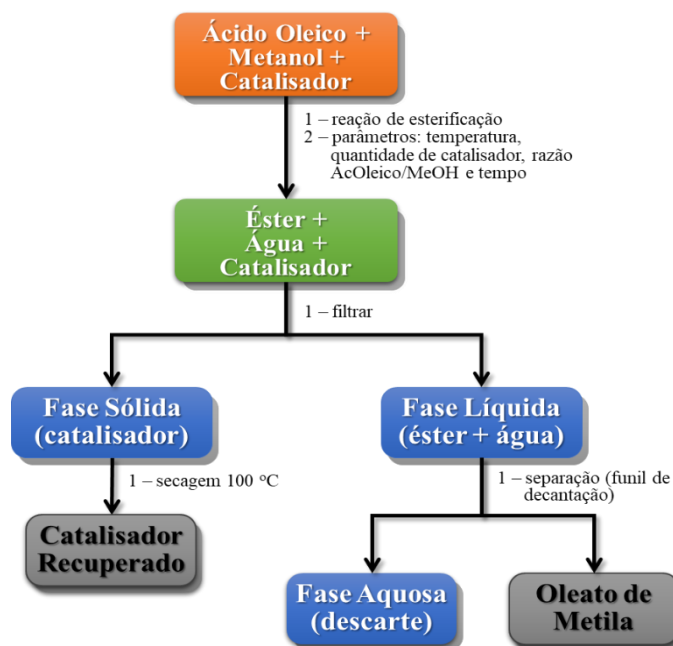


Figura 24. Esquema analítico de esterificação do HOC para produção biodiesel.

4.6.1. QUANTIFICAÇÃO DO PRODUTO DA REAÇÃO DE ESTERIFICAÇÃO

A quantificação do produto da reação de esterificação pode ser feita por diversas técnicas analíticas, incluindo método titulométrico (mais antigo), RMN- ^1H , termogravimetria, cromatografia, e espectrometrias no UV-Vis e infravermelho.

4.6.1.1. TITULOMETRIA

A taxa de conversão catalítica do HOC nas reações de esterificação foi medida pelo índice de acidez (ÖZBAY *et al.*, 2008), baseado na norma da AOCS Ca 5a-40 (American Oil Chemist's Society - AOCS, 1998), utilizando o método de titulação padrão (volumétrica). A massa de 2,0 mL de alíquota da mistura reacional (pesada em balança analítica) foi dissolvida em 50,0 mL de etanol, em seguida foi titulada com solução de NaOH 0,1 mol L $^{-1}$ e usando indicador de fenolftaleína 1 % alcoólico.

A solução de NaOH 0,1 mol L $^{-1}$ foi previamente padronizada, em triplicata, com biftalato de potássio seco como padrão primário (MORITA e ASSUMPÇÃO, 1999).

O índice de acidez (I_A) para o HOC remanescente na mistura reacional foi determinada de acordo com a Equação 15:

$$I_A = \frac{V_{\text{NaOH}}[\text{NaOH}]M_{\text{HOc}}}{m_{\text{amostra}}} \quad (15)$$

onde I_A expressa o teor de ácidos graxos livres (em porcentagem), V_{NaOH} é o volume gasto da solução titulante, $[\text{NaOH}]$ é a concentração molar da solução titulante (mol L^{-1}), M_{HOc} é a massa molar do HOc ($282,47 \text{ g mol}^{-1}$) e m_{amostra} é a massa da amostra (g).

Também foi determinado o índice de acidez para o HOc P.A. (*in natura*), conhecido como branco, que representa o índice de acidez em relação ao teor de HOc, sem reação, denominado por (I_B). Logo, a taxa de conversão ($C_{\%}$) foi estimada pela Equação 16:

$$C_{\%} = \frac{I_B - I_A}{I_B} \times 100 \% \quad (16)$$

onde I_B é o índice de acidez do branco.

4.6.1.2. ESPECTROMETRIA NO INFRAVERMELHO MÉDIO

A espectrometria no infravermelho é uma técnica amplamente empregada no controle de reações químicas, como a transesterificação e esterificação. Os espectros de infravermelho do HOc, do MeOt e de suas misturas fornecem informações essenciais sobre essas reações. A análise desses espectros possibilita a identificação de padrões específicos para cada substância, permitindo a realização de análises qualitativas e quantitativas precisas, com o apoio de ferramentas computacionais.

A espectrometria de absorção no infravermelho fundamenta-se na Lei de Bouguer-Beer-Lambert (ou Lei de Beer), que estabelece uma relação entre a intensidade da banda de absorção e a concentração do analito. De acordo com essa lei, temos a expressão: $A = \epsilon bC$, onde A representa a absorbância, ϵ é a absortividade molar, b é a trajetória óptica e C é a concentração da amostra. Na espectrometria de infravermelho, tanto A quanto ϵ variam conforme o número de onda. Desvios em relação à lei podem ocorrer devido a fatores como baixa resolução espectral (PAVIA *et al.*, 2009; GRIFFITHS e HASETH, 1986).

Para validar o método de quantificação, foram realizados experimentos utilizando espectros de FTIR das seguintes amostras: MeOt (puro; 100 %); e diluições com diversas concentrações intermediárias. O objetivo foi identificar as bandas de absorção sensíveis

às variações de concentração e, a partir disso, construir uma curva de calibração com base na intensidade dessas bandas (Figura 25).

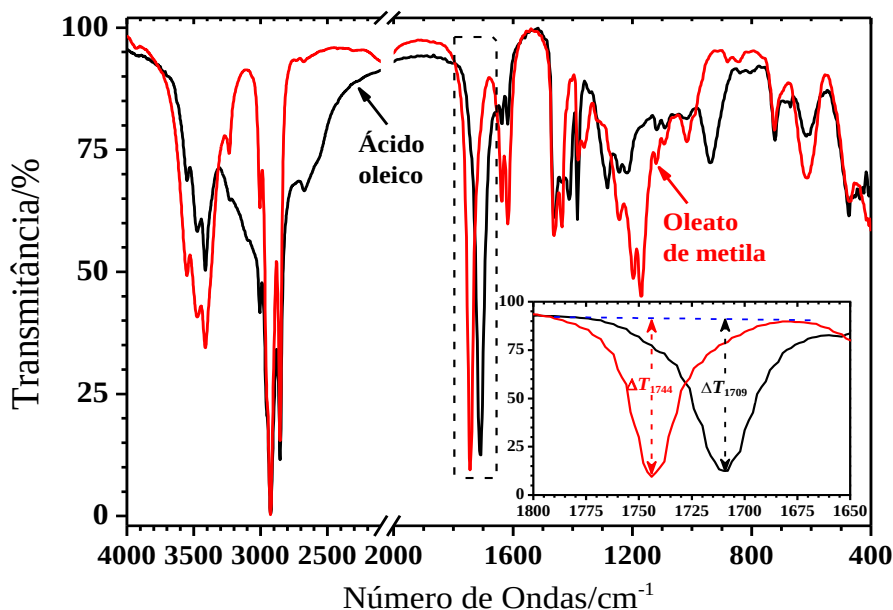


Figura 25. Espectros de FTIR das amostras de HOc e MeOt puros, em destaque as bandas de C=O de éster ($\sim 1744\text{ cm}^{-1}$) e ácido carboxílico ($\sim 1709\text{ cm}^{-1}$).

O HOc apresenta uma banda de absorção de carbonila (C=O) em 1709 cm^{-1} , característica do ácido carboxílico, enquanto o MeOt exibe uma banda em 1744 cm^{-1} , típica de C=O do grupo éster. Essa diferença espectral é essencial para monitorar a reação de esterificação. Assim, a taxa de formação de MeOt pode ser calculada com base nas intensidades das bandas de interesse em relação à linha de base (background), estabelecendo-se uma relação quantitativa entre elas. Então, a curva de calibração foi construída correlacionando a intensidade da banda de C=O em 1743 cm^{-1} (I_{1743}) de concentrações de MeOt.

Cada espectro de FTIR foi obtido a partir de pastilha de KBr + MeOt, que consistiu de adição de uma gota de MeOt de 5,5 a 100 %*m/m*, respectivamente, conforme ilustrado na Figura 26 com faixa espectral de 1800 a 1665 cm^{-1} .

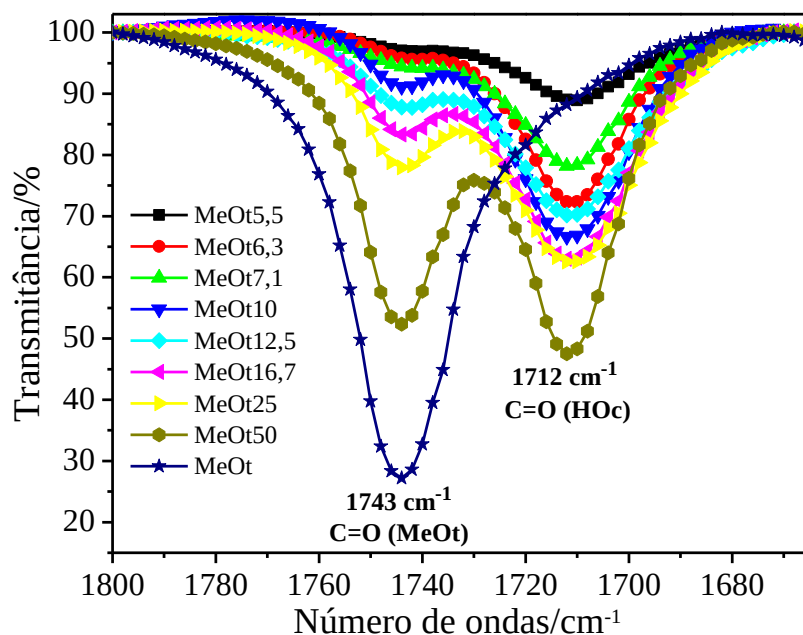


Figura 26. Espectros de FTIR da curva de calibração para MeOt em 1743 cm^{-1} , no intervalo de 1780 a 1665 cm^{-1} .

Os valores de concentrações de MeOt ($\%m/m$) foram calculados pela equação de absorbância [$A = -\log\left(\frac{\Delta T}{100}\right)$], onde $\Delta T = I_{1743}$, conforme ilustrado na Figura 27, que ajustada linearmente resultou na equação $A = 0,0059C - 0,0192$ e $R^2 = 0,9981$.

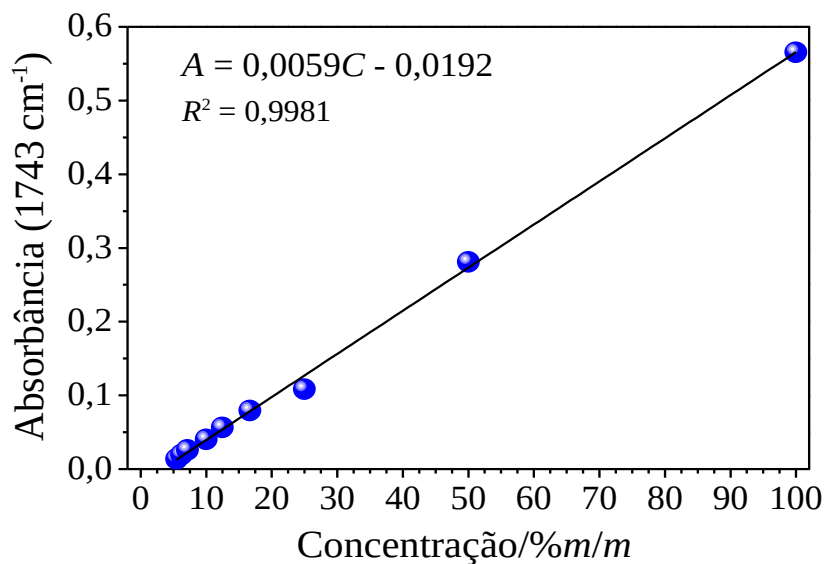


Figura 27. Curva de calibração da absorbância (1743 cm^{-1}) versus concentração de MeOt.

4.6.2. PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

Para a reação de esterificação do HOc com MeOH nesse estudo, buscou-se a otimização de parâmetros reacional para atingir o rendimento máximo frente a um catalisador. Assim sendo, optou-se pelo método multivariado visando o planejamento fatorial, que foi delineado com dois níveis, três fatores e três pontos centrais ($2^3 + 3$).

As variáveis independentes foram as seguintes: tempo (3, 4 e 5 h), razão molar ácido: MeOH (1:7, 1:10 e 1:14) e concentração de catalisador (3,0, 4,0 e 5,0 %*m/m*), com o objetivo de avaliar, de forma criteriosa, a influência da interação desses fatores sobre a reação de esterificação do HOc com MeOH (variável resposta). A temperatura de 65 °C foi mantida constante para todos experimentos, pois é próxima à temperatura de ebulição do MeOH, e o sistema reacional foi conduzido em refluxo aberto.

A Tabela 4 mostra os valores de entrada atribuídos aos parâmetros para cada nível, visando resumidamente a elaboração de uma matriz experimental (Tabela 5) com 11 linhas (experimentos) por 3 colunas (parâmetros).

Tabela 4. Níveis reais das variáveis de entrada para reações de esterificação.

Parâmetro de Entrada	Nível	
	-1	+1
Tempo (h)	3	5
Razão Molar (HOc:MeOH)	1:7	1:14
Teor de catalisador (%)	3	5

Na Tabela 5 é apresentada a combinação das variáveis independentes (parâmetros) com seus respectivos níveis resultou em um planejamento experimental com oito experimentos em diferentes combinações para cada reação. Além disso, foi realizada a triplicata de uma reação com as condições das variáveis nos níveis médios (também conhecido como ponto central), ou seja, tempo de 4 h, razão molar ácido/MeOH de 1:10 e teor de catalisador de 4 %*m/m* %.

Assim, para cada catalisador avaliado, foram realizados 11 ensaios, conforme apresentado na Tabela 5.

Tabela 5. Matriz do planejamento experimental 2³ realizado para reações de esterificação do HOc e MeOH.

Experimento	Tempo (h)	Razão Molar Ácido/MeOH	Catalisador (%)
1	3	1:7	3
2	3	1:7	5
3	3	1:14	3
4	3	1:14	5
5	5	1:7	3
6	5	1:7	5
7	5	1:14	3
8	5	1:14	5
9*	4	1:10	4
10*	4	1:10	4
11*	4	1:10	4

Legenda: *pontos centrais.

Ressalta-se que os catalisadores PCHPW30 e PCZS30 foram escolhidos para o planejamento experimental, a fim de avaliar os efeitos das variáveis independentes. Catalisadores a base de HPW similares foram utilizados por Brahmkhatri e Patel (2012), Jermy e Pandurangan (2005) e Juan e colaboradores (2007), que observaram que os teores entre 30 a 40 % HPW suportados em MCM-41 apresentaram resultados satisfatórios.

A análise estatística dos efeitos principais e de interação, bem como o tratamento dos dados obtidos dos planejamentos experimentais e modelos matemáticos, foi realizada com o auxílio do programa STATISTICA®, versão 8.0. E a equação do modelo matemático de regressão linear que representa os dados experimentais foi dada por:

$$y = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \beta_3 x_3 + \beta_{12} x_1 x_2 + \beta_{13} x_1 x_3 + \beta_{23} x_2 x_3 + \beta_{123} x_1 x_2 x_3 + \varepsilon \quad (14)$$

onde β_n são constantes do modelo matemático ($n = 0, 1, 2, 3, 12, 13, 23$ e 123), x_m são valores das variáveis independentes ($m = 1, 2$ e 3), y é a variável dependente e ε é o termo de erro aleatório.

4.7. ESTUDOS CINÉTICO E TERMODINÂMICO

O estudo cinético foi realizado utilizando os catalisadores PCHPW30 e PCZS30, com o objetivo de avaliar os efeitos do tempo e da temperatura. Para os ensaios com o catalisador, foi adotada uma concentração de 5 %m/m e uma razão molar de HOc para

MeOH de 1:14. As reações foram conduzidas nas temperaturas de 30, 45 e 65 °C, respectivamente. Em cada experimento, foram coletadas alíquotas de 5,0 mL nos tempos de 30, 60, 90, 120, 180, 240 e 300 minutos de reação. As alíquotas coletadas foram submetidas à titulação e à análise de FTIR para quantificação da taxa de conversão do HOc, conforme o procedimento descrito no item 4.6.2.

4.8. REUTILIZAÇÃO DOS CATALISADORES

O estudo de reuso dos catalisadores PCHPW30 e PCZS30 foi realizado para determinar quantos ciclos cada catalisador pode ser reutilizado. Uma série de reações utilizando o mesmo catalisador foi conduzida sob as seguintes condições: 5 %*m/m* de catalisador, temperatura de 65 °C, razão molar ácido/MeOH 1:7 e tempo de 5 h.

O procedimento aplicado ao catalisador, após cada reação, envolveu sua separação do produto da esterificação por centrifugação, seguida de filtração, lavagem com hexano e secagem a 100 °C, para então ser reutilizado em reações subsequentes.

Dessa forma, o procedimento foi repetido diversas vezes, até que se observou uma redução no rendimento de conversão do HOc em MeOt.

5. RESULTADOS

5.1. CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

5.1.1. FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X

Os resultados da análise de fluorescência de raios X (FRX) por energia dispersiva das amostras CQ (cauxi tratada quimicamente), PC-Cal (peneira de cauxi calcinada a 550 °C) e dos catalisadores estão apresentados na Tabela 6. Os valores correspondem aos percentuais médios mássicos dos elementos, expressos na forma de seus óxidos mais estáveis, obtidos a partir de triplicatas. Como esperado, os resultados indicaram que o teor de SiO₂ é predominante em todas as amostras analisadas. Particularmente, a amostra CQ apresentou um teor de 99,27 % de SiO₂, sugerindo que a esponja de água doce é uma excelente fonte de sílica com elevado grau de pureza. Tal informação permite estimar as quantidades estequiométricas necessárias, excelente precisão, para o processo de síntese de peneiras moleculares.

Tabela 6. Análise quantitativa dos principais óxidos mais estáveis das amostras CQ e PC-Cal.

Amostra	Biossílica				HPW		ZS	
	SiO ₂	K ₂ O	CaO	Fe ₂ O ₃	P ₂ O ₅	WO ₃	ZrO ₂	SO ₃
	%m/m							
CQ	99,27	0,16	nd	0,56	-	-	-	-
PC-Cal	99,81	nd	nd	0,19	-	-	-	-
PCHPW05	91,23	0,02	0,35	0,18	2,09	6,12	-	-
PCHPW10	81,12	0,03	0,31	0,16	2,01	16,36	-	-
PCHPW15	77,65	0,01	0,28	0,20	1,83	20,02	-	-
PCHPW20	71,61	0,01	0,28	0,12	2,20	25,78	-	-
PCHPW30	71,80	nd	0,25	0,11	2,26	25,56	-	-
PCZS05	96,77	0,23	0,35	0,72	-	-	1,93	nd
PCZS10	92,94	0,20	0,34	0,59	-	-	3,51	2,41
PCZS15	89,06	0,17	0,32	0,56	-	-	7,13	2,73
PCZS20	80,60	0,12	0,34	0,42	-	-	14,59	3,92
PCZS30	76,35	0,65	0,32	0,58	-	-	17,08	4,98

Legenda: **nd** - não detectado.

Na determinação da composição da esponja de água doce após o branqueamento com H₂O₂/HNO₃, Jensen e colaboradores (2009) obteve 99,7 % de SiO₂, valor próximo ao obtido para a amostra CQ. De forma similar, Lacerda e colaboradores (2013b) relataram um teor de 98,31 % de SiO₂. A presença de outros elementos pode estar

associada ao *habitat* natural da esponja de água doce, possíveis contaminações ou resíduos provenientes dos reagentes utilizados no processamento.

A análise de FRX dos catalisadores confirmaram a impregnação do ácido fosfotúngstico (HPW) e Zircônia Sulfatada (ZS), respectivamente, em diversas proporções na peneira molecular (MCM-41). No entanto, os materiais à base HPW, com concentrações teóricas de 5 (PCHPW05), 10 (PCHPW10), 15 (PCHPW15), 20 (PCHPW20) e 30 % (PCHPW30), mostraram composições discrepantes para os valores esperados, tanto para o fósforo (P_2O_5) e o tungstênio (WO_3). Também foi observado para os materiais à base de ZS, com concentrações teóricas de 5 (PCZS05), 10 (PCZS10), 15 (PCZS15), 20 (PCZS20) e 30 % (PCZS30), apresentaram composições ligeiramente discrepantes (acima das composições teóricas) para os valores de zircônia (ZrO_2) e enxofre (SO_3), respectivamente (Tabela 6).

Essas discrepâncias podem ser atribuídas a perdas de massas dos impregnantes durante a preparação dos catalisadores, falhas na etapa de sulfatação da zircônia ou no método preparativo da amostra (em pó) na análise de FRX.

5.1.2. DIFRAÇÃO DE RAIOS X

Os padrões de DRX pelo método do pó das amostras de biossílca (esponja de água doce *in natura*) e CQ (após tratamento químico-térmico) são mostrados na Figura 28.

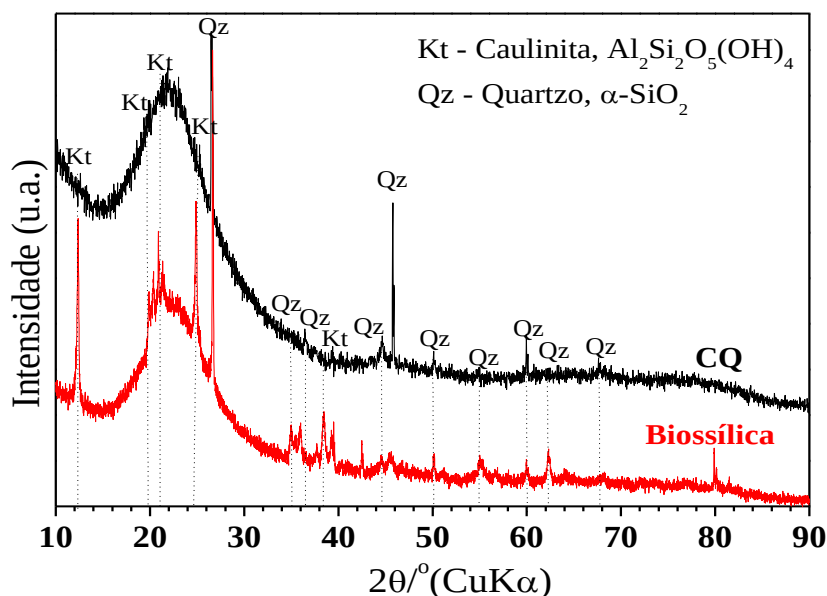


Figura 28. Difratogramas de Raios X das amostras de biossílca e CQ.

No difratograma da amostra biossílca observa-se reflexões características de fases amorfas e cristalinas. Assim, uma reflexão intensa e larga em $2\theta \approx 21,9^\circ$ típica de partículas de sílica amorfa, ou melhor, de estrutura desordenada de SiO_2 e a presença de duas fases cristalinas, sendo caulinita (ICSD nº 63192) e quartzo (ICSD nº 83849) (HINDRYAWATI *et al.*, 2015; SOHRABNEZHAD *et al.*, 2018).

No difratograma da amostra CQ (Figura 28) pode-se observar a presença de uma reflexão intensa e larga (halo típico de estrutura amorfa) e algumas reflexões referente à fase cristalina SiO_2 , ou seja, quartzo residual não removido durante o tratamento químico. Portanto, a sílica pode ser considerada como um bom material para o processo de síntese da MCM-41 (BRAGA, 2013; HINDRYAWATI *et al.*, 2015). A Tabela 7 apresenta as reflexões de maiores intensidades, em $2\theta_{hkl}$ das fases minerais identificadas nos difratogramas.

Tabela 7. Minerais presentes nas amostras da biossílca e CQ, seus respectivos planos cristalográficos e ângulos de Bragg.

Biossílca			CQ			
Caulinita - $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$			Quartzo - $\alpha\text{-SiO}_2$			
hkl	$2\theta_{hkl}/^\circ$	$2\theta_{hkl}/^\circ(1)$	hkl	$2\theta_{hkl}/^\circ$	$2\theta_{hkl}/^\circ$	$2\theta_{hkl}/^\circ(2)$
001	12,36	12,36	100	20,91	-	20,86
020	19,88	19,85	011	26,65	26,52	26,64
$\bar{1}\bar{1}1$	21,31	21,23	110	36,58	36,48	36,55
002	24,89	24,87	102	39,49	39,39	39,47
$\bar{1}\bar{1}3$	38,42	38,47	200	42,48	-	42,46
$1\bar{3}2$	45,54	45,65	201	45,80	45,77	45,80
			112	50,13	50,18	50,63
			121	59,98	59,96	59,97

Legenda: (1) ficha ICSD nº 63192 e (2) ficha ICSD nº 83849.

Os difratogramas das amostras PC-NC e PC-Cal são apresentados na Figura 29. Os padrões foram comparados com os dados da ficha ICDD nº 49-1712 (RYOO e KIM, 1995), confirmando que os materiais sintetizados são típicos de peneiras moleculares mesoporosas do tipo MCM-41, apresentando quatro reflexões características em baixo ângulo. A primeira reflexão, mais intensa, corresponde ao plano hkl de índice de Miller (100), seguida de outras três reflexões de baixa intensidade, atribuídas aos planos (110), (200) e (210), característicos de sólidos mesoporosos com estrutura hexagonal (SOHRABNEZHAD *et al.*, 2018) do grupo espacial $P6mm$ (HONGMANOROM *et al.*, 2017; KANG *et al.*, 2005).

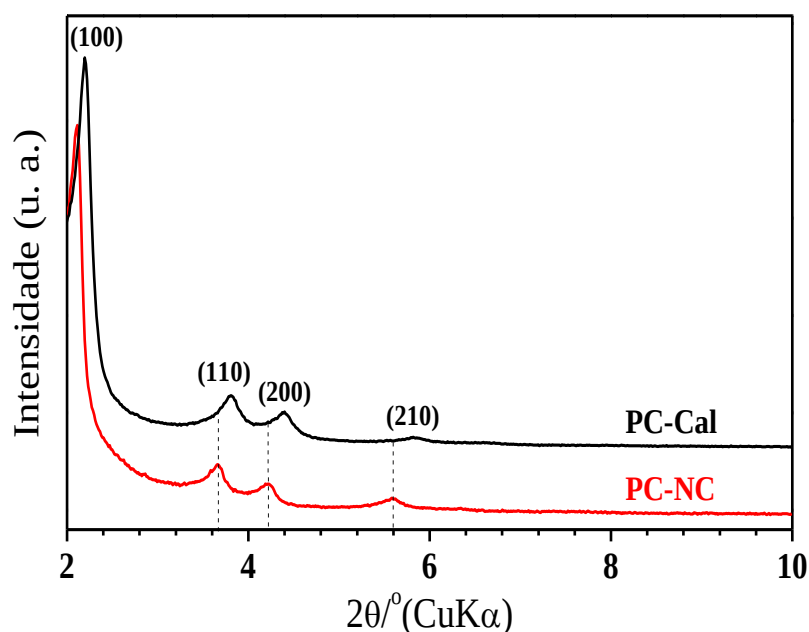


Figura 29. Difratomogramas de raios X das amostras PC-NC e PC-Cal.

O difratograma do HPW, Figura 30, mostra reflexões intensas e estreitas que evidencia boa cristalinidade. Os valores de reflexões em 2θ são consonantes com os dados da ficha ICSD nº 908 (BROWN *et al.*, 1977), correspondente à estrutura cúbica do grupo espacial $Pn\bar{3}m$, do ácido 12-tungstofosfórico hexahidratado, de fórmula estequiométrica - $H_3PW_{12}O_{40} \cdot 6H_2O$ (GONG *et al.*, 2014; WANG *et al.*, 2017; GOPINATH *et al.*, 2018). As reflexões mais intensas em $2\theta \approx 10,2$ (110), $20,6$ (220), $25,3$ (222), $29,3$ (400) e $34,5^\circ$ (332), são atribuídas à estrutura de Keggin do HPW (JUAN *et al.*, 2007; GOPINATH *et al.*, 2018; WANG *et al.*, 2017).

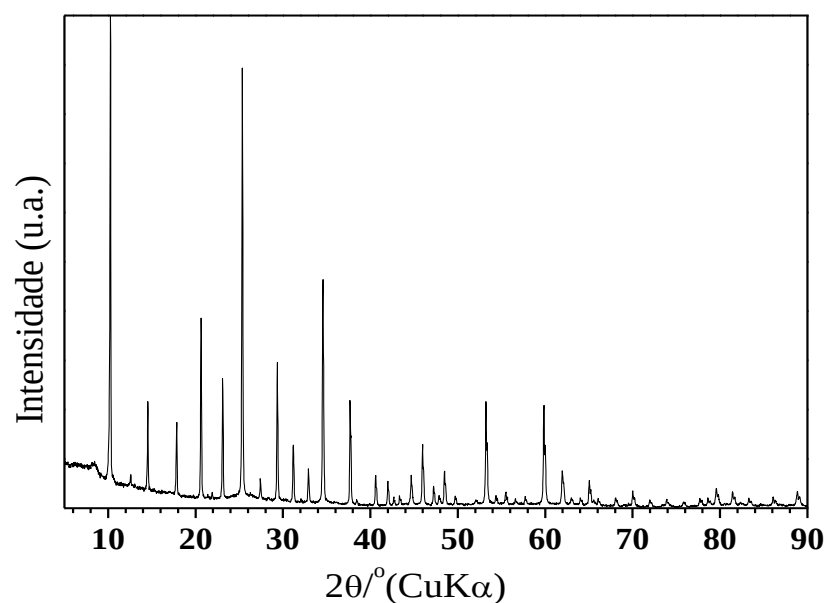


Figura 30. Difrátograma de raios X da amostra HPW.

Visando determinar os parâmetros estruturais do HPW, seus dados de DRX foram refinados pelo método computacional de Rietveld, com auxílio do software Fullprof (versão junho/2016), de domínio público. Para o refinamento, foram utilizados inicialmente as coordenadas atômicas, os parâmetros de rede e grupo espacial da estrutura cúbica ($Pn\bar{3}m$) da ficha ICSD nº 908. A linha de base (background) foi ajustada com uma função polinomial com 6 coeficientes. As reflexões de difração foram modelados com a função pseudo-Voigt e a largura à meia altura da reflexão com a fórmula de Caglioti, $FWHM^2 = Utg^2\theta + Vtg\theta + W$ (CAGLIOTI *et al.* 1958). O fator de escala, a origem zero em 2θ , os parâmetros de rede, as ocupações atômicas e os parâmetros térmicos isotrópicos foram sequencialmente ajustados observando o menor valor para o índice χ^2 como critério de um bom ajuste.

A Figura 31 mostra os perfis dos dados experimental e calculado, ajustados com a melhor descrição gráfica das intensidades da fase cristalina pura do hexahidratado de fórmula estequiométrica - $H_3PW_{12}O_{40} \cdot 6H_2O$. A qualidade do ajuste é indicada pela diferença entre os dados experimental e calculado, resultante do refinamento realizado para os dados de DRX da amostra HPW.

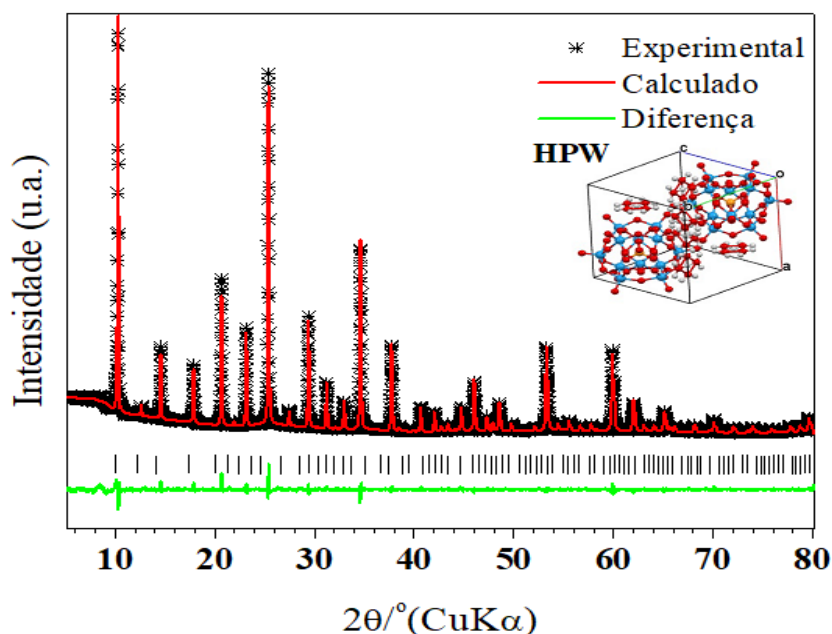


Figura 31. Resultado gráfico do refinamento Rietveld dos dados de DRX da amostra HPW.

Assim, o resultado do refinamento Rietveld obtido para os parâmetros de rede da amostra HPW: $a = 1,2156(9)$ nm [$a = 1,2506(5)$; ficha ICSD nº 908] volume da célula unitária $V = 1,794$ nm³ ($V = 1,956$ nm³) e densidade $\rho = 5,532(12)$ g cm⁻³ com índice de confiabilidade $\chi^2 = 2,76$. Esses valores sugerem diferenças microestruturais, evidenciadas por uma gradual contração de 3,6 % na dimensão da célula unitária.

A partir dos dados de posição de θ_{hkl} e da largura à meia altura da reflexão ($\beta_{hkl} = FWHM$, expresso em radianos) correspondentes a cada reflexão, o tamanho médio dos cristalitos (D) foi estimado com o auxílio da fórmula de Scherrer (Equação 17):

$$D_{hkl} = \frac{k\lambda}{\beta_{hkl}\cos\theta_{hkl}} \quad (17)$$

onde k é a constante de proporcionalidade que depende da forma dos cristalitos (estrutura cúbica $\sim 0,9$) e λ é o comprimento de onda da radiação do Cu ($K\alpha = 0,15184$ nm). Então para a amostra HPW, o tamanho médio de cristalitos foi de $D = 72,8$ nm.

Outra abordagem para estimar o tamanho médio dos cristalitos (D) e, simultaneamente, a micro deformação (ε) é utilizar o gráfico de Williamson-Hall (1953). Este método é baseado na seguinte expressão matemática (Equação 18):

$$\beta \cos\theta = \frac{\lambda}{D} + 4\varepsilon \sin\theta \quad (18)$$

em que se utiliza $\beta \cos\theta$ como abscissa e $4\varepsilon \sin\theta$ como ordenada assim o resultado esperado para a forma do gráfico é uma reta, no entanto, algumas vezes obtêm-se uma curva semelhante a uma parábola. Isto se deve ao fato da amostra não ser homogênea, isto é, as partículas constituintes não terem formato aproximadamente esférico e terem uma distribuição de tamanhos largos (TEIXEIRA, 2013). A Figura 32 mostra o gráfico de Williamsom-Hall para os dados de DRX da amostra HPW, em que o tamanho médio de cristalito foi de $D = 66,71$ nm e microdeformação isotrópica $\varepsilon = 0,05$ %.

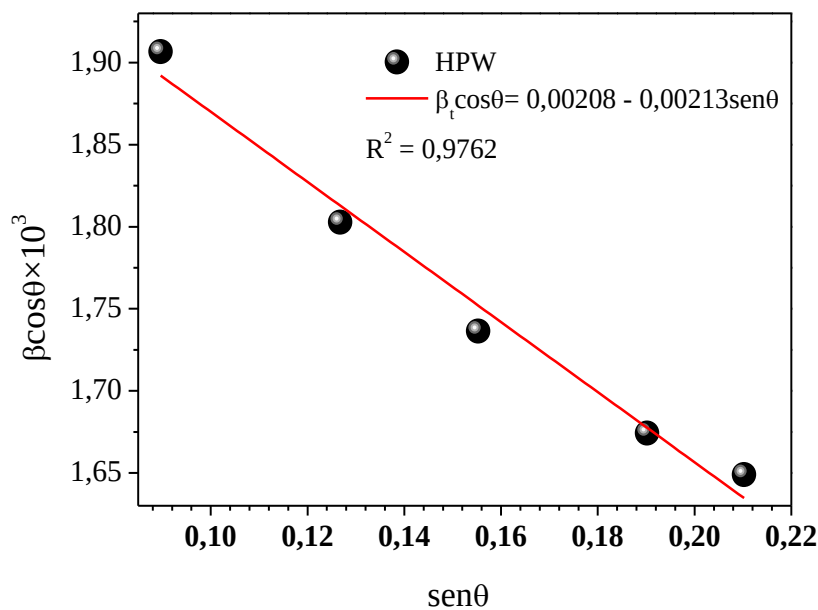


Figura 32. Ajuste linear pelo método de Williamsom-Hall para amostra HPW.

A Figura 33 mostra os perfis gráficos de DRX das amostras de catalisadores (PCHPW05, PCHPW10, PCHPW10, PCHPW20 e PCHW30), em que (a) no intervalo 2θ de 1 a 10° (baixo ângulo) e (b) de 10 a 90° (alto ângulo).

Nos perfis de difração dos catalisadores (Figura 33), a introdução de HPW na estrutura da MCM-41 pode comprometer o ordenamento estrutural da matriz mesoporosa. Essa desordem é frequentemente observada por meio da diminuição ou desaparecimento das reflexões características nos padrões de raios X, indicando alterações na organização hexagonal típica da MCM-41. Estudos têm demonstrado que a impregnação de HPW em MCM-41 provoca mudanças significativas na estrutura do material.

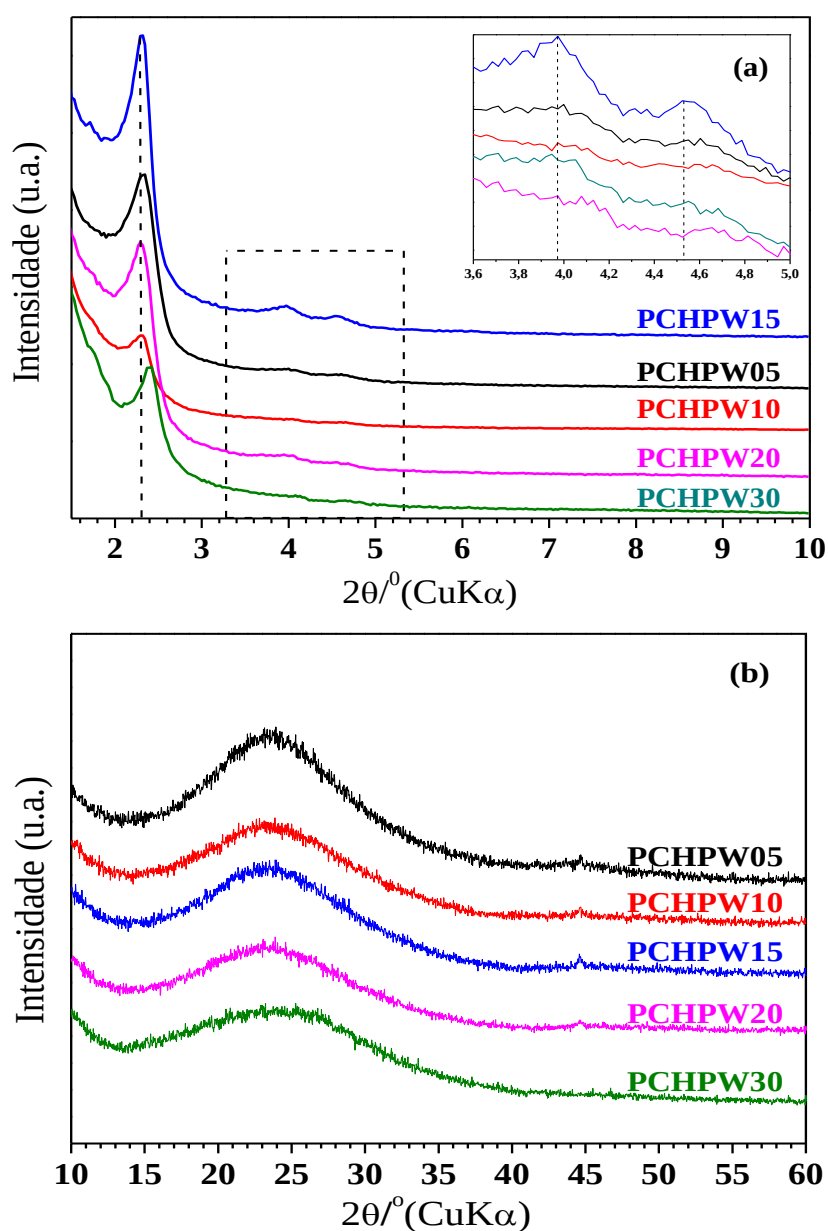


Figura 33. Difratomogramas de raios X (a) intervalo 2θ de 1- 10° e (b) de 10- 60° dos catalisadores PCHPW05, PCHPW10, PCHPW10, PCHPW20 e PCHPW30.

Por exemplo, Schwanke e Pergher (2012) discutem como a modificação de peneiras moleculares mesoporosas, como a MCM-41, afeta suas propriedades estruturais e funcionais. Além disso, Schwanke e colaboradores (2010) destacam que a síntese e caracterização de materiais mesoporosos do tipo MCM-41 indicam que a incorporação de diferentes componentes pode influenciar a estabilidade estrutural e a organização dos poros. Assim, a introdução de HPW pode impactar significativamente na ordenação estrutural da matriz mesoporosa, suas propriedades e potenciais aplicações em processos catalíticos e de adsorção.

A modificação das propriedades texturais e estruturais da MCM-41 devido à introdução de HPW é amplamente relatada na literatura. Khder e colaboradores (2012) investigaram a impregnação de HPW na MCM-41 e observaram que o processo reduziu a área superficial e o volume de poros do material, indicando uma boa dispersão do HPW nos mesoporos. A análise de XRD mostrou que, embora a estrutura hexagonal fosse mantida, a intensidade dos picos de difração diminuiu, sugerindo uma alteração na ordem estrutural.

Estudos posteriores, como o de Ding e colaboradores (2017), reforçaram esses fatos, relatando que a impregnação de diferentes quantidades de HPW reduziu a área superficial específica e o volume de poros, além de modificar a acidez do material, impactando sua atividade catalítica. Esses resultados confirmam que a incorporação de HPW na MCM-41 gera mudanças significativas em suas propriedades texturais, estruturais e catalíticas.

Nos perfis de difração dos catalisadores (Figura 33), observa-se o efeito da adição de HPW. Quando o HPW é impregnado em concentrações de 5 a 30 % na MCM-41, não são detectadas reflexões atribuídas à estrutura de Keggin do HPW em $2\theta \approx 10,2^\circ$ (110), $20,6^\circ$ (220), $25,3^\circ$ (222), $29,3^\circ$ (400) e $34,5^\circ$ (332), considerando o limite de detecção do XRD e o tamanho de cristal do HPW ($\sim 1,2$ nm) reportado por Patel e Brahmkhatri (2013) e Wang e colaboradores (2018). Além disso, o HPW influencia o alargamento e a intensidade da reflexão principal (d_{100}), promovendo um deslocamento no respectivo ângulo (ABDOLLAHI-ALIBEIKE e HEIDARI-TORKABAD, 2012; JERMY e PANDURANGAN, 2008). Com o aumento da concentração de HPW, a intensidade das reflexões diminui e elas se tornam mais alargadas, evidenciando que o grau de ordenação a longo alcance é ligeiramente reduzido em todas as amostras apresentadas na Figura 33(a) (ABDOLLAHI-ALIBEIKE e HEIDARI-TORKABAD, 2012).

Outros autores, como Juan e colaboradores (2007), Nookaraju e colaboradores (2013), Ng e colaboradores (2013) e Paragi e colaboradores (2014), também relataram os

efeitos do HPW na estrutura da MCM-41. Na Figura 33(b), a ausência de reflexões atribuídas ao HPW sugere sua dispersão fina nos canais hexagonais (≈ 3 nm), com possíveis interações químicas entre a MCM-41 (suporte) e o HPW (BRAHMKHATRI e PATEL, 2012). Por outro lado, os catalisadores na Figura 33(b) apresentam apenas uma reflexão alargada e intensa centrada em $2\theta \approx 23,5^\circ$, associada à estrutura amorfa da sílica presente na MCM-41 (GUO *et al.*, 2008).

A Figura 34 apresenta o difratograma da amostra ZS, no qual foram identificados dois polimorfos de zircônia. O primeiro corresponde à fase tetragonal, com grupo espacial $P4_2/nmc$, cujas reflexões em $2\theta = 30,3, 34,5, 50,2$ e $60,2^\circ$ associadas aos planos cristalográficos (101), (002), (112) e (211), respectivamente (ficha ICSD nº 9993). O segundo polimorfo identificado foi da fase monoclinica, com grupo espacial $P2_1/c$ que apresenta reflexões em $2\theta = 24,2, 28,2, 31,4, 44,7$ e $55,6^\circ$, correspondendo aos planos (011), $(11\bar{1})$, (111), (112) e (013), respectivamente (ficha ICSD nº 89426). As reflexões exibem alargamento, indicando um perfil de baixa cristalinidade.

Conforme Raia (2017), a composição estrutural da zircônia sulfatada é influenciada pelo tempo de sulfatação e pelo nível de acidez. Destaca-se que a fase tetragonal é particularmente relevante devido à sua maior atividade catalítica, conforme demonstrado em diversos estudos (ABDOLLAHI-ALIBEIK e SHABANI, 2014; EJTEMAEI *et al.*, 2014).

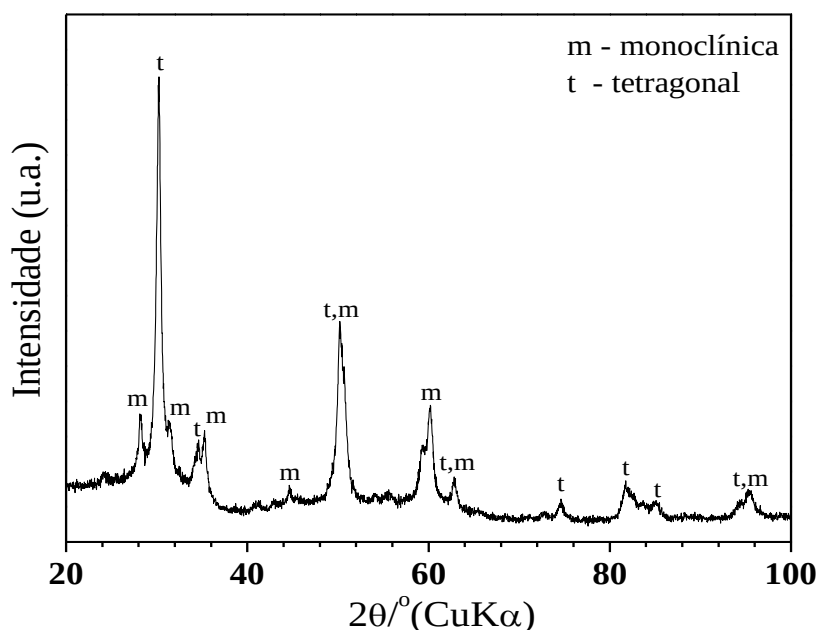


Figura 34. Padrão de DRX da zircônia sulfatada (ZS).

Um procedimento semelhante ao descrito anteriormente foi aplicado ao refinamento de Rietveld dos dados de DRX da amostra ZS, resultando em um excelente índice de confiabilidade, com $\chi^2 = 0,97$. O resultado gráfico é apresentado na Figura 35.

Para diferenciar entre as fases tetragonal e cúbica, foi realizada uma análise detalhada na região de alto ângulo do padrão de difração de pó, $2\theta = 72$ a 76 . Nessa faixa, foram observadas reflexões características da fase tetragonal, correspondentes aos índices de Miller (004) e (400), localizadas em $72,80$ e $74,57^\circ(2\theta)$; respectivamente. Esses resultados indicam a ausência da estrutura cúbica, que apresentaria, nessa região, apenas uma única reflexão (400) (GARCIA *et al.*, 2004).

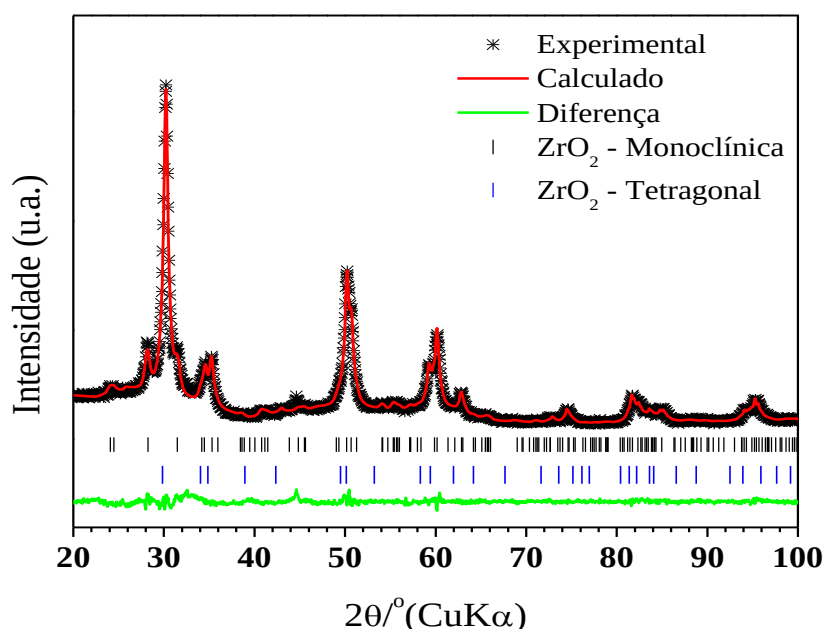


Figura 35. Resultado gráfico do refinamento Rietveld dos dados de DRX da amostra ZS.

A Tabela 8 apresenta os valores de parâmetros de rede, quantificação das fases e os fatores de qualidade dos ajustes realizados no refinamento de Rietveld para os dados de DRX da amostra ZS. Os valores dos parâmetros de rede das fases cristalográficas são consonantes com os encontrados na literatura (GARCIA *et al.*, 2004; KAMOUN *et al.*, 2015).

O refinamento Rietveld demonstrou que a fase predominante na amostra ZS é a fase tetragonal da zircônia. Estudos indicam que a presença dessa fase contribui significativamente para a atividade catalítica da zircônia sulfatada devido à sua elevada acidez (SILVA *et al.*, 2017; BRUM *et al.*, 2011).

Tabela 8. Parâmetros estruturais e quantificação das fases tetragonal e monoclinica da zircônia obtidos pelo método Rietveld com $\chi^2 = 0,97$.

Parâmetro	Monoclínica ($P2_1/c_1$)		Tetragonal ($P4_2/nmc$)		
	(1)	(2)	(1)	(2)	(3)
a/nm	5,145	5,1830	3,600	3,637	3,5978
b/nm	5,204	5,1564			
c/nm	5,330	5,2821	5,188	5,1838	5,1801
$\beta/^\circ$	99,350	-	-	-	-
V/nm^3	140,797	-	67,240		-
%	19,38	11,54	80,62	88,46	-
D/nm	12,39	-	14,13	-	-

Legenda: (1) este trabalho. (2) Kamoun e coladores (2015). (3) Garcia e colaboradores (2004).

Os tamanhos dos cristalitos, estimados pela equação de Scherrer, foram de 12,4 nm para a fase monoclinica e 14,1 nm para a fase tetragonal (ver a Tabela 8). Esses valores são similares da literatura para zircônia sulfatada, que apresenta tamanhos de cristalito de aproximadamente 15 nm para a fase monoclinica e 17 nm para a fase tetragonal (ARDIZZONE *et al.*, 2004). Conforme Ecomier e colaboradores (2003), o processo de sulfatação pode diminuir a cristalização da zircônia e modificar o tamanho do cristalito, porém não modifica as fases presentes na zircônia sulfatada.

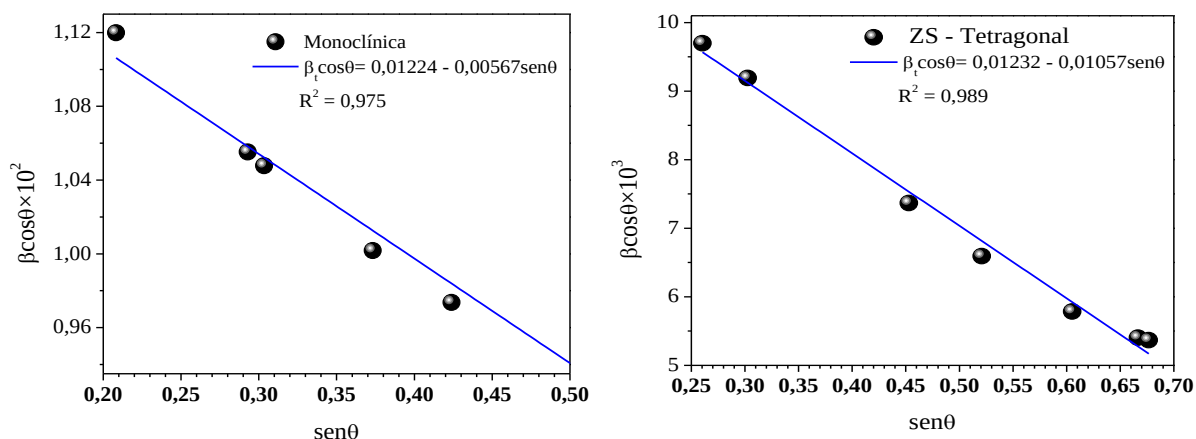


Figura 36. Método de Williassom-Hall para amostra ZS (a) fase monoclinica e (b) fase tetragonal.

Por outro lado, a estimativa dos tamanhos dos cristalitos e das microdeformações isotrópicas, obtida a partir do método gráfico de Williamson-Hall (Figura 36) foi de 11,3 nm e 0,14 % para a fase monoclinica, e 11,3 nm e 0,26 % para a fase tetragonal, respectivamente.

A Figura 37 mostra os padrões de difração de raios X (DRX) das amostras de catalisadores (PCZS05, PCZS 10, PCZS15, PCZS20 e PCZS30) nos intervalos de 2θ de (a) 1-10°(baixo ângulo) e (b) 10 a 70° (alto ângulo).

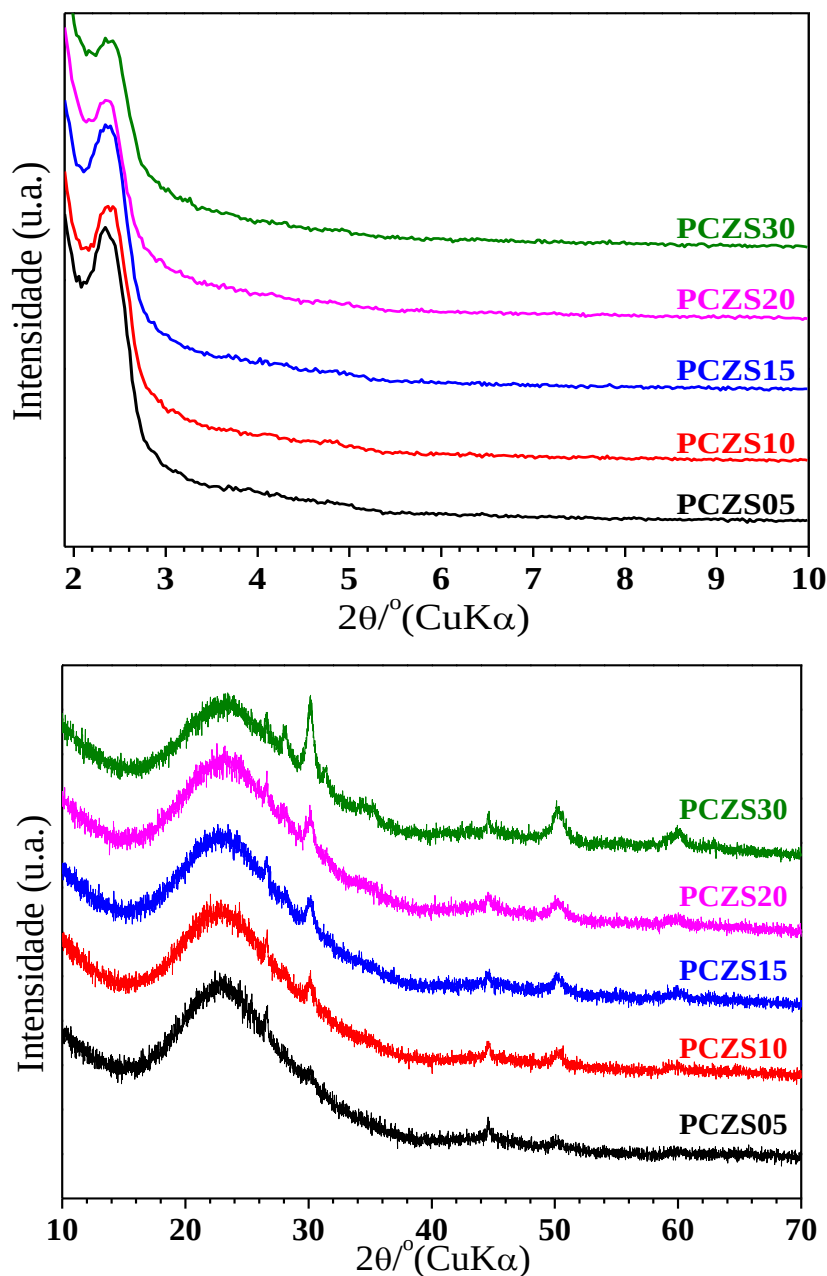


Figura 37. Padrões de DRX intervalo 2θ de (a) 1 - 10° (baixo ângulo) e (b) 10 - 90° dos catalisadores PCZS05, PCZS10, PCZS0, PCZS20 e PCZS30, respectivamente.

Nos perfis de difração dos catalisadores (Figura 37), pode-se observar o efeito da adição de ZS ao comparar com o padrão do difratograma da MCM-41 (ver Figura 29). Nenhuma reflexão da ZS foi observada na região de baixo ângulo nas amostras de MCM-41 impregnadas com ZS em concentrações variando de 5 a 30 %.

No entanto, o aumento do teor de zircônia sulfatada incorporado na peneira molecular ocorreu uma diminuição na intensidade da reflexão (100) enquanto as reflexões de baixa intensidade (110), (200) e (210) desapareceram. Esse comportamento sugere um colapso da estrutura hexagonal da MCM-41, causado pelo preenchimento dos poros com ZS em concentrações mais elevadas.

Nos catalisadores, a presença de ZS foi observada nos difratogramas de alto ângulo, com intensidades crescentes proporcionalmente ao aumento da concentração, conforme ilustrado na Figura 37(b). Reflexões específicas, como em 30,2 e 50,2 °, foram registradas, indicando baixa dispersão. Esses resultados sugerem que o processo de impregnação pode ter ancorado a ZS tanto dentro quanto fora da estrutura da MCM-41 (XIA *et al.*, 2002).

Para efeito de comparação foram estimados o parâmetro de rede a e o espaçamento d_{100} para as amostras da Figura 29 (PC-NC e PC-Cal), Figura 33 (PCHPW05, PCHPW10, PCHPW15, PCHPW20 e PCHPW30) e Figura 37 (PCZS05, PCZS10, PCZS15, PCZS20 e PCZS30), respectivamente.

O parâmetro de rede a para o sistema hexagonal é pode ser obtido pela Equação 19 (Beck 1992):

$$a = \frac{2d_{100}}{\sqrt{3}} \quad (19)$$

e o espaçamento d_{100} pode ser calculado aplicando a fórmula da lei de Bragg (Equação 20):

$$d_{100} = \frac{n\lambda}{2\sin\theta_{100}} \quad (20)$$

onde a radiação de primeira ordem vale $n = 1$, λ é o comprimento de onda da radiação do Cu ($K\alpha = 0,154184$ nm) e θ_{100} é o valor o ângulo θ no plano (100) (PECHARSKY e ZAVALIJ, 2003).

Assim, a Tabela 9 mostra os valores dos planos cristalográficos e dos parâmetros de rede das amostras PC-NC e PC-Cal, além dos catalisadores. Os valores de 2θ para o material calcinado (PC-Cal) foram deslocados para valores maiores que os comparados com a amostra PC-NC, tais deslocamentos em torno de 4 % para ângulos maiores são

devidos a condensação e reorganização dos grupos silanóis e siloxanos presentes na parede da peneira molecular após o processo de calcinação.

Tabela 9. Valores em $2\theta/^\circ$ dos planos hkl (100), (110), (200) e (210), espaçamento (d_{100}) e parâmetros de rede (a) para as amostras PC-NC, PC-Cal e catalisadores, respectivamente.

Amostra	$2\theta/^\circ$				d_{100}/nm	a/nm
	(100)	(110)	(200)	(210)		
ICDD nº 49-1712	2,14	3,68	4,24	5,60	4,12	4,76
PC-NC	2,12	3,67	4,23	5,58	4,18	4,82
PC-Cal	2,19	3,81	4,40	5,82	4,01	4,65
PCHPW05	2,34	4,00	4,61	-	3,78	4,36
PCHPW10	2,32	4,03	4,65	-	3,81	4,40
PCHPW15	2,31	3,99	4,55	-	3,82	4,42
PCHPW20	2,31	4,00	4,63	-	3,82	4,41
PCHPW30	2,40	4,10	4,67	-	3,68	4,25
PCZS05	2,35	-	-	-	3,76	4,34
PCZS10	2,39	-	-	-	3,70	4,27
PCZS15	2,37	-	-	-	3,73	4,30
PCZS20	2,36	-	-	-	3,74	4,32
PCZS30	2,41	-	-	-	3,67	4,23

Essa contração ocorre devido à remoção do surfactante CTAB dos canais presentes na estrutura (BASTOS *et al.*, 2011; JARONIEC *et al.*, 2001; KRUK *et al.*, 2000; AJAIKUMAR e DANDURANGAN, 2007). A presença destas reflexões após a calcinação mostra que a remoção térmica do CTAB não alterou a estrutura original da peneira molecular.

Como observado na Tabela 9 as reflexões são deslocadas para valores maiores de 2θ nesses materiais, e o parâmetro de rede varia entre 4,25 - 4,42 nm, dependendo da quantidade de HPW incorporado na peneira molecular MCM-41. Esse parâmetro tende a diminuir gradualmente com a calcinação e a incorporação de HPW, comportamento associado à redução da espessura da parede da peneira molecular (KANG *et al.*, 2005; SAJJADIA *et al.*, 2016; CHEN *et al.*, 2016, YANG *et al.*, 2010; SOHRABNEZHAD *et al.*, 2018; JUAN *et al.*, 2007).

Além disso, os dados da Tabela 9 mostram um pequeno deslocamento para ângulos maiores com o aumento da impregnação de zircônia sulfatada, 5 a 30 %. O parâmetro de rede correspondente variou entre 4,23 e 4,34 nm. A adição de zircônia

sulfatada causou distorções na estrutura da peneira molecular e resultou na ausência de outras reflexões características da MCM-41.

5.1.3. INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

Os espectros de absorção no infravermelho das amostras CQ, PC-NC e PC-Cal são apresentados na Figura 38. Os perfis gráficos apresentam padrões de bandas de absorções semelhantes.

A banda larga em 3444 cm^{-1} é atribuída ao grupo silanol (Si-OH), referentes aos grupos hidroxila internos e externos da estrutura, e a vibração de O-H da água que se confirma pela ocorrência de outra banda próxima a 1635 cm^{-1} referente à deformação angular das moléculas de água. Também, observa-se uma banda em 964 cm^{-1} , atribuída ao estiramento assimétrico dos grupos O-H provenientes dos silanóis da superfície (COSTA *et al.*, 2017; GHORBANI *et al.*, 2016; HAVASI *et al.*, 2016).

De forma geral, essas bandas estão relacionadas aos grupos Si-OH e O-H presentes tanto na estrutura da sílica amorfa (cauxi) quanto na peneira molecular.

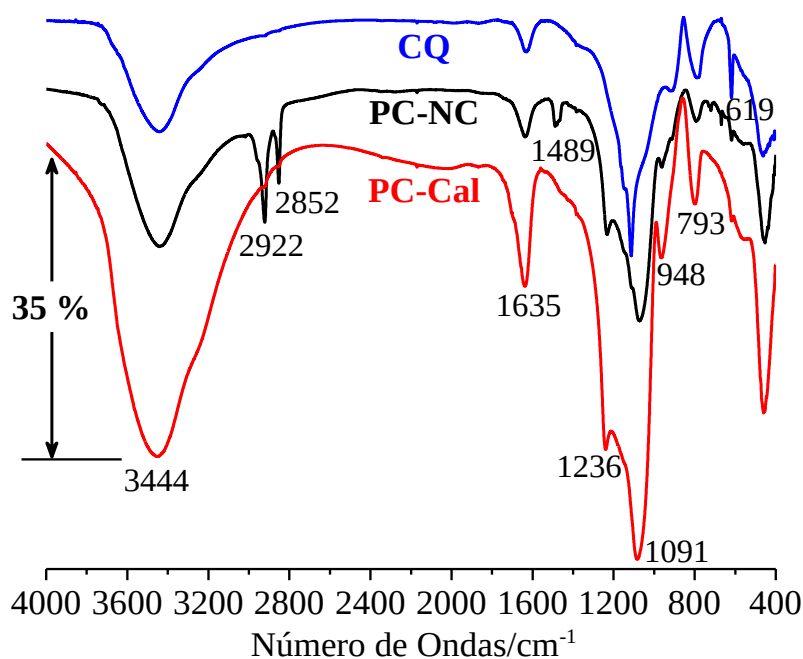


Figura 38. Espectros de absorção no infravermelho das amostras CQ, PC-NC e PC-Cal, respectivamente.

A Tabela 10 resume as atribuições de cada banda de absorção observada nos espectros apresentados na Figura 38.

No espectro da amostra PC-NC (não calcinada), são identificadas bandas em torno de 2922 e 2852 cm^{-1} , correspondentes às deformações assimétricas e simétricas, respectivamente, das ligações C–H do agente direcionador - CTAB (brometo de cetiltrimetilamônio). Além disso, observa-se uma deformação assimétrica atribuída ao grupo $\text{CH}_3\text{--N}^+$ do CTAB em aproximadamente 1489 cm^{-1} .

Por outro lado, no espectro da amostra PC-Cal (calcinada a 550 °C) essas bandas não estão presentes, indicando que todo o material orgânico foi removido durante o processo de calcinação (BRAGA *et al.*, 2013; GHORBANI *et al.*, 2016).

Tabela 10. Atribuições das bandas vibracionais observadas nos espectros de infravermelho das amostras CQ, PC-NC e PC-Cal.

Banda vibracional (cm^{-1})	Atribuição
3442–3448	Estiramento de O–H internos e externos na estrutura mesoporosa e água adsorvida
2922	Estiramento assimétrico entre o C–H dos grupos CH_2 e CH_3 do CTAB
2852	Estiramento simétrico de C–H dos grupos CH_2 e CH_3 do CTAB
1631–1637	Deformação angular de O–H
1489	Deformação do íon $\text{CH}_3\text{--N}^+$ do CTAB
1232–1240	Estiramento assimétrico Si–O
1073–1085	Vibrações da ligação nos tetraedros de Si–O–Si
963–965	Estiramento assimétrico Si–OH
789–799	Estiramento simétrico Si–O
453–461	Estiramento assimétrico Si–O

As bandas no intervalo de 1200 – 450 cm^{-1} referem-se às vibrações do grupo siloxano (Si–O–Si). Araújo e colaboradores (2007) e Xu e colaboradores (2016) registraram que as bandas de vibração em 1236 e 1091 cm^{-1} de estiramento assimétrico de silício na estrutura. No espectro da amostra PC-Cal, a banda em 1236 cm^{-1} torna-se indefinida devido aproximação com a banda em 1091 cm^{-1} .

As deformações nos modos de vibração da ligação Si–O são evidenciadas pelas bandas em torno de 948 cm^{-1} nas amostras PC-NC e PC-Cal, respectivamente

(NASTASE *et al.*, 2014). Já, a banda em 793 cm^{-1} é atribuída ao estiramento simétrico. A vibração em 560 cm^{-1} está associada à estrutura da parede do material mesoporoso na amostra não calcinada, e sua intensidade diminui gradualmente à medida que ocorre a polimerização e a remoção do cátion tetrametilamônio. As bandas em 458 cm^{-1} correspondem ao modo de vibração do oxigênio no grupo O–Si–O (ÁVILA *et al.*, 2010).

A Figura 39 apresenta os espectros de absorção no infravermelho das amostras PC-Cal, HPW e dos catalisadores (PCHPW05, PCHPW10, PCHPW15, PCHPW20 e PCHPW30) na região de 2000 a 400 cm^{-1} .

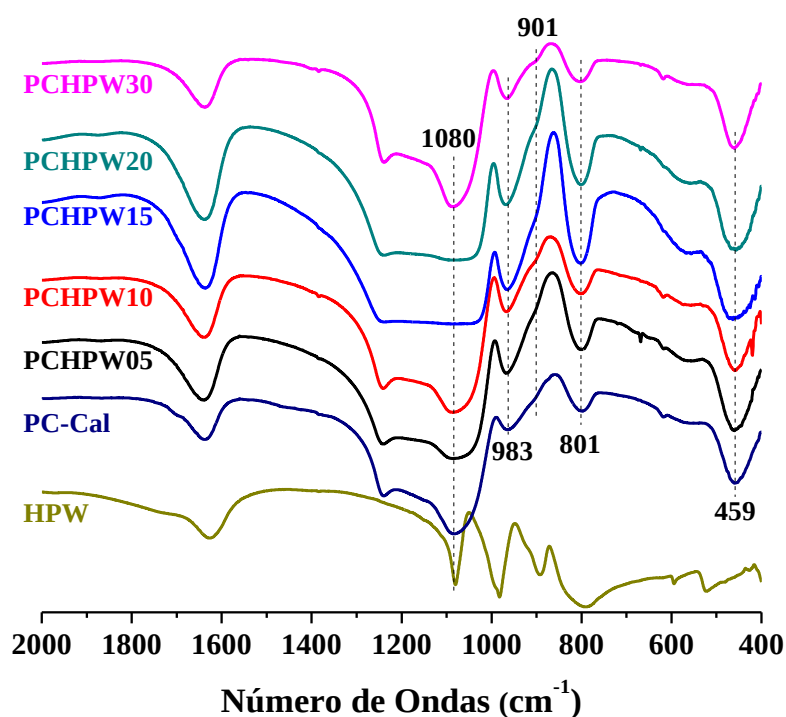


Figura 39. Espectros de absorção no infravermelho das amostras HPW, PC-Cal e catalisadores (PCHPW05, PCHPW10, PCHPW15, PCHPW20 e PCHPW30).

O ácido 12-tungstofosfórico, apresenta bandas características e intensas no intervalo de $1200 - 700\text{ cm}^{-1}$. A banda de vibração em 1080 cm^{-1} é atribuída ao grupo P–O, ao passo que 983 cm^{-1} corresponde ao estiramento assimétrico do grupo terminal W=O. As vibrações em 894 e 800 cm^{-1} são relacionadas ao grupo W–O–W, provenientes da borda e da borda compartilhada, respectivamente (BRAHMKHATRI e PATEL, 2012; BRAGA *et al.*, 2012; SEYEDSADJADI *et al.*, 2014; WANG *et al.*, 2012).

Os espectros dos catalisadores apresentaram perfis gráficos semelhantes ao espectro da amostra PC-Cal. As bandas de absorção observadas no espectro da amostra HPW (ácido 12-tungstofosfórico), são aparentemente pouco evidentes nos espectros das amostras dos catalisadores, o que pode ser devido à sobreposição com as bandas de absorção dos grupos siloxanos na estrutura mesoporosa.

Os espectros das amostras ZS (zircônia sulfatada), PC-Cal e dos catalisadores (PCZS05, PCZS10, PCZS15, PCZS20 e PCZS30) são apresentados na Figura 40.

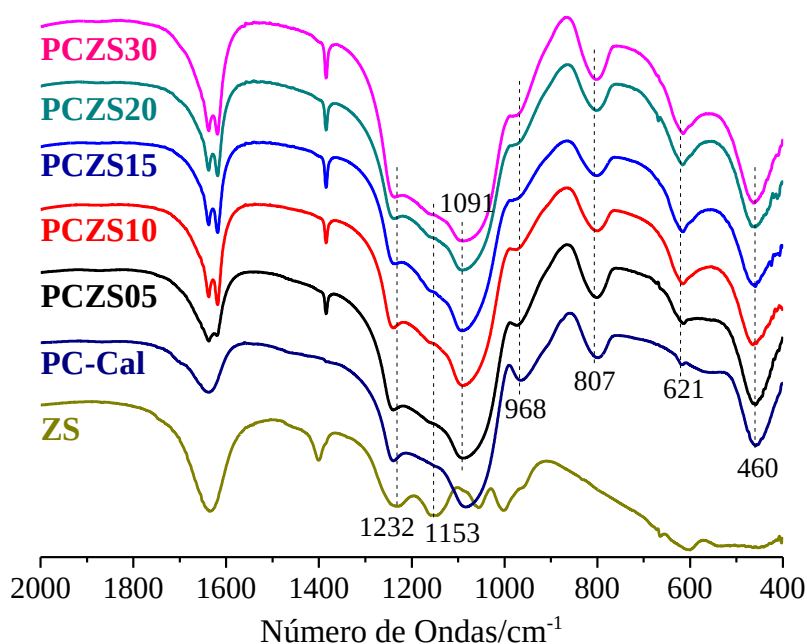


Figura 40. Espectros de absorção no infravermelho das amostras ZS, PC-Cal e catalisadores PCZS05, PCZS10, PCZS15, PCZS20 e PCZS30.

No espectro da amostra ZS, as principais bandas observadas estão na região de $1400 - 1000 \text{ cm}^{-1}$. A banda em 1401 cm^{-1} é devido à presença de SO_3 relacionado ao sulfato com caráter covalente. As demais bandas em 1231 , 1147 , 1055 e 1002 cm^{-1} são características de íons sulfato bidentados coordenados a um cátion metálico. Essa estrutura provavelmente é responsável pelo aumento da acidez de Lewis do Zr^{4+} , devido ao efeito indutivo enxofre-oxigênio.

Além disso, observa-se a presença de bandas na região de $670 - 480 \text{ cm}^{-1}$, atribuídas às ligações Zr-O.

Nos espectros dos catalisadores, as bandas características da ZS na faixa de 1400–1000 cm^{-1} parecem estar mascaradas pelas bandas de absorção do siloxano, observadas na amostra PC-Cal (peneira molecular).

5.1.4. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

A microimagem de MEV da amostra de esponja de água doce (*in natura* triturada) é mostrada na Figura 41, tem aspecto morfológico típico de espículas aglomeradas através de matriz de colágeno, conforme descrito por Uriz (2006). As espículas apresentam formato de bastões arredondados com pontas afiladas ou quebradas, conforme microimagem em destaque circular (Figura 41) que foi obtida com ampliação em 500 $\times$.

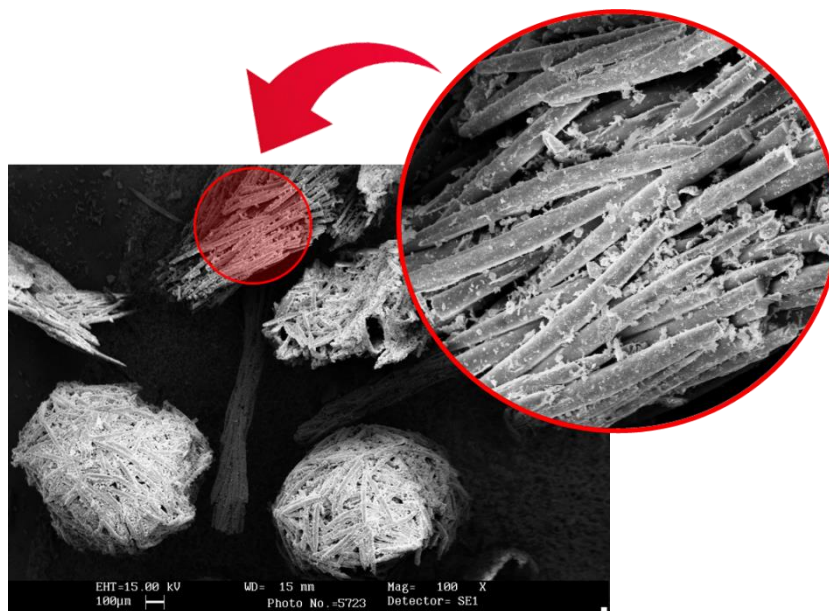


Figura 41. Microimagens de MEV da amostra de esponja de água doce *in natura* triturada (visão geral ampliada em 100 $\times$) e imagem com visão ampliada em 500 $\times$ (limitada pelo círculo) mostrando as facetas das espículas.

Esse aspecto permitiu estimar o tamanho médio das espículas de $\sim 329(44)$ μm e coeficiente de variação (CV) de 13,4 %, o que sugere uma aparente dispersão de tamanho das espículas.

A microimagem de MEV da amostra CQ é mostrada na Figura 42(a), exibindo um emaranhado de espículas com tamanho médio de 281(39) nm, conforme estimado pelo histograma de distribuição de tamanho de partículas apresentado na Figura 42(b). Esse resultado revela a redução de 14 % no tamanho das espículas quando comparada com a

amostra *in natura*, que pode ser atribuída ao processo de purificação da biossílca envolvendo a trituração, tratamento químico com HNO_3/HCl e $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$ e calcinação.

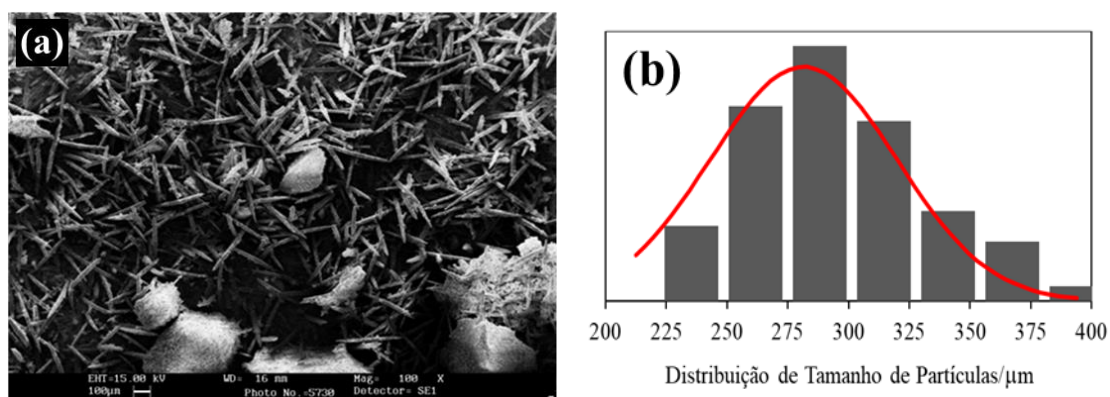


Figura 42. (a) Microimagem de MEV da amostra *in natura* pós trituração, tratamento química e calcinação (CQ; ampliada em 100×) e (b) histograma da distribuição de tamanho de partículas.

Na Figura 43 é apresentada a microimagem de MEV da amostra de peneira molecular calcinada (PC-cal), em que mostra aglomerados disformes distribuídos aleatoriamente uma matriz de fundo, que aparenta ser uma superfície plana e rugosa ou irregular.

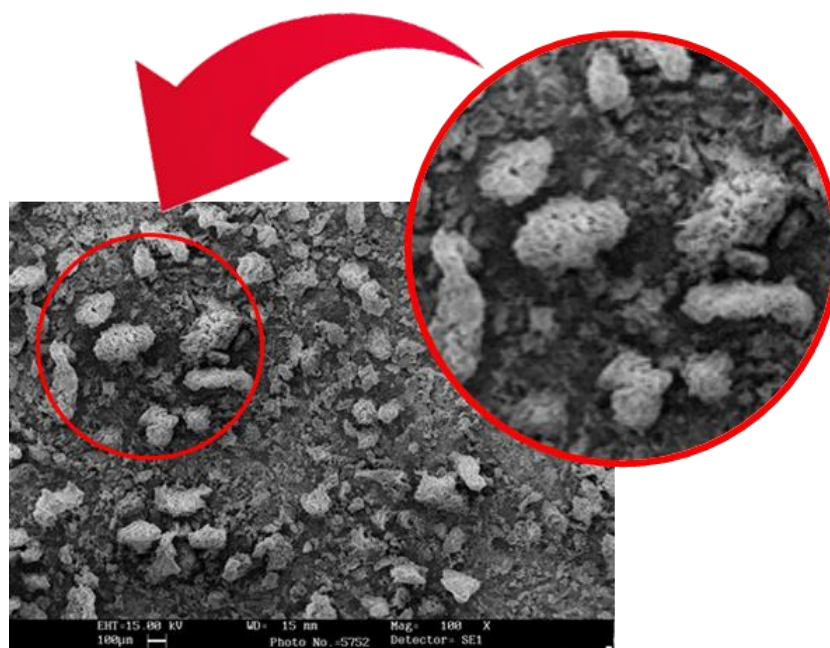


Figura 43 (a) Microimagem MEV da PC calcinada, ampliada 100× e (b) ampliação dos aglomerados.

Por outro lado, ampliação da região circulado evidencia a heterogeneidade no formato e tamanho das partículas, possivelmente resultante do processo de síntese do material. A Figura 44 mostra as microimagens de MEV das amostras de (a) heteropoliácido (HPW) e (b) PCHPW05, (c) PCHPW10, (d) PCHPW15, (e) PCHPW20 e (f) PCHPW30.

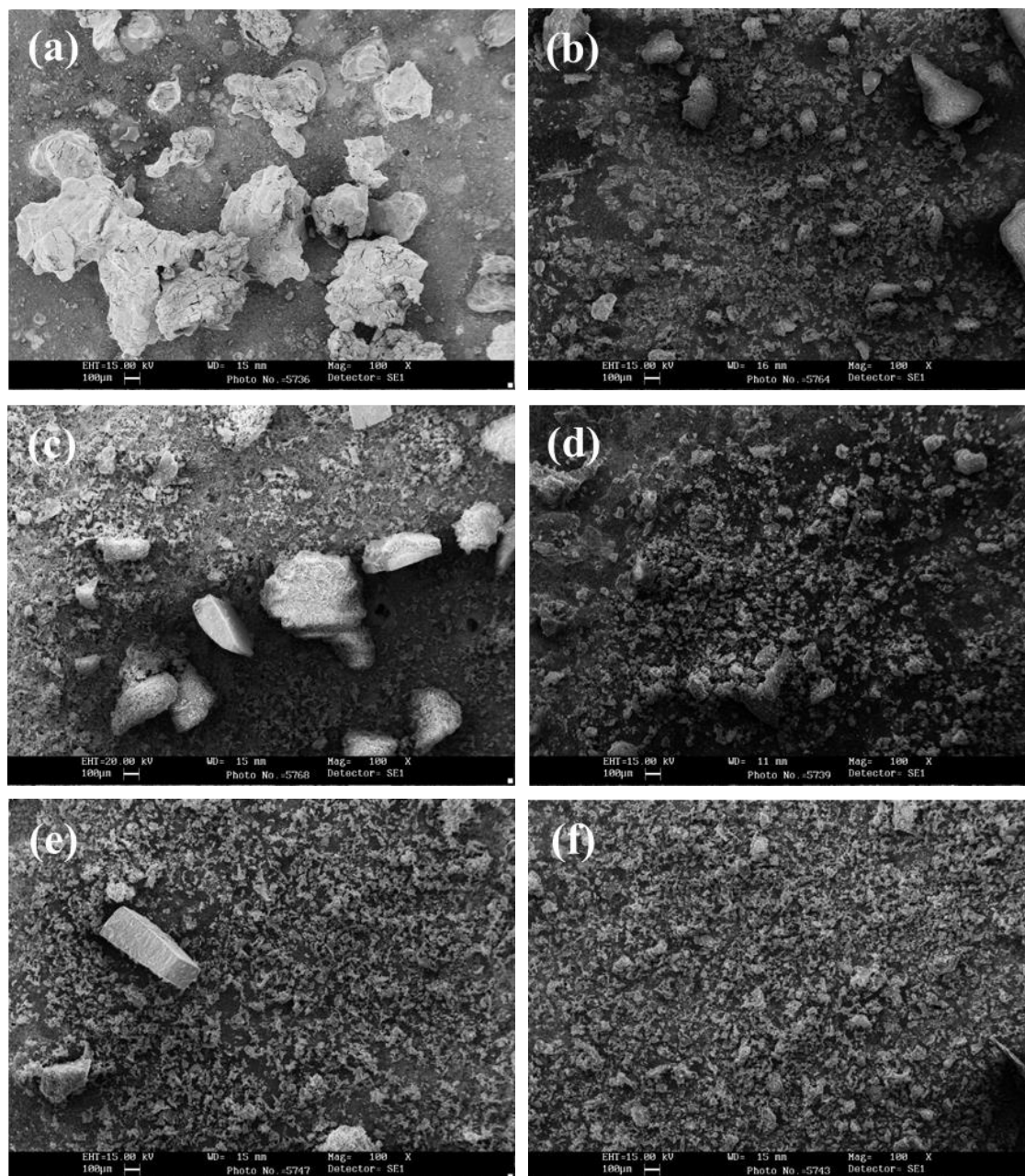
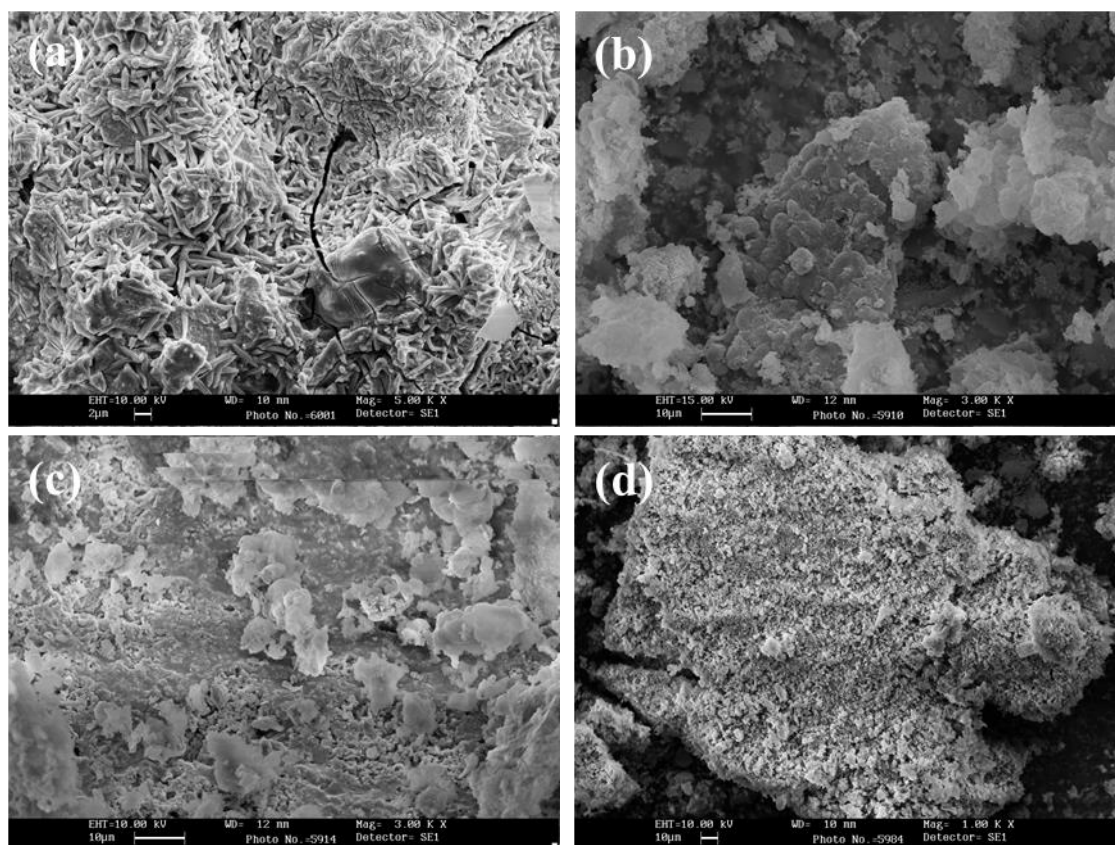


Figura 44. Microimagens de MEV (a) HPW, (b) PCHPW05, (c) PCHPW10, (d) PCHPW15, (e) PCHPW20 e (f) PCHPW30.

A microimagem da amostra HPW [Figura 44(a)] não mostra regularidade na forma e tamanho das partículas. Por outro lado, as microimagens dos catalisadores [Figura 44(b) a (f)], independentemente das quantidades de HPW impregnado, apresentam superfícies semelhantes a seixos de tamanhos variados, típicos de materiais amorfos ou disformes. Tal característica está em consonância com a análise de DRX, em que mostrou picos muito alargados ver a Figura 34.

Na Figura 45(a), a microimagem MEV da amostra ZS revela uma morfologia vermiforme (alongada e sinuosa) com presença de fissuras. Segundo Silva (2016), essas fissuras resultam de variações volumétricas de 5 % (expansão) durante a calcinação, associadas à transformação da fase tetragonal para monoclínica.



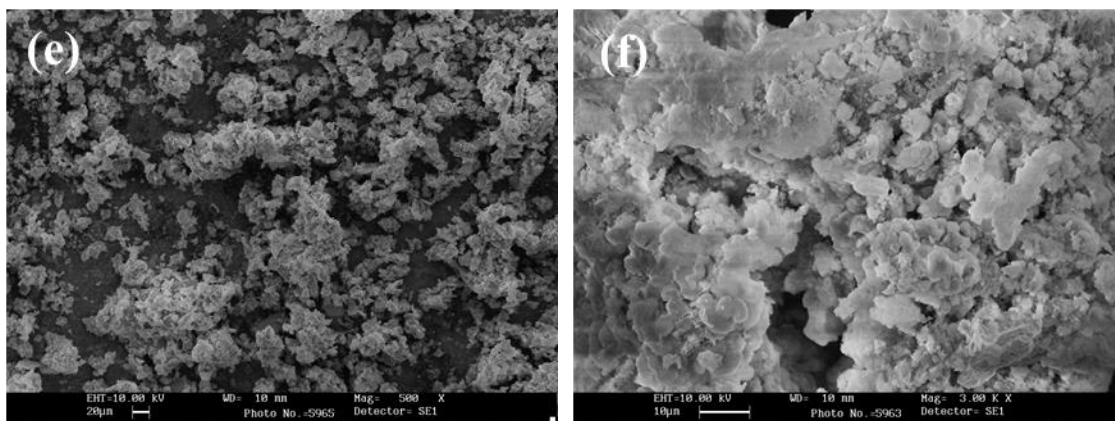


Figura 45. Microimagem de MEV da (a) zircônia sulfatada ampliada 5000× e (b) PCZS05, (c) PCZS10, (d) PCZS15, (e) PCZS20 e (f) PCZS30.

As micrografias de MEV das amostras PCZS05, PCZS10, PCZS15, PCZS20 e PCZS30, apresentadas na Figura 45(b) a (f), mostram diferentes texturas, graus de aglomeração e rugosidade, que pode ser devido a adição de HPW em quantidade crescente. As microimagens (c) e (e) apresentam maior dispersão textural, enquanto (d) e (f) mostram texturas mais compactas, de forma geral com fragmentos esfolheados e dispersos na superfície. Essa morfologia também foi observada por Braga e colaboradores (2012) e Chen e colaboradores (2014).

5.1.5. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO (MET)

Buscando informações da morfologia típica de matrizes hexagonais e de dimensão de poros da peneira molecular do tipo MCM-41, foram adquiridas microimagens de MET somente da amostra PC-Cal que estão apresentadas na Figura 46.

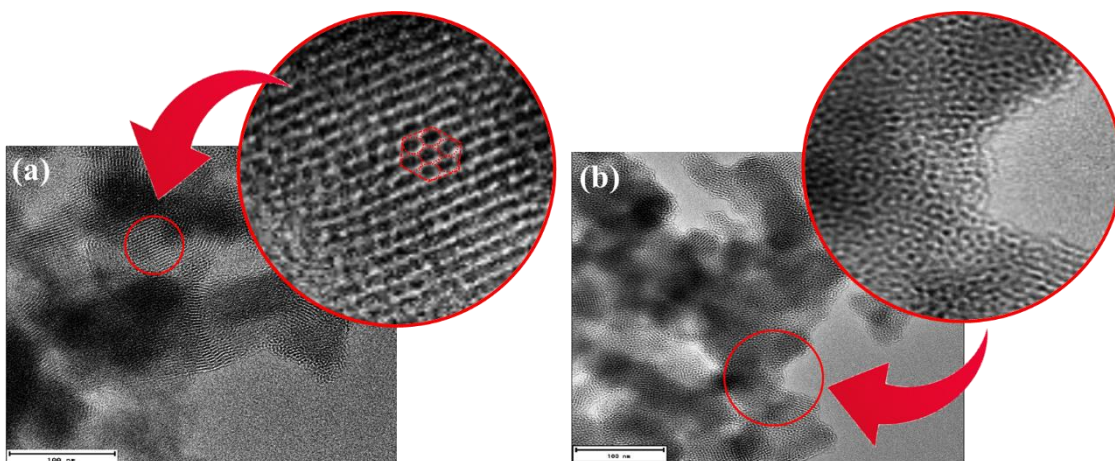


Figura 46. Microimagens de MET da amostra **(a)** PC-Cal e ampliação para visualização dos poros com organização hexagonal e **(b)** PC-cal estrutura mesoporo unidimensional de longo alcance.

A microimagem da Figura 46(a) mostra regiões com contraste mais escuro que sugerem uma superfície com depressões, mas mantém aparente regularidade da disposição atômica dos poros dispostos em arranjo hexagonal cilíndrico, similar a estrutura em forma de favo de mel, característico das estruturas de sílicas do tipo MCM-41, conforme visto na região ampliada (CHEN *et al.*, 1993; MISRAN *et al.*, 2007). A distância de repetição entre os canais é de cerca de 40 Å (CHEN *et al.*, 1993), que está de acordo com a posição da primeira reflexão ($d = 4$ nm) no padrão DRX da amostra PC-Cal ($a = \frac{2d_{100}}{\sqrt{3}} = 4,6$ nm).

Apesar de pouca resolução da microimagem da Figura 46(b), esta tem uma aparente similaridade morfológica conforme apresentada na figura (a).

5.1.6. ADSORÇÃO/DESORÇÃO DE NITROGÊNIO (N₂) PELO MÉTODO BRUNAUER-EMMET –TELLER (BET)

A isoterma de fisissorção da MCM-41 calcinada (PC-Cal), apresentada na Figura 47, é do tipo IV, segundo a classificação da IUPAC, com histerese do tipo H1, típica de materiais mesoporosos. A curva possui três regiões distintas: adsorção em monocamada a baixas pressões, seguida de multicamadas e um ponto de inflexão acentuado na faixa de pressão relativa (p/p_0) entre 0,3 a 0,5, indicando mesoporos uniformes de alta qualidade (HUSSAIN *et al.*, 2012).

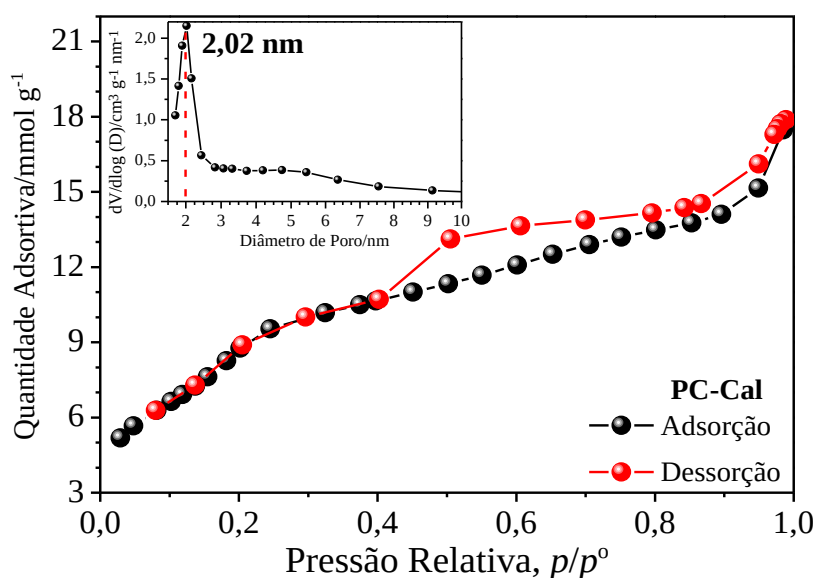
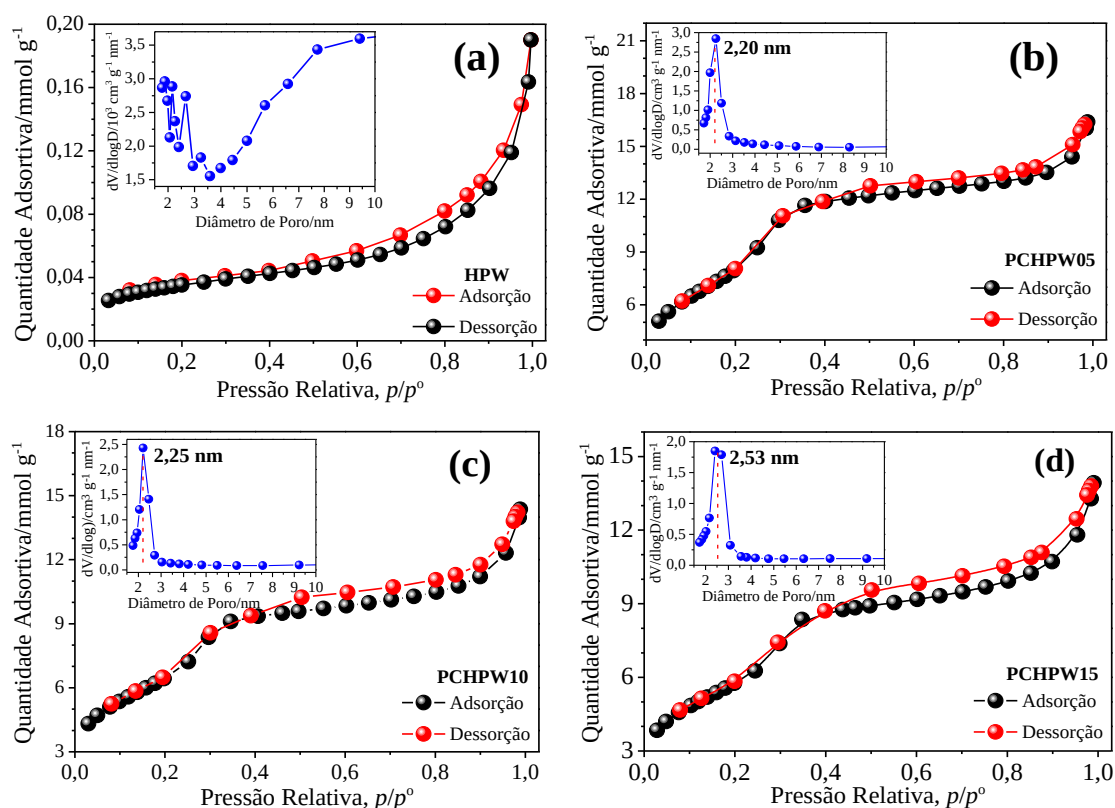


Figura 47. Isotermas de adsorção e distribuição de poros da amostra PC-Cal.

Após o preenchimento dos mesoporos primários, a curva apresenta uma suave inclinação, associada à adsorção em multicamadas na superfície externa (SAYARI e JARONIEC, 1997). Para pressões relativas (p/p_0) acima de 0,98, a curva torna-se assintótica, refletindo a condensação capilar em mesoporos secundários, com histerese ligada ao diâmetro dos poros (MAKOWSKI *et al.*, 2009).

A área superficial específica da peneira molecular PC-Cal foi estimada pelo método BET (LOWELL *et al.*, 2004), em $721 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, valor próximo ao reportado por Wei e colaboradores (2016), de $718 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. A distribuição de poros confirma uma faixa estreita entre 1,7 e 3,3 nm, com um pico principal em 2,02 nm (método BJH, LOWELL *et al.*, 2004), indicando mesoporos uniformes e uma estrutura bem ordenada, corroborada por análises de microscopia eletrônica de transmissão (Figura 46). A quantidade máxima adsorvida de 22 mmol g^{-1} , que reflete uma alta capacidade de adsorção, característica de materiais com grande área superficial e poros bem definidos.

A Figura 48 apresenta as isotermas de adsorção para as amostras (a) HPW, (b) PCHPW05, (c) PCHPW10, (d) PCHPW15, (e) PCHPW20 e (f) PCHPW30.



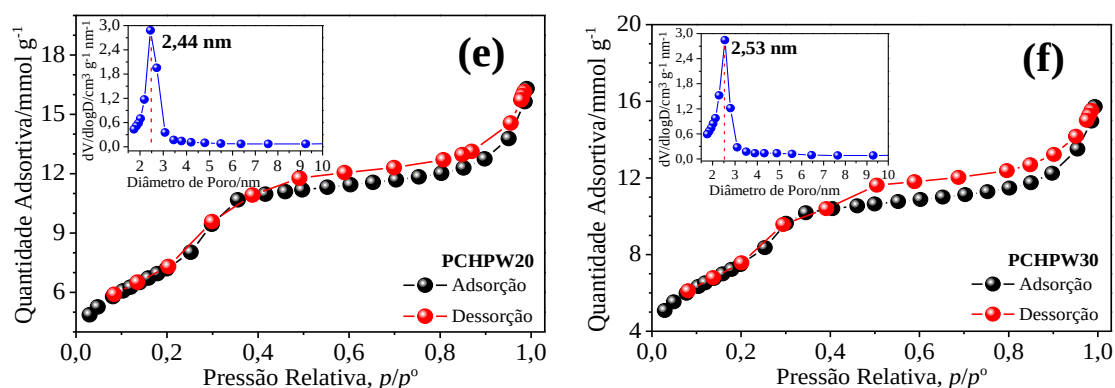


Figura 48. Isotermas de adsorção e distribuição de poros das amostras (a) HPW, (b) PCHPW05, (c) PCHPW10, (d) PCHPW15, (e) PCHPW20 e (f) PCHPW30.

A isoterma do ácido 12-tungstofosfórico (HPW) é classificada como do tipo III, com histerese do tipo H3, conforme apresentada na Figura 48(a). O ponto de inflexão, observado em pressões relativas (p/p_0) na faixa de 0,5 a 1,0, apresenta uma variação pouco acentuada, indicando que as forças de adsorção são fracas, devido ao caráter não poroso do composto e à sua baixa área superficial (ver Tabela 11). Por outro lado, todos catalisadores impregnados com HPW apresentaram isotermas do tipo IV, com histereses típicas de H1.

O HPW apresentou uma distribuição de poros irregulares, com poros de forma não uniforme ou com baixa conectividade. Porém, a análise do diâmetro dos poros dos catalisadores revelou que o HPW foi imobilizado nos canais da MCM-41, apresentando uma dispersão completa em forma de monocamada. Além disso, foi constatada um ligeiro aumento nos diâmetros dos poros após a impregnação de HPW.

Os diâmetros de poros variam de cerca de 1,7 a 3 nm [Figura 48(b) a (f)] e que o pico principal, indicando o tamanho médio predominante em torno 2,4 nm. A amplitude dos picos variou entre os gráficos, sugerindo diferenças na quantidade de poros disponíveis para adsorção/dessorção em cada amostra. Alguns gráficos apresentam um volume de poros maior, como PCHPW30, em comparação a outros, indicando maior porosidade ou maior densidade de poros.

A Figura 49 apresenta as isotermas de adsorção para as amostras (a) ZS e (b) PCZS05, (c) PCZS10, (d) PCZS15, (e) PCZS20 e (f) PCZS30.

A ZS sintetizada apresenta classificação mesoporosa do tipo IV com histerese H1, apresentando diâmetro médio de poros de 9,00 nm, conforme análise BET/BJH. As isotermas de adsorção-dessorção de N₂ dos catalisadores com ZS mostraram comportamento semelhante ao MCM-41, indicando a preservação das estruturas mesoporosas ordenadas após os processos de pós-incorporação.

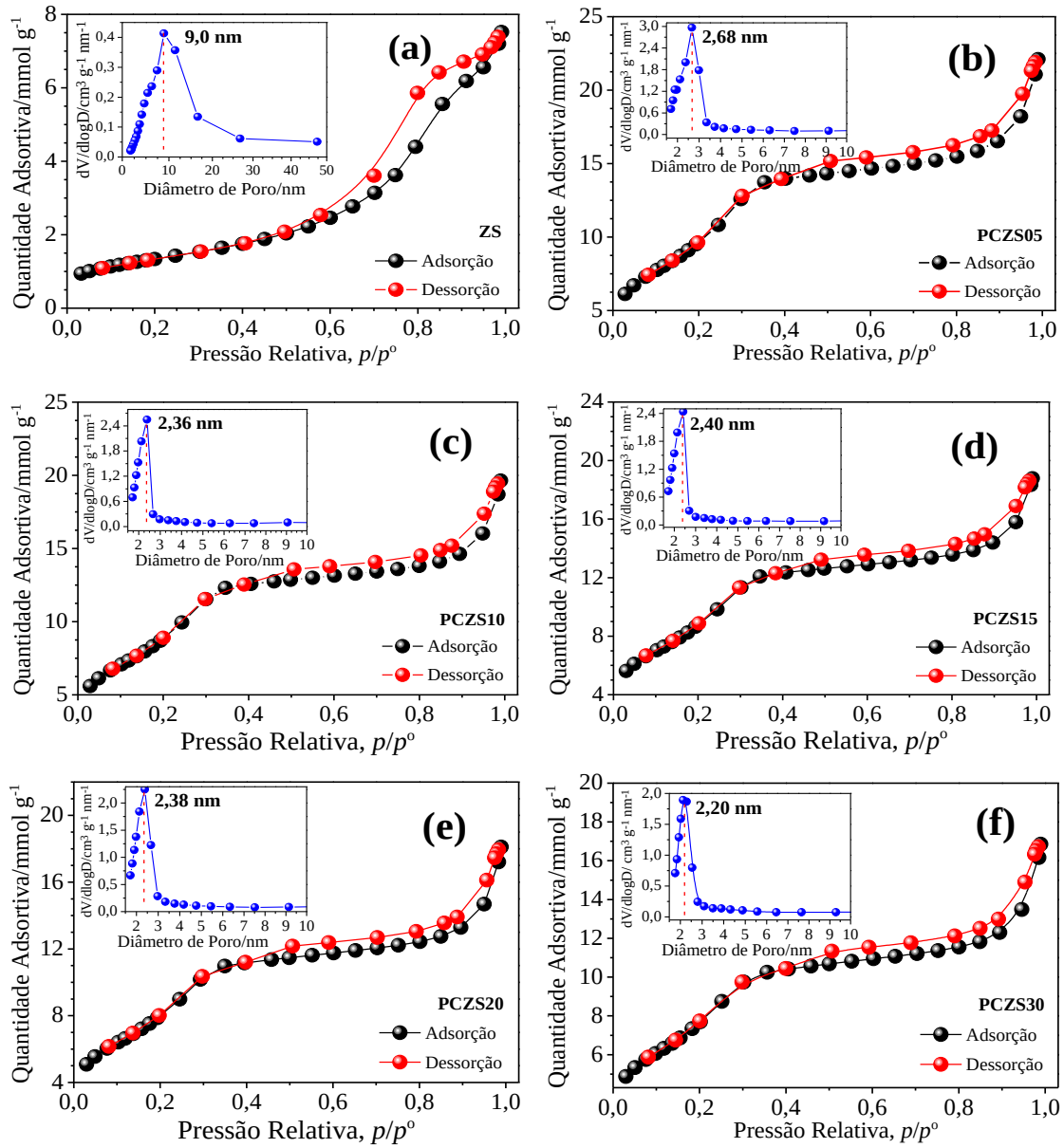


Figura 49. Isotermas de Adsorção para as amostras e distribuição de poros (a) ZS, (b) PCZS10, (c) PCZS10 e (d) PCZS15, (e) PCZS20 e (f) PCZS30.

As Figuras 48 e 49 mostram uma inflexão acentuada em pressões relativas entre 0,4 e 0,5, que se torna menos pronunciada com o aumento da impregnação de HPW e ZS.

Apesar da redução na altura das alças de histerese, a natureza das isotermas e a forma das alças não foram alteradas, confirmando a manutenção da estrutura dos poros.

Os valores de área superficial específica, volume de poros e tamanho dos poros (Tabela 11) demonstram excelente concordância. A amostra PCZS30 apresentou a maior área superficial específica ($815 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), enquanto o HPW exibiu a menor ($2,7 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$). A distribuição de tamanhos de poros de cerca de $3,00 \text{ nm}$ para ZS e variou entre $2,15 - 2,38 \text{ nm}$ para as amostras PCZS, indicando mesoporos bem definidos e leve redução no tamanho de poros com o aumento da concentração de impregnação de zircônia sulfatada.

A redução no tamanho dos poros reflete o preenchimento parcial devido à impregnação, mas a quantidade máxima adsorvida permaneceu semelhante entre as amostras, sugerindo que no geral a área superficial não foi significativamente afetada.

Tabela 11. Dados experimentais obtidos pelo método de BET para os materiais PC, HPW, ZS, PCHPW10, PCHPW30, PCZS10 e PCZS30.

Amostra	S_{BET} ($\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$)	V_p ($\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$)	d_p (nm)	a (nm)	Wt (nm)
PC-Cal	721,0	0,62	3,42	4,65	1,23
HPW	2,7	0,01	9,44	-	-
ZS	107,1	0,26	7,25	-	-
PCHPW05	762,2	0,58	3,01	4,36	1,35
PCHPW10	579,4	0,52	3,45	4,40	0,95
PCHPW15	508,0	0,50	3,61	4,42	0,81
PCHPW20	647,5	0,59	3,41	4,41	1,00
PCHPW30	662,1	0,60	3,29	4,25	0,96
PCZS05	887,5	0,79	3,41	4,34	0,93
PCZS10	815,0	0,70	3,39	4,27	0,88
PCZS15	799,1	0,66	3,35	4,30	0,95
PCZS20	728,4	0,64	3,52	4,32	0,88
PCZS30	692,7	0,59	3,59	4,23	0,64

Legenda: S_{BET} - área superficial específica, V_p - volume de poros determinado por adsorção, d_p - diâmetro de poros obtido por isoterma de dessorção (método BJH), Q - capacidade de adsorção da monocamada, a - parâmetro de rede estimado pela fórmula $a = 2d_{100}/\sqrt{3}$ e Wt - espessura da parede de sílica estimada pela expressão $Wt = a - d_p$.

A partir do valor do diâmetro de poro (d_p) e do valor estimado de parâmetro de rede (a_{100}) pela análise de DRX foi calculado o valor da espessura de parede através da Equação 21:

$$Wt = a - d_p \quad (21)$$

Os resultados dispostos na Tabela 11 revelam que os catalisadores apresentaram menor espessura da parede (Wt) quando comparado com a PC-Cal.

A incorporação de HPW na peneira molecular resultou na redução da área superficial de 721 para 579 m² g⁻¹ (PCHPW10) e 662 m² g⁻¹ (PCHPW30). Esses valores estão concordantes com os valores de Braga e colaboradores (2012), que obtiveram áreas superficiais de 648 m² g⁻¹ para 15%HPW/MCM-41 e 619 m² g⁻¹ para 20%HPW/MCM-41 ao estudar a ciclização intramolecular de (+)-citronelal utilizando HPW/MCM-41.

5.2. TESTE CATALÍTICO

5.2.1. CONDIÇÃO DE REAÇÃO DE ESTERIFICAÇÃO

Inicialmente, a quantificação do produto da esterificação foi feita pelo método titulométrico (índice de acidez) para diferentes catalisadores a base de HPW.

A Figura 50 mostra os rendimentos obtidos na esterificação realizada com 5 %(*m/m*) de catalisador (PCHPW05, PCHPW10, PCHPW15, PCHPW20 e PCHPW30, respectivamente), com razão molar HOc:MeOH (1:7), a 65 °C por 5 h. Também foram testadas as reações de esterificações sem catalisador (Branco), com a MCM-41 pura e o HPW puro para fins de comparação. A reação sem catalisador apresentou taxa de conversão de 5,9 % de MeOt, sugerindo que esta ocorre lentamente e que a atividade catalítica é atribuída à fraca acidez do HOc, que provavelmente atua como catalisador e reagente (YANG *et al.*, 2017). Resultado semelhante foi observado para a peneira molecular pura MCM-41, com taxa de conversão de 9,9 %, este é devido à baixa atividade catalítica promovida pela ausência de sítios ativos.

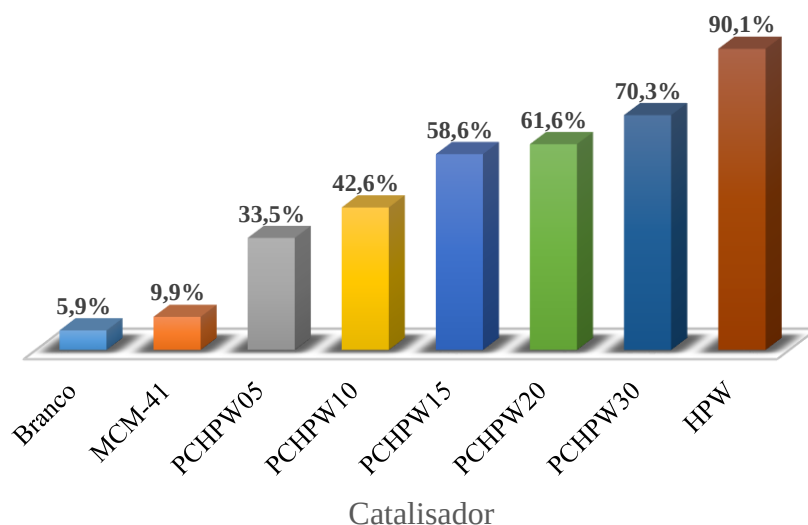


Figura 50. Rendimento devido a influência dos catalisadores na esterificação do HOc com MeOH.

O aumento de teor HPW incorporado na MCM-41 levou ao aumento linear na taxa de conversão do MeOt (BRAHMKHATRI e PATEL, 2012), em que o catalisador PCHPW05 teve 43,3 % e o PCHPW30 teve 75,1 % de taxa de conversão em éster, respectivamente. Tal resultado pode ser devido ao aumento de acidez e sítios ativos. Por outro lado, a esterificação é uma reação fortemente catalisada por ácido de Brønsted, o que significa que o provável aumento dos sítios ácidos que é o responsável pelo aumento da atividade catalítica nos catalisadores (CHEN *et al.*, 2015). Assim sendo, os testes catalíticos, a seguir, foram realizados com o catalisador PCHPW30.

A Figura 58 mostra os resultados obtidos na esterificação do HOc com MeOH (razão molar 1:7), com o catalisador PCHPW30 a 5 %*m/m*, a 65 °C, nos tempos de 0,5 a 8 h, respectivamente. O resultado mostra um aumento linear de 43,9 % (tempo de 0,5 h), de conversão de MeOt até o máximo de 76,7 % (5 h), seguida de uma pequena diminuição de conversão para 74,8 % (até 8 h). É observado que a partir de 5 h de reação de esterificação, esta não altera significativamente a taxa de conversão.

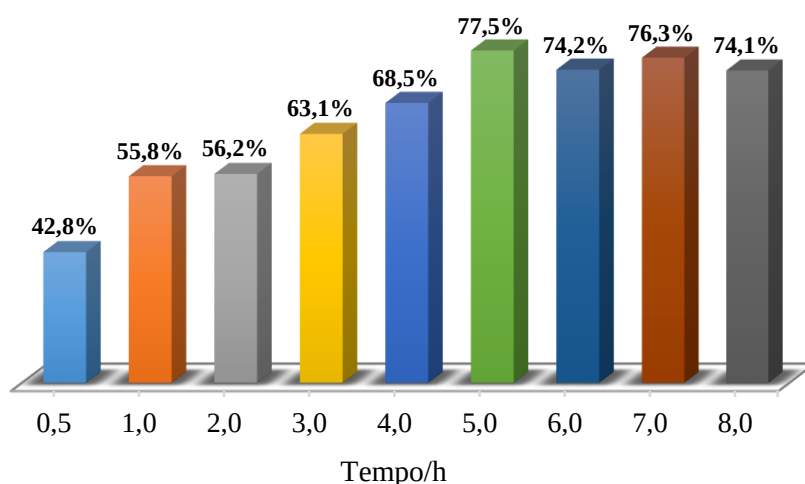


Figura 51. Rendimentos devido a influência do tempo de reação do catalisador HPW30 na esterificação do HOc com MeOH.

Chen (2016) obteve resultado semelhante, usando como catalisador HSiW/MCM-41 em um tempo de reação 10 h a uma temperatura de 70 °C na conversão de ácido levulínico na esterificação com etanol com 25 % de catalisador obteve 72,8 % de taxa de conversão.

A reação de conversão de MeOt foi realizada com 5 %*m/m* de catalisador PCHPW30 e HOc:MeOH (razão molar 1:7; 1:10; 1:14; 1:21 e 1:30, respectivamente), a 65 °C, por 5 h. A esterificação é uma reação reversível, consequentemente o uso de maior concentração de MeOH na razão molar de ácido/álcool resulta em uma maior taxa de conversão do MeOt (FERDOUS *et al.*, 2013). Assim, os resultados do efeito da razão molar HOc/MeOH são apresentados na Figura 61.

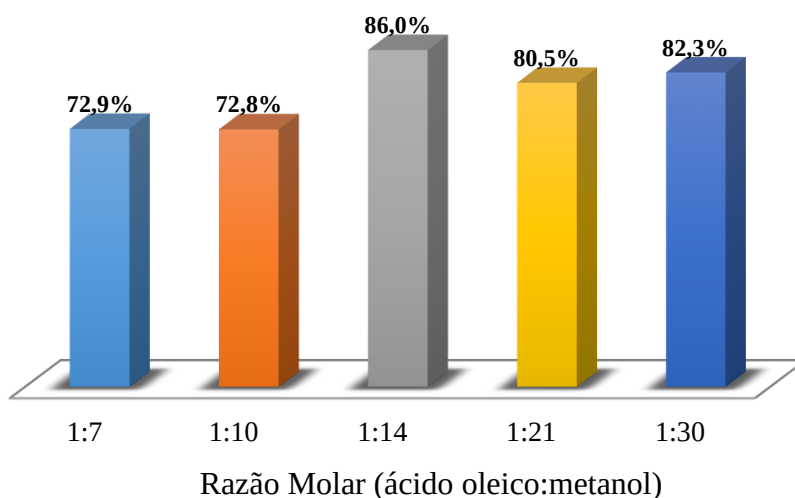


Figura 52. Rendimento devido a influência da razão molar na reação de esterificação do HOc com MeOH.

A taxa de conversão máxima de MeOt foi obtida com a razão molar de 1:14 (86,0 %). O excesso da quantidade de MeOH tem efeito positivo na reação (WANG *et al.*, 2017; ABDALA *et al.*, 2014), pois desloca a reação para a formação do éster. Isto pode ser explicado pelo princípio de Le Chatelier (PARANGI *et al.*, 2014), onde o aumento de álcool favorece a formação do produto, isto é, o MeOt. Inclusive, o aumento de álcool favorece a diminuição da viscosidade da mistura entre reagente e catalisador, alcançando maior taxa de conversão (Vieira *et al.*, 2013).

No entanto, existe uma limitação da quantidade de MeOH, devido à vaporização do MeOH no sistema, levando à diminuição da taxa de conversão. Quanto aos resultados obtidos para os sistemas com razão molares de 1:21 e 1:30, que apresentaram 80,5 e 82,3 %, respectivamente, este fato está relacionado com o aumento da concentração de MeOH, impedindo a reação de esterificação, devido ao bloqueio dos sítios ativos do catalisador, ou seja, dificulta a protonação do HOc, o que leva a uma menor conversão do MeOt (HARUN *et al.*, 2018; ZHANG *et al.*, 2016; RAMLI *et al.*, 2017).

Resultado similar foi relatado por Zhang e colaboradores (2016) que usaram material microesférico de ácido sulfonatado à base de carbono em reação de esterificação, que aumentou a concentração de álcool na relação molar HOc:MeOH de 1:8 a 1:24, bem como aumentou a taxa de conversão de ésteres obtidos por esterificação com MeOH, de 66,7 a 74,3 %, e a maior taxa de conversão foi obtida a 1:12 (86,2 %).

Os resultados da influência da quantidade de catalisador na esterificação são apresentados na Figura 60. A reação de esterificação foi realizada com catalisador HPW30 em diferentes quantidades (1,5, 3,0, 5,0, 7,0 e 10,0 %, respectivamente), razão molar HOc:MeOH de 1:14, a 65 °C por 5 h.

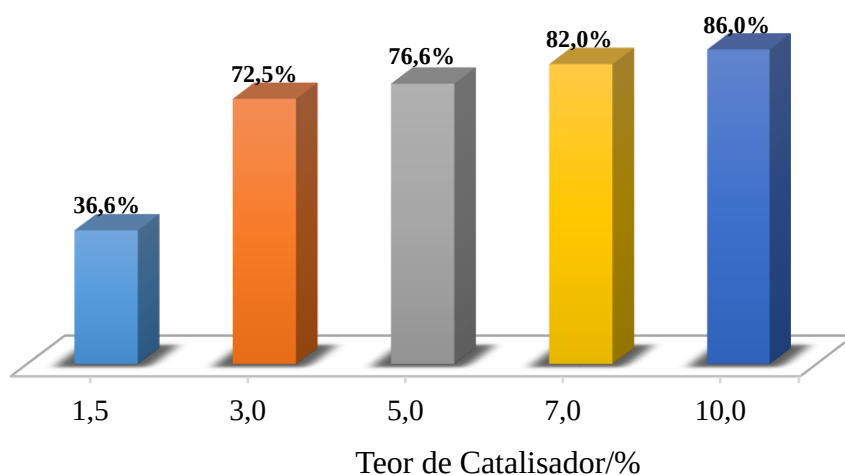


Figura 53. Rendimentos devido a influência do teor do catalisador HPW30 na reação na esterificação do HOc com MeOH.

A conversão do MeOt aumentou de 36,6 a 86 %, com o aumento na quantidade de 1,5 para 10 % de massa de catalisador/massa de HOc. Porém, quando dobrou o teor catalisador de 1,5 para 3,0 %, a taxa de conversão também dobrou de 36,6 para 73,2 %. Por outro lado, o aumento sequencial de catalisador de 3 a 10 %, resultou no aumento moderado da taxa de conversão de 73,2 a 86,0%, sendo um aumento médio de 2 % muito inferior em relação aos primeiros teores de catalisador.

Esta redução brusca da taxa conversão com aumento do teor de catalisador, acima de 3 %, pode ser devido à formação de lama ou lodo no sistema, dificultando a conversão do MeOt, o que pode reduzir a velocidade de reação (GAO *et al.*, 2013). Então, neste caso, 5 % foram considerados como a melhor quantidade de catalisador.

5.2.2. PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

A Figura 54 apresenta os resultados experimentais obtidos para a esterificação do HOc com MeOH, utilizando os catalisadores PCHPW30 e PCZS30, respectivamente.

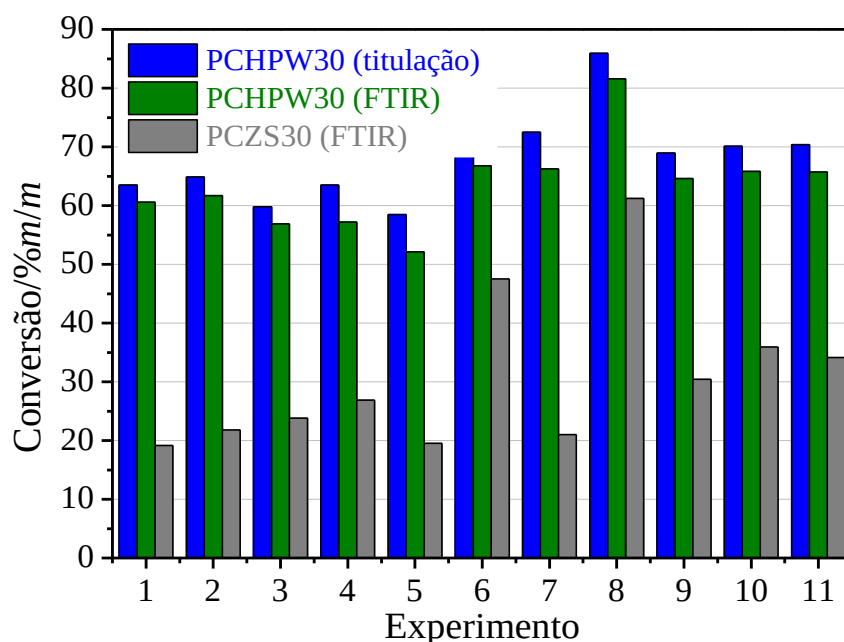


Figura 54. Gráfico dos resultados experimentais de conversão HOc com MeOt, utilizando os catalisadores PCHPW30 (titulação) e (FTIR), e PCZS30 (FTIR).

No experimento 8 da Figura 54 (ver a Tabela 5), realizado a 65 °C, 5 h, razão molar de HOc:MeOH 1:14 e 5%*m/m* de catalisador, as conversões máximas foram 61,2 % para PCZS30i, 86,0 % para PCHPW30t e 81,6 % para PCHPW30i, respectivamente. Apesar da aparente discrepância de taxa de conversão, entre os métodos de quantificação, para o catalisador PCHPW30, os valores estão dentro do erro experimental. Mas, abaixo do limite estabelecido pela Resolução nº 4 da ANP (2010) para classificar como biodiesel.

Os diagramas Pareto (Figura 55) foi inicialmente utilizado para a análise estatística da resposta experimental para otimização dos parâmetros (tempo, razão molar e concentração de catalisador) da esterificação do HOc catalisado por PCHPW30 e PCZS30, respectivamente, avaliada com 95% de confiança. Fatores com efeitos positivos indicam que o aumento de seus níveis favorece a conversão (esterificação), enquanto efeitos negativos indicam comportamento oposto (CAVALCANTE *et al.*, 2010).

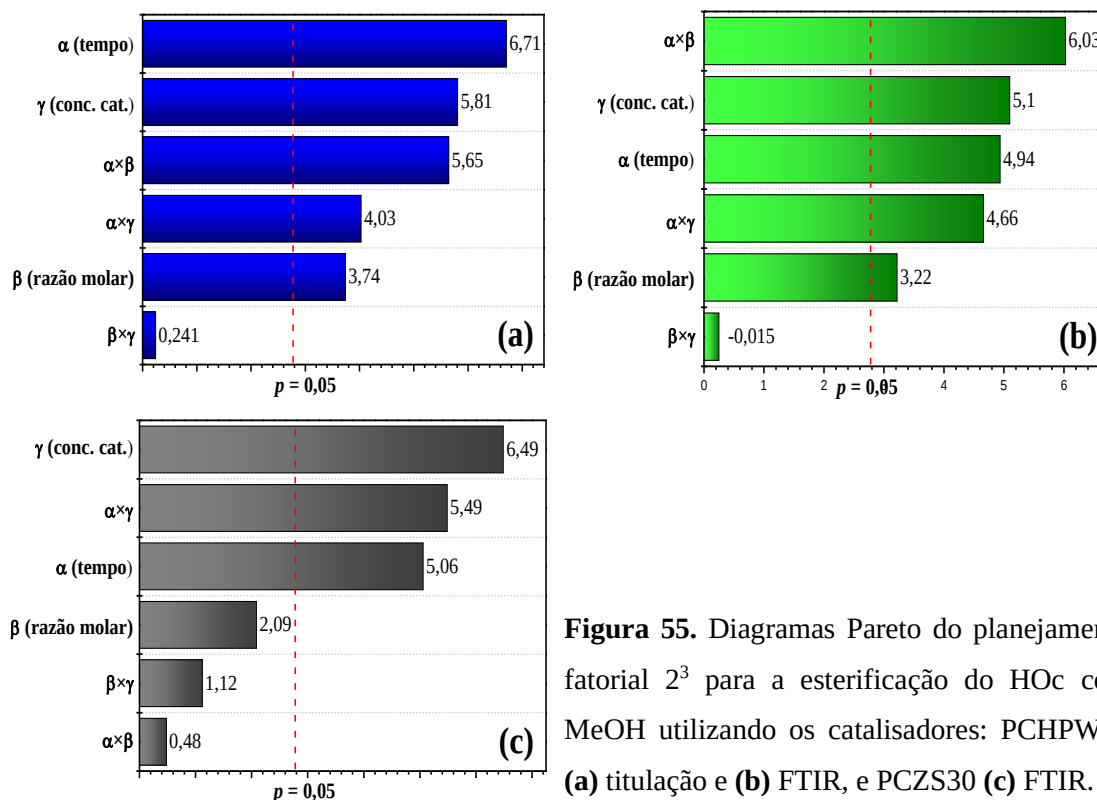


Figura 55. Diagramas Pareto do planejamento fatorial 2^3 para a esterificação do HOc com MeOH utilizando os catalisadores: PCHPW30 (a) titulação e (b) FTIR, e PCZS30 (c) FTIR.

A magnitude de cada efeito é representada por barras horizontais, enquanto a linha vertical tracejada indica o limite de significância estatística ($p = 0,05$). O diagrama Pareto é uma ferramenta permitiu indicar quais parâmetros e interações influenciam estatisticamente na variável dependente analisada.

Então, a partir da Figura 55(a) e (b), percebeu-se que o tempo, concentração de catalisador e razão molar isoladamente e as interações tempo-razão molar e tempo-concentração de catalisador proporcionaram efeitos consideráveis e positivos na esterificação, sendo eles analisados sob nível de significância de 5 %.

Por outro lado, a Figura 55(c), tempo e concentração de catalisador isoladamente e suas interações proporcionaram efeitos positivos na reação de esterificação.

A Tabela 12 apresenta os coeficientes de regressão resultantes da análise ANOVA do planejamento fatorial 2^3 para as variáveis tempo de reação (α), razão molar HOc:MeOH (β), concentração de catalisador (γ) e suas interações para os catalisadores PCHPW30 (Titulação e FTIR) e PCZS30 (FTIR). O nível de significância estatística foi estabelecido em $p = 0,05$, destacando os efeitos mais relevantes.

Tabela 12. Coeficientes de regressão dos fatores e suas interações para os catalisadores PCHPW30 e PCZS30.

Fator	Média	α	β	γ	$\alpha \times \beta$	$\alpha \times \gamma$	$\beta \times \gamma$
PCHPW30 (Titulação) – MS Residual = 4,040587 - $R^2 = 0,97235$							
Coeficiente de regressão	120,770	-18,695	-4,021	-7,825	1,145	2,859	0,049
Desvio Padrão	17,181	3,621	1,165	3,621	0,203	0,710	17,181
$p = 0,05$	0,0022	0,0067	0,0260	0,0968	0,0048	0,0158	0,8213
PCHPW30 (FTIR) – MS Residual = 4,73562 - $R^2 = 0,96743$							
Coeficiente de regressão	138,225	-24,453	-4,582	-10,378	1,325	3,584	-0,003
Desvio Padrão	18,616	3,923	1,263	3,923	0,220	0,769	0,220
$p = 0,05$	0,0018	0,0034	0,0222	0,0573	0,0038	0,0096	0,9890
PCZS30 (FTIR) – MS Residual = 16,23498 - $R^2 = 0,96284$							
Coeficiente de regressão	108,762	-26,108	-1,748	-26,793	0,195	7,816	0,455
Desvio Padrão	34,469	7,264	2,338	7,264	0,407	1,425	0,407
$p = 0,05$	0,0343	0,0229	0,4963	0,0210	0,6575	0,0054	0,3266

Legenda: α – tempo, β - razão molar de HOc/MeOH e γ - concentração de catalisador.

No modelo polinomial do rendimento percentual de MeOt convertido ($R\%$) com o catalisador PCHPW30 (método de titulação) mostrado na Equação 22, foram negligenciados os coeficientes dos efeitos γ e $\beta \times \gamma$, respectivamente, devido está superior ao limite de confiabilidade de $p > 0,05$, e similarmente para modelo polinomial com o PCHPW30 (FTIR), mostrado na Equação 23. Mas, para o modelo polinomial do PCZS30 (FTIR) foram negligenciados os coeficientes dos efeitos β , γ e $\beta \times \gamma$, respectivamente.

$$R\% = 120,770 - 18,695\alpha - 4,021\beta + 1,145\alpha\beta + 2,859\alpha\gamma \quad (22)$$

$$R\% = 138,225 - 24,453\alpha - 4,582\beta + 1,325\alpha\beta + 3,584\alpha\gamma \quad (23)$$

$$R\% = 108,7624 - 26,1075\alpha + 0,1946\alpha\beta + 7,8162\alpha\gamma \quad (24)$$

Em todos os três modelos observa-se que interação dos efeitos, $\alpha \times \gamma$, possui uma significância estatística, enquanto as demais interação não foram relevantes. Os modelos podem ser considerados válidos, uma vez que, os valores de R^2 foram superiores a 0,96, ou melhor com forte concordância com linearidade.

A Tabela 13 apresenta os resultados da análise de variância (ANOVA) para a variável resposta (rendimento de MeOt) na reação de esterificação do HOc, utilizando o catalisador PCHPW30 e PCZS30, respectivamente, para os métodos de titulação e FTIR.

Tabela 13. Resultado da Análise de Variância (ANOVA) para os catalisadores PCHPW30 e PCZS30, respectivamente.

Fonte de Variação	PCHPW30 (titulação)			PCHPW30 (FTIR)			PCZS30 (FTIR)		
	<i>SQ</i>	<i>GL</i>	<i>MQ</i>	<i>SQ</i>	<i>GL</i>	<i>MQ</i>	<i>SQ</i>	<i>GL</i>	<i>MQ</i>
Regressão	568,31	6		562,70	6		1682,64	6	
Erro	16,13	4	4,03	18,94	4	4,74	64,94	4	16,24
Total SS	584,44	10		581,64	10		1747,58	10	

Legenda: *SQ* - Soma Quadrática, *GL* - Grau de Liberdade e *MQ* - Média Quadrática.

Por fim, foi elaborado o gráfico de Valores Preditos *versus* Valores Observados resultante da reação de esterificação para os catalisadores PCHPW30 (titulação e FTIR) e PCZS30 (FTIR), respectivamente, conforme apresentado na Figura 56.

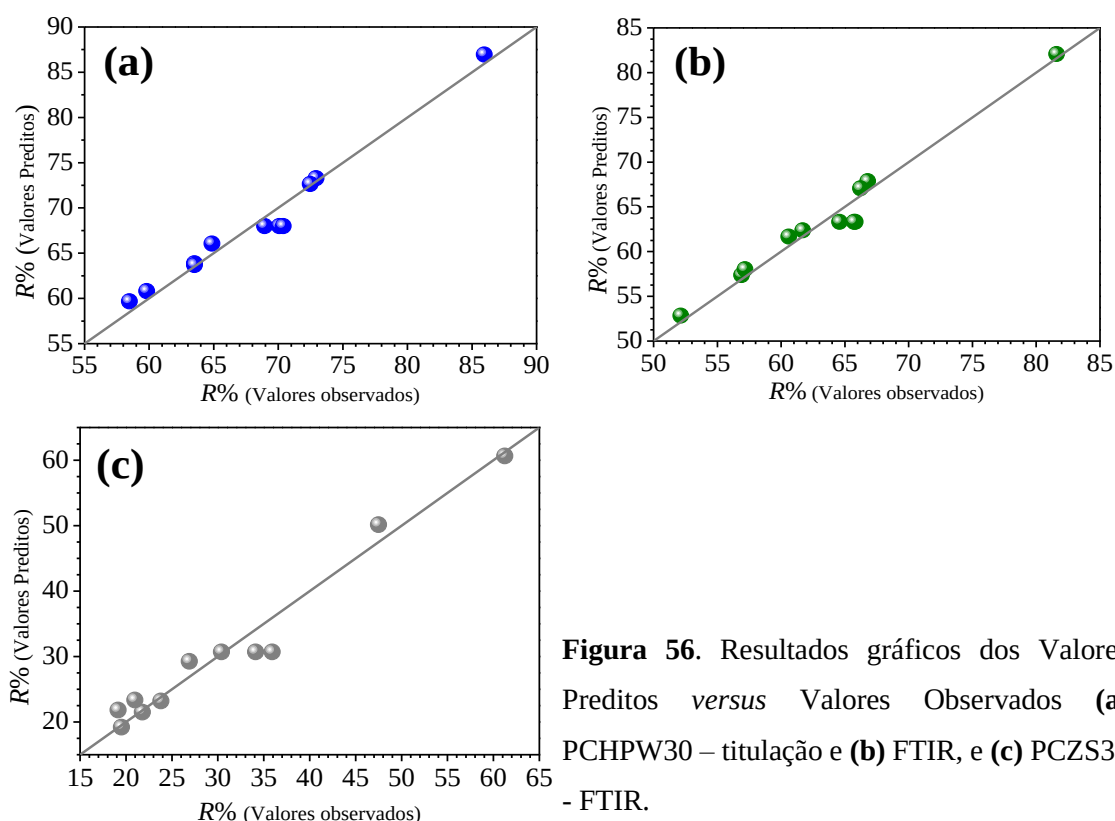


Figura 56. Resultados gráficos dos Valores Preditos *versus* Valores Observados (a) PCHPW30 – titulação e (b) FTIR, e (c) PCZS30 – FTIR.

A linha reta representa a equação $y = x$, de modo que, quanto mais próximos os pontos experimentais estiverem dessa linha, maior a concordância entre os valores previstos (modelo polinomial) e experimentais (planejamento fatorial).

Os gráficos da Figura 56(a) e (b) apresenta similaridade na distribuição dos valores próximos da linha de identidade, indicando assim um bom ajuste do modelo, uma vez que os resíduos foram 4,03 e 4,74, respectivamente. Por outro lado, o gráfico da

Figura 56(c) apresenta uma maior dispersão dos valores ao longo da linha de identidade, configurando que o modelo não está capturando a complexidade dos valores, até porque o resíduo foi de 16,23, praticamente quatro vezes maior que os modelos anteriores.

A Figura 57 exibe as superfícies de resposta do catalisador PCPHW30 (Titulação e FTIR). Essas superfícies foram elaboradas para três variáveis dependentes, mantendo sempre uma delas fixa no ponto central. Da mesma forma, a Figura 58 apresenta a superfície de resposta referente ao catalisador PCZS30 (FTIR). Esse tipo de análise é essencial para compreender a influência das variáveis sobre o sistema, tornando mais clara a interpretação das interações entre os fatores estudados.

Com base nos resultados obtidos no planejamento experimental, observa-se que o desempenho não foi totalmente satisfatório, evidenciando a necessidade de uma complementação do delineamento experimental. Esse ajuste faz-se necessário para otimizar as condições da reação de esterificação entre HOc e MeOH, podendo incluir a redefinição dos níveis das variáveis estudadas ou até mesmo a seleção de novos parâmetros para observação ao processo. Essas mudanças são fundamentais para aprimorar a eficiência da reação e garantir melhores resultados.

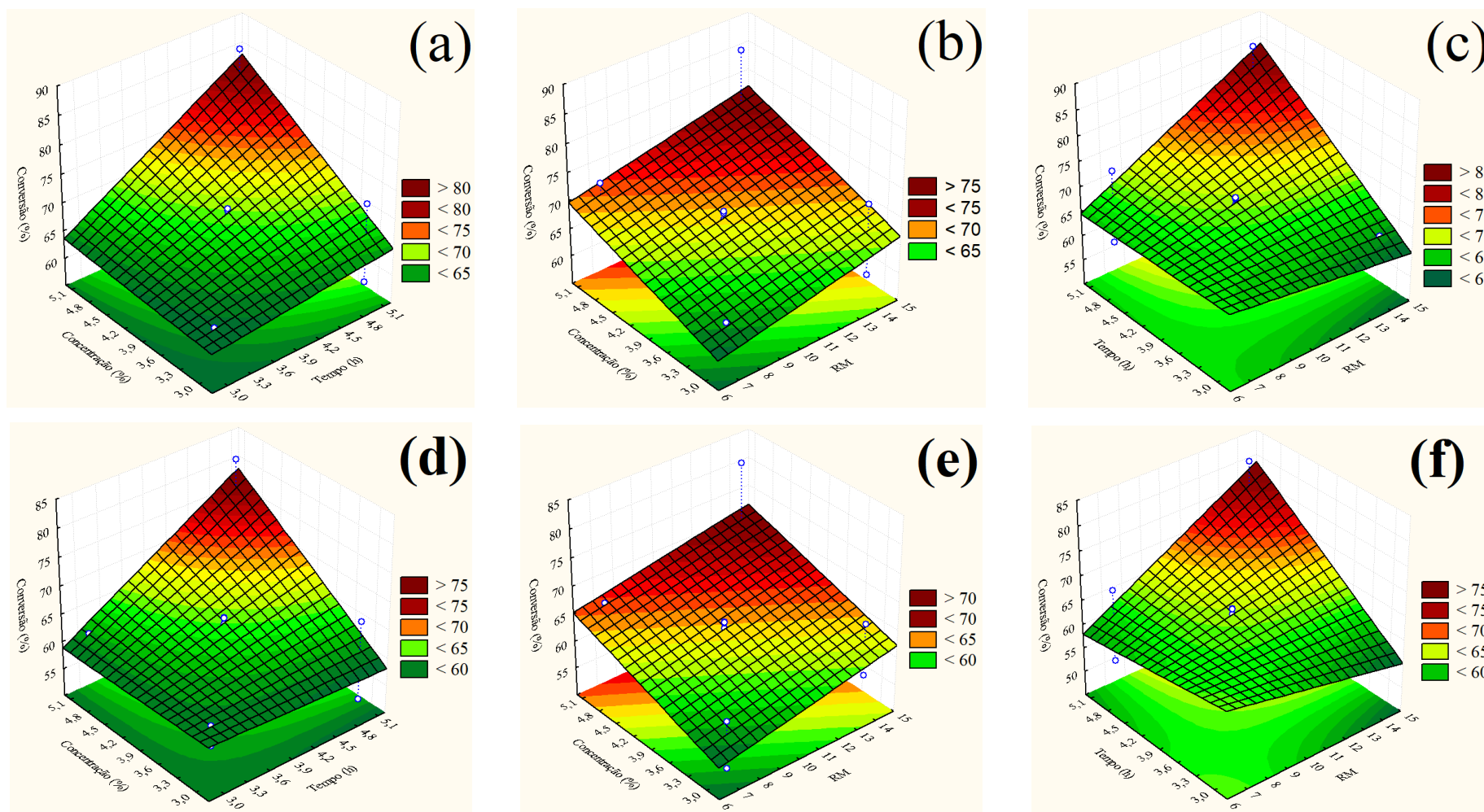


Figura 57. Gráficos de superfície de resposta para os valores de rendimento de esterificação de HOc e MeOH com catalisador PCHPW30 (titulação): **(a)** teor de catalisador (%) *versus* tempo (h), **(b)** teor de catalisador (%) *versus* razão molar (HOc:MeOH) e **(c)** tempo (h) *versus* razão molar (HOc:MeOH) e (FTIR): **(d)** teor de catalisador (%) *versus* tempo (h), **(e)** teor de catalisador (%) *versus* razão molar (HOc:MeOH) e **(f)** tempo (h) *versus* razão molar (HOc:MeOH)

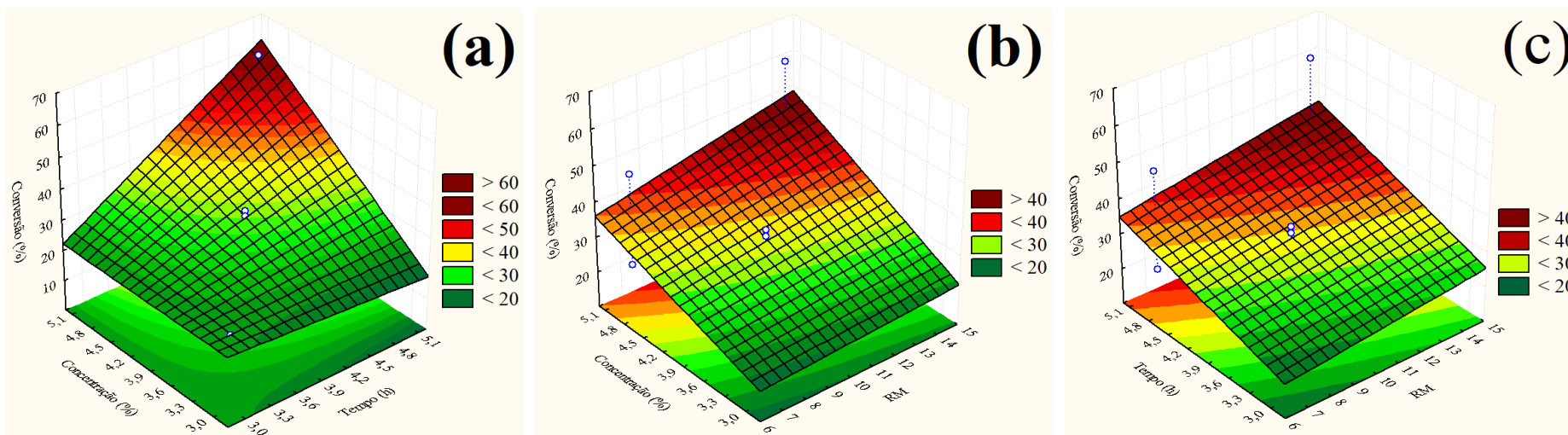


Figura 58. Gráficos de superfície de resposta para os valores de rendimento de esterificação de HOc e MeOH catalisador PCZS30 (FTIR): **(a)** teor de catalisador (%) versus tempo (h), **(b)** teor de catalisador (%) versus razão molar (ácido/MeOH) e **(c)** tempo (h) versus razão molar (HOa:MeOH).

5.2.3. ESTUDOS CINÉTICO E TERMODINÂMICO

Para estabelecer o modelo cinético mais adequado, considerou-se inicialmente que, em uma reação não catalisada, os dados experimentais são correlacionados com modelos pseudo-homogêneos, assumindo que existe apenas uma única fase no sistema. Desse modo, é negligenciada uma possível separação de fase líquido-líquido e a formação de voláteis, principalmente metanol e água, no sistema reacional (TESSER *et al.*, 2010).

As reações catalisadas com os PCHPW30 e PCZS30 foram avaliadas considerando para os sistemas pseudo homogêneos de primeira e segunda ordens, conforme apresentado no item 6.4.3 para a reação de esterificação da Figura 7, a Equação 25 tem a seguinte forma:

$$-\frac{d[\text{HOc}]}{dt} = k_d[\text{HOc}]^\alpha [\text{MeOH}]^\beta - k_i[\text{MeOt}]^\gamma [\text{H}_2\text{O}]^\delta \quad (25)$$

onde α , β , γ e δ são as ordens de reação em relação ao HOc, MeOH, MeOt e H₂O, respectivamente; e k_d e k_i são as constantes de velocidade de reação direta e inversa, respectivamente (SOUZA, 2007).

Mas considerando as seguintes simplificações: (i) a concentração de MeOH é muito superior a concentração de HOc utilizado na reação, logo a concentração de MeOH foi considerada constante durante o experimento; (ii) o valor da constante de velocidade da reação direta (k_d) é muito superior ao valor da constante de velocidade da reação inversa (k_i). Assim, a Equação 25 pode ser simplificada para Equação 26:

$$-\frac{d[\text{HOc}]}{dt} = k_1[\text{HOc}]^n \quad (26)$$

A [HOc] se relaciona com o fator de conversão (x) através da Equação 27:

$$[\text{HOc}] = [\text{HOc}]_0(1 - x) \quad (27)$$

Substituindo a Equação 26 na Equação 27, temos:

$$-\frac{d[\text{HOc}]}{[\text{HOc}]^n} = k_1 dt \quad (28)$$

Se $n = 1$, modelo de primeira ordem, a solução para a Equação 28 (forma diferencial) descrita na Equação 29 é igual a:

$$\ln(1 - x) = -k_1 t \quad (29)$$

Se $n \neq 1$, a solução para a equação diferencial será:

$$(1 - x)^{(1-n)} = 1 + (n - 1)k_2[\text{HOc}]_0^{n-1}t \quad (30)$$

Para um modelo de segunda ordem ($n = 2$) a solução esperada é:

$$\frac{1}{(1-x)} = 1 + k_2[\text{HOc}]_0 t \quad (31)$$

A Figura 59 mostram a conversão da reação de esterificação do HOc com MeOH em função do tempo, considerando uma razão molar de HOc:MeOH 1:14 e temperaturas de 30, 45 e 65 °C, respectivamente.

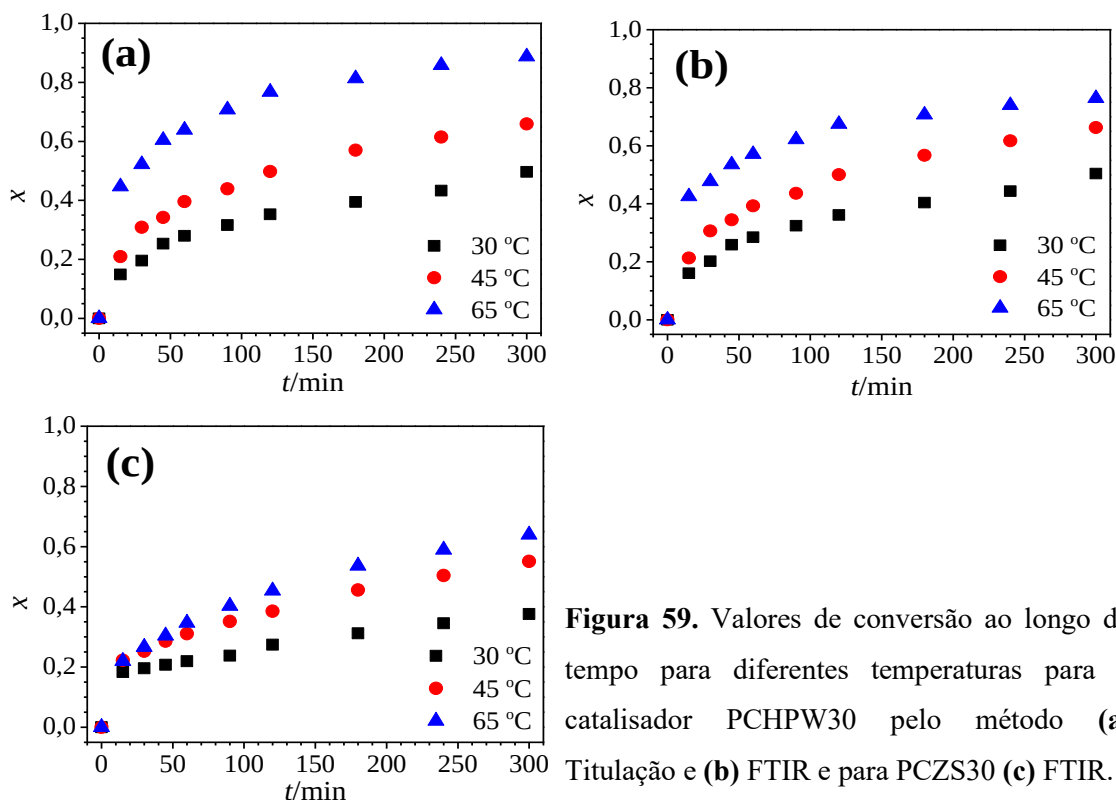


Figura 59. Valores de conversão ao longo do tempo para diferentes temperaturas para o catalisador PCHPW30 pelo método (a) Titulação e (b) FTIR e para PCZS30 (c) FTIR.

Nos gráficos, observa-se que a conversão cresce ao longo do tempo, apresentando um padrão típico das reações químicas. Inicialmente, a conversão acontece de forma rápida, mas, com o passar do tempo, tende a se estabilizar atingindo o equilíbrio reacional.

Nota-se que temperaturas mais altas levam a maiores conversões ao longo do tempo de reação de esterificação. Os valores de taxa de conversão a 65 °C ao longo do tempo são mais elevados do que as menores temperaturas, indicando que o aumento da temperatura contribui positivamente na taxa de conversão, pois eleva a energia cinética dos reagentes (HOc + MeOH), facilitando assim a formação do produto, ou melhor, em MEOT.

Por outro lado, o catalisador PCHPW30 apresentou em 5 horas de reação melhor desempenho do que o catalisador PCZS30, para todas as temperaturas, que ficou em torno de 20 % menor no desempenho.

A Figura 60 apresenta os gráficos ajustados pelos modelos de pseudo-primeira $[-\ln(1-x) \text{ versus } t]$ e -segunda ordem $[\frac{1}{(1-x)} \text{ versus } t]$ da reação de esterificação de HOc + MeOH com os catalisadores PCHPW30 e PCZS30, respectivamente, que permite a estimativa da constante de taxa de reação (k_1 e k_2 , respectivamente) a partir da inclinação e do coeficiente de determinação (R^2).

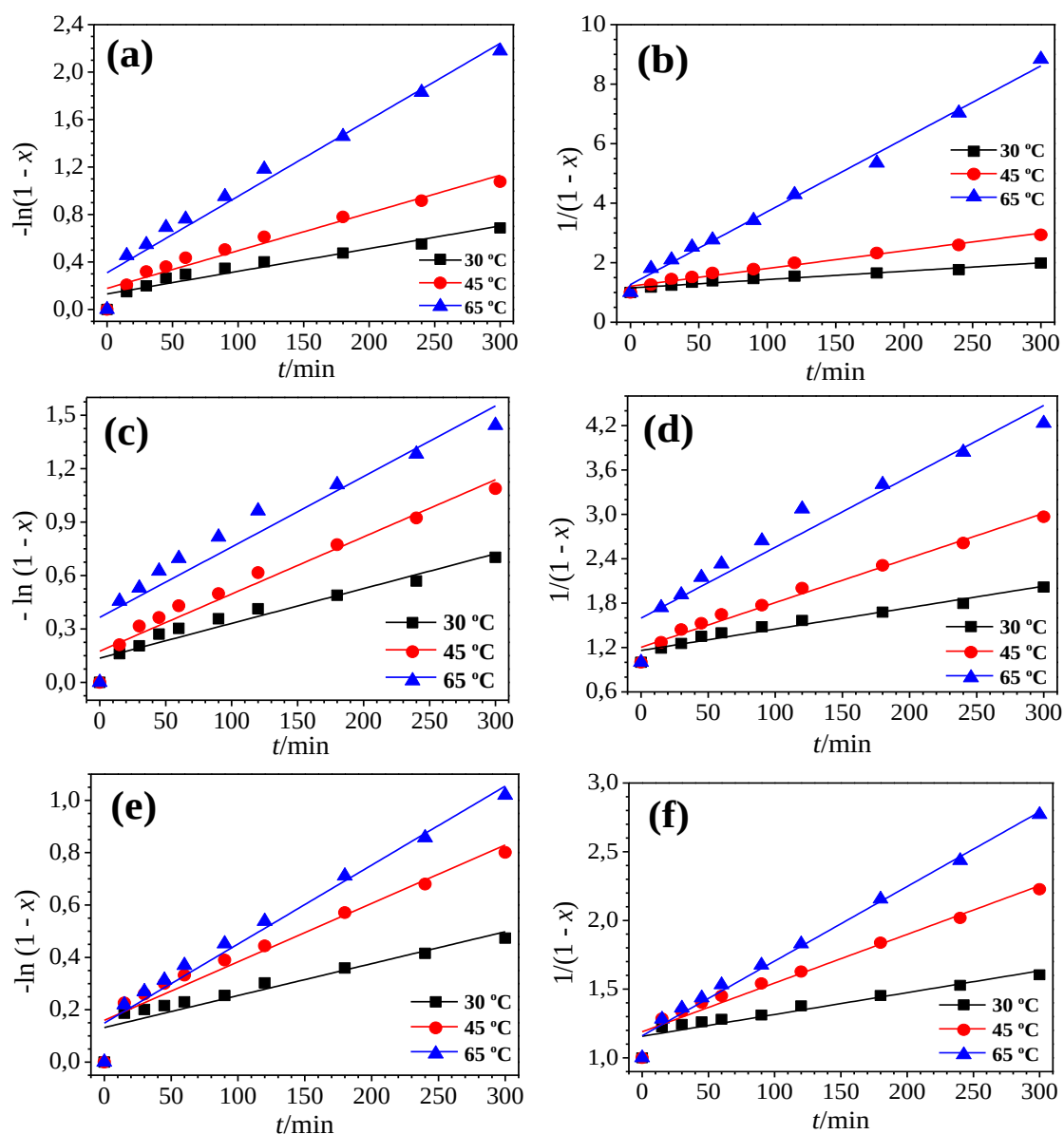


Figura 60. Gráficos dos ajustes do modelo de reação de pseudo-primeira ordem para o catalisador: PCHPW30 (a) Titulação e (c) FTIR, e PCZS30 (e) FTIR, e de pseudo-segunda ordem para o catalisador: PCHPW30 (b) Titulação e (d) FTIR, e PCZS30 (f) FTIR.

Geralmente, o gráfico linear de mais valor de R^2 indica que a tal equação de modelo cinético é adequada para prevê o processo de reação catalítica. Então neste estudo,

o modelo de pseudo-primeira ordem não previu adequadamente a reação de esterificação do HOc devido aos baixos valores de R^2 (0,840 – 0,963) para as temperaturas com os diferentes catalisadores, como mostrado na Tabela 14. Porém, o modelo de pseudo-segunda ordem apresentou maior concordância com os valores experimentais para todos os experimentos, confirmados pelos valores de R^2 (0,86 – 0,994), ver a Tabela 14, e maiores do que aqueles da equação de pseudo-primeira ordem.

Além disso, como também visto na Tabela 14, as constantes de taxa de reação, implícitas nas equações, aumentaram com o aumento da temperatura de reação. A razão presumida foi que quando a temperatura de reação aumentou, a colisão de moléculas foi aumentada, o que levou ao declínio na limitação de transferência de massa, portanto a taxa de reação aumentou.

Tabela 14. Parâmetros de rendimento para produção de biodiesel ajustados pelos modelos cinéticos.

$T/^{\circ}\text{C}$	Pseudo-Primeira Ordem		Pseudo-Segunda Ordem	
	$p_1 = -\ln(1 - x) = k_1 t$	R^2	$p_2 = \frac{1}{(1 - x)} = 1 + k_2[\text{HOc}]_0 t$	R^2
PCHPW30 (titulação)				
30	$p_1 = 0,00191t + 0,1304$	0,9148	$p_2 = 1,1523 + 0,00281t$	0,9383
45	$p_1 = 0,00318t + 0,1777$	0,9442	$p_2 = 1,2085 + 0,00596t$	0,9760
65	$p_1 = 0,00644t + 0,3094$	0,9628	$p_2 = 1,2664 + 0,02449t$	0,9937
PCHPW30 (FTIR)				
30	$p_1 = 0,00195t + 0,1359$	0,9151	$p_2 = 1,1597 + 0,00290t$	0,9399
45	$p_1 = 0,00321t + 0,1754$	0,9479	$p_2 = 1,2029 + 0,00604t$	0,9788
65	$p_1 = 0,00396t + 0,3648$	0,8695	$p_2 = 1,5970 + 0,00958t$	0,9253
PCZS30 (FTIR)				
30	$p_1 = 0,00122t + 0,1321$	0,8406	$p_2 = 1,1568 + 0,00159t$	0,8639
45	$p_1 = 0,00223t + 0,1594$	0,9247	$p_2 = 1,1899 + 0,00354t$	0,9562
65	$p_1 = 0,00302t + 0,1490$	0,9618	$p_2 = 1,1609 + 0,00543t$	0,9861

A relação entre as quantidades de reagentes e produtos em equilíbrio possibilita a determinação da constante de equilíbrio (K_{eq}), conforme representado na Figura 7 e descrito na Equação 32.

$$K_{eq} = - \frac{[\text{MeOt}][\text{H}_2\text{O}]}{[\text{HOc}][\text{MeOH}]} \quad (32)$$

Ao realizar algumas aproximações, no momento em que o equilíbrio é alcançado em um tempo de 300 minutos, sob temperatura constante de 65 °C, as concentrações dos reagentes e produtos da reação em questão acima serão:

$$[\text{HOc}]_t = \frac{n_{\text{HOc},0}(1-x)}{V} \quad (33)$$

$$[\text{MeOH}]_t = \frac{n_{\text{MeOH},0} - x \times n_{\text{HOc},0}}{V} \quad (34)$$

$$[\text{MeOt}]_t = [\text{H}_2\text{O}]_t = \frac{x \times n_{\text{HOc},0}}{V} \quad (35)$$

Ao substituir as Equações 33, 34 e 35 na Equação 32, obtém-se a constante de equilíbrio, conforme Equação 36:

$$K_{eq} = \frac{\left(\frac{x \times n_{\text{HOc},0}}{V}\right)^2}{\frac{n_{\text{HOc},0}(1-x)}{V} \times \frac{n_{\text{MeOH},0} - x \times n_{\text{HOc},0}}{V}} \quad (36)$$

Em que x é a fração de mols (ou fração de conversão) de HOc convertido em MeOt. O número inicial de mols de HOc, $n_{\text{HOc},0}$, é determinado pela relação entre a massa inicial, $m_{\text{HOc},0}$, e a massa molar do HOc (282,47 g mol⁻¹). De forma semelhante, o número inicial de mols de MeOH, $n_{\text{MeOH},0}$, é obtido a partir da razão entre a massa inicial, $m_{\text{MeOH},0}$, e sua massa molar (32,04 g mol⁻¹). Dessa forma, a constante de equilíbrio é representada pela Equação 37.

$$K_{eq} = \frac{x^2 \times n_{\text{HOc},0}}{(1-x) \times (n_{\text{MeOH},0} - x \times n_{\text{HOc},0})} \quad (37)$$

Após a determinação da constante de equilíbrio (K_{eq}) para cada temperatura, foram estimados os valores das propriedades termodinâmicas da reação, iniciando pela variação da energia de Gibbs no equilíbrio, conforme Equação 38.

$$\Delta G = -RT \ln K_{eq} \quad (38)$$

Na equação, T representa a temperatura absoluta da reação em Kelvin, e R corresponde à constante dos gases, com um valor de 8,413 J K⁻¹ mol⁻¹. A variação da energia de Gibbs é definida em função das variações de entalpia (ΔH) e entropia (ΔS) em um sistema de reação de esterificação, conforme descrito na Equação 39.

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (39)$$

Ao igualar as Equações 38 e 39, obtém-se uma equação linear, expressada pela Equação 40:

$$-R\ln K_{eq} = \Delta H \times \frac{1}{T} - \Delta S \quad (40)$$

A partir dos valores de constante de equilíbrio (K_{eq}) para diferentes temperaturas, seguida de manipulações matemáticas, foi plotado o gráfico de $-R\ln K_{eq}$ versus $\frac{1}{T}$ para cada catalisador na reação de esterificação do HOc + MeOH (Figura 61).

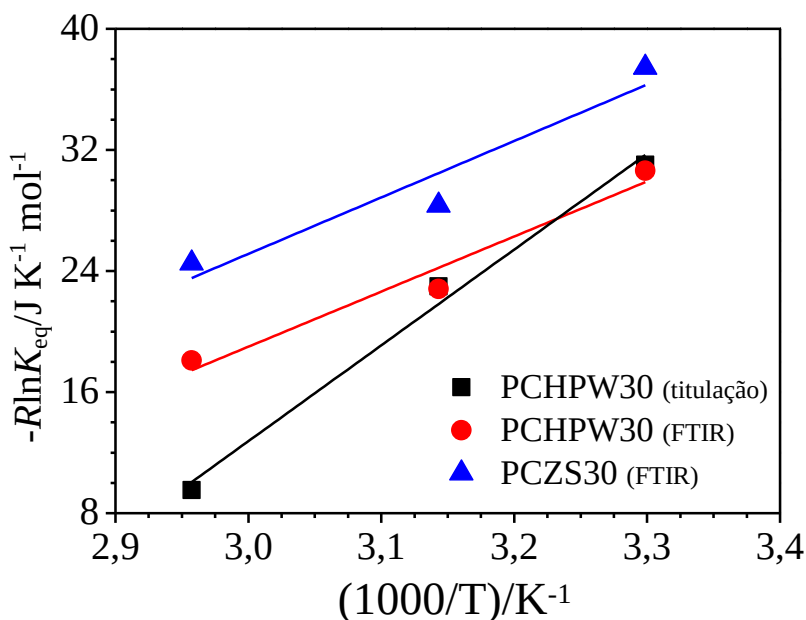


Figura 61. Gráfico de $-R\ln K_{eq}$ versus $\frac{1}{T}$ para a esterificação HOc + MeOH com catalisadores PCHPW30 e PCZS30, respectivamente.

Os ajustes dos dados foi realizado pelo método dos mínimos quadrados linear, em que a inclinação e intercepção do gráfico de $-R\ln K_{eq}$ versus $\frac{1}{T}$ (Figura 61) foram utilizadas para estimar os valores de ΔH e ΔS . Esses valores estimados e os valores de ΔG (estimados a partir dos valores da K_{eq}) de reação para cada temperatura (HUSSAIN e KUMAR, 2018), são apresentados na Tabela 15.

Os valores positivos de ΔH sugerem que o processo de reação catalítica é endotérmico. O processo de esterificação endotérmico e não espontâneo foi confirmado porque o valor de ΔG para cada temperatura que foi positivo. Além disso, a diminuição dos valores de ΔG com o aumento da temperatura sugeriu um aumento da fração de conversão de HOc a uma temperatura mais elevada. A entropia, que mede o grau de desordem num sistema de reação, também foi calculada.

A Tabela 15 mostra que os valores da variação da entropia (ΔS) para as reações investigadas foram todos negativos, indicando uma diminuição da irregularidade e da aleatoriedade na interface sólido-líquido durante a reação de esterificação. Com base nestes resultados, é possível inferir que o catalisador PCHPW30 demonstrou uma fração de conversão de HOc de reação rápida, uma energia de ativação moderada e uma resistência à transferência de massa durante o processo de reação de esterificação. Por outro lado, o catalisador PCZS30 teve uma atuação menos efetiva em comparação com o catalisador PCHPW30 para as reações de esterificação do HOc + MeOH.

Tabela 15. Propriedades termodinâmicos para os catalisadores obtidos pelos métodos Titulometria e FTIR, respectivamente.

Temperatura (°C)	1000/T (K)	$-R\ln K_{eq}$ (J K ⁻¹ mol ⁻¹)	ΔG (kJ mol ⁻¹)	ΔH (kJ mol ⁻¹)	ΔS (J K ⁻¹ mol ⁻¹)	R^2
PCHPW3 (titulação)						
30	3,299	31,027	9,4			
45	3,143	22,993	7,3	63,3	-177,1	0,983
60	2,957	9,519	3,2			
PCHPW3 (FTIR)						
30	3,299	30,635	9,3			
45	3,143	22,813	7,3	36,4	-90,2	0,927
60	2,957	18,081	6,1			
PCZS30 (FTIR)						
30	3,299	37,442	11,4			
45	3,143	28,321	9,0	37,3	-86,8	0,843
60	2,957	24,515	8,3			

5.3. REUTILIZAÇÃO DOS CATALISADORES

O ciclo de reuso dos catalisadores sólidos na produção de biodiesel é uma das principais vantagens dos catalisadores heterogêneos. No entanto, a redução de eficiência pode estar associada à lixiviação, resultante da remoção da fase ativa do catalisador, ou à obstrução de sua superfície externa e interna (LACERDA *et al.*, 2013a).

A Figura 62 mostra graficamente os resultados para quatro ciclos consecutivos de reúsos dos catalisadores PCHPW30 e PCZS30, respectivamente. A reutilização dos catalisadores PCHPW30 e PCZS30 resultou em uma diminuição no rendimento de aproximadamente 27 e 6 % (diferença entre os dois primeiros ciclos), respectivamente.

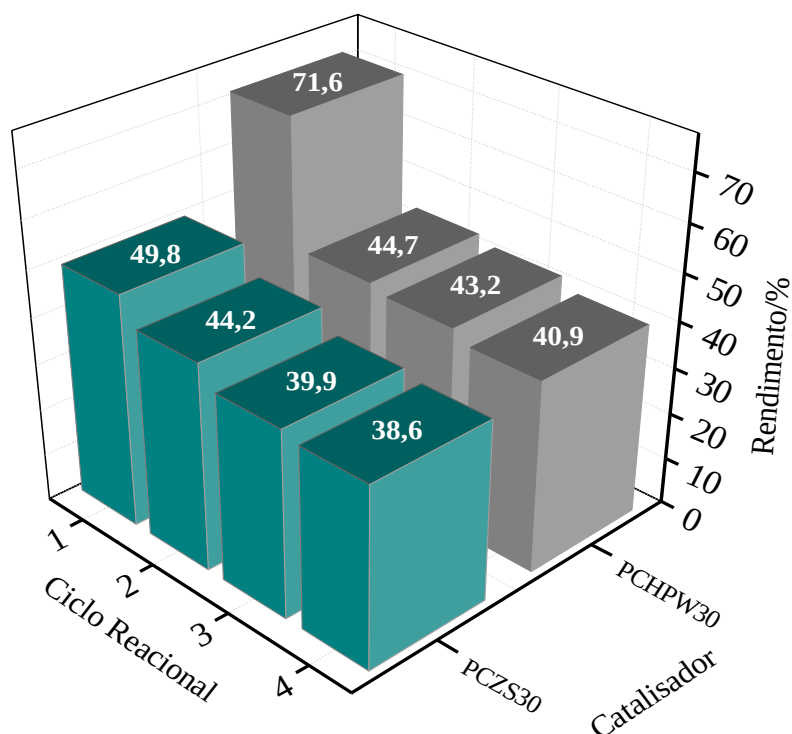


Figura 62. Resultado de reutilização dos catalisadores.

A redução da atividade catalítica, nesse caso, está diretamente relacionada à lixiviação ocorrida no processo de separação, centrifugação e sucessiva lavagem do catalisador com solvente e água. Esse fenômeno pode estar associado a interações fracas entre o heteropoliácido e o suporte MCM-41, que se rompem em contato com o meio reacional.

Por outro lado, o catalisador PCZS30 apresentou uma redução gradual e lenta de atividade, demonstrando maior estabilidade nas condições reacionais. Nesse contexto, a diminuição da atividade catalítica também pode estar associada aos seguintes aspectos: (i) envelhecimento do catalisador; (ii) alterações químicas ou físicas ao longo do tempo e (iii) acumulação de substâncias na superfície do catalisador, conforme Bartholomew (2001), Abrokwah e colaboradores (2016) e MA e colaboradores (2016).

A discussão ganha respaldo na referência de BARTHOLOMEW (2001), que já aborda tais fenômenos na literatura especializada. Compreender esses mecanismos é relevante para aprimorar a eficiência do processo catalítico, permitindo a implementação de estratégias que minimizem ou evitem os efeitos adversos sobre o catalisador. Nesse contexto, a investigação contínua desses aspectos torna-se fundamental para otimizar o uso de catalisadores e, conseqüentemente, aumentar a eficácia global na produção de biodiesel a partir de fontes oleaginosas e gorduras.

6. CONCLUSÃO

A esponja de água-doce (cauxi) se mostrou uma potencial fonte bioinorgânica de sílica adequada para a síntese de MCM-41, confirmada pelas análises de FRX e DRX, teor de 91 %*m/m* de sílica.

As técnicas de caracterização de FRX, DRX, FTIR, MEV, MET e adsorção/dessorção confirmaram a preparação dos catalisadores de HPW e ZS suportados em MCM-41 pelo método de impregnação, com elevada área superficial e estrutura mesoporosa bem definida.

A comparação entre os métodos analíticos empregado nesse estudo, demonstrou que a espectroscopia FTIR é uma alternativa na análise quantitativa de boa precisão e reprodutibilidade para quantificação de HOc, como do MEOt, em virtude interferência de lixiviação do catalisador PCZS em relação à titulação.

De com o planejamento experimental, o fator tempo foi o mais significativo na reação de esterificação, seguido do teor de catalisador e razão molar HOc:MeOH, respectivamente. As condições ótimas para maximizar a conversão foram estimadas para os parâmetros: temperatura de 65 °C, razão molar de 1:14 de HOc:MeOH, 5 %*m/m* de catalisador e 5 horas de reação. Sendo que o rendimento máximo nessas condições foram os seguintes para os catalisadores: PCHPW30 – 86 % e PCZS30 – 62 %, respectivamente.

A modelagem cinética indicou que a reação de esterificação se ajusta melhor ao modelo de pseudo-segunda ordem. E as propriedades termodinâmicas revelaram que nas condições ótimas estabelecidas, o processo não ocorre espontaneamente sob as condições estudadas, mas mostra que o aumento de temperatura tende a favorecer a reação de esterificação.

A reutilização dos catalisadores revelou que o PCHPW30 apresentou uma redução significativa na atividade catalítica após o primeiro ciclo, possivelmente devido à lixiviação do heteropoliácido. Por outro lado, o PCZS30 mostrou maior estabilidade, mantendo sua eficiência catalítica ao longo de múltiplos ciclos reacionais.

E para finalizar, esse estudo contribuiu para o desenvolvimento de novos catalisadores heterogêneos sustentáveis a partir de sílica bioinorgânica disponível na

biodiversidade amazônica, visando reduzir custos operacionais e minimizar impactos ambientais, promovendo uma rota mais viável para a produção de biocombustíveis. Estudos futuros podem focar na melhoria da estabilidade dos catalisadores e na exploração de novas estratégias para aumentar a eficiência do processo.

7. REFERÊNCIAS

- ABDALA, A. C. A.; GARCIA, V. A. S.; TRENTINI, C. P.; CARDOZO FILHO, L.; SILVA, E. A.; SILVA, C. Continuous catalyst-free esterification of oleic acid in compressed ethanol. *International Journal of Chemical Engineering*, v. 1, p. 1-6, 2014.
- ABDOLLAHI-ALIBEIK, M.; HEIDARI-TORKABAD, E. $H_3PW_{12}O_{40}$ /MCM-41 nanoparticles as efficient and reusable solid acid catalyst for the synthesis of quinoxalines. *Comptes Rendus Chimie*, v. 15, n. 6, p. 517-523, 2012.
- ABIOVE. Análise do impacto na inflação do aumento da mistura de biodiesel no diesel. [Relatório]. Disponível em: http://abiove.org.br/site/_FILES/Portugues/04032013-100153-2013.03.04_-_fgv_-_impactos_inflacionarios_biodiesel.pdf. Acesso em: 10 dez. 2018.
- ABROKWAH, RICHARD Y.; DESHMANE, VISHWANATH G.; KUILA, DEBASISH. Comparative performance of M-MCM-41 (M: Cu, Co, Ni, Pd, Zn and Sn) catalysts for steam reforming of methanol. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 425, p. 10-20, 2016.
- AHMIA, A. C.; DANANE, F.; BESSAH, R.; BOUMESBAH, I. Raw material for biodiesel production. Valorization of used edible oil. *Revue des Energies Renouvelables*, v. 17, n. 2, p. 335-343, 2014.
- AJAIKUMAR, S.; PANDURANGAN, A. Esterification of alkyl acids with alkanols over MCM-41 molecular sieves: influence of hydrophobic surface on condensation reaction. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 266, p. 1-10, 2007.
- ALMEIDA, A. M. P.; BERLINCK, R. G. S. Alcaloides alquilpiridínicos de esponjas marinhas. *Química Nova*, v. 20, p. 170-185, 1997.
- ALOTHMAN, Z. A. A review: fundamental aspects of silicate mesoporous materials. *Materials*, v. 5, p. 2874-2902, 2012.
- AMERICAN OIL CHEMIST'S SOCIETY – AOCS. Official methods and recommended practices of the American Oil Chemists' Society (Method AOCS Ca 5a-40). 5th ed. Champaign: AOCS American Oil Chemists Society, 1998.
- ANP – Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Boletim mensal do biodiesel. Brasília, DF, 2018. Disponível em: <http://www.mme.gov.br/web/guest/secretarias/petroleo-gas-natural-e-combustiveis-renovaveis/publicacoes>. Acesso em: 3 jan. 2019.
- ANP – Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biodiesel. Seminário de Avaliação do Mercado de Combustíveis 2017 (Ano-Base 2016) - Superintendência de

Abastecimento. Disponível em: http://www.anp.gov.br/wwwanp/imagens/Palestras/Apresentacao_do_seminario_2017-v_final_16-02-17.pdf. Acesso em: 29 maio 2017a.

ANP – Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biodiesel. Biocombustíveis. Disponível em: <http://www.anp.gov.br/wwwanp/biocombustiveis>. Acesso em: 23 maio 2017b.

ANP – Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Produção e fornecimento de biocombustíveis. Disponível em: <http://www.anp.gov.br/anp/producao-de-biocombustiveis>. Acesso em: 20 jan. 2017c.

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

ARANTE, A. C. C.; BIANCHI, M. L. Heteropoliácidos: utilização na produção de biodiesel e bioetanol e reaproveitamento de glicerol. *Revista Virtual de Química*, v. 5, n. 5, p. 959-972, 2013.

ARDIZZONE, S.; BIANCHI, C. L.; CAPPELLETTI, G.; PORTA, F. Liquid-phase catalytic activity of sulfated zirconia from sol-gel precursors: the role of the surface features. *Journal of Catalysis*, v. 227, p. 470-478, 2004.

ÁVILA, T. C.; SEGATELLI, M. G.; BEIJO, L. A. Emprego de sílica gel organicamente modificada e impressa ionicamente para pré-concentração seletiva on-line de íons cobre. *Química Nova*, v. 33, n. 2, p. 301-308, 2010.

BARROS, I. B.; VOLKMER-RIBEIRO, C.; SILVA, C. C.; VEIGA JUNIOR, V. F. 94 Volkmer-Ribeiro. *Revista Virtual de Química*, v. 6, p. 1380-1390, 2014.

BARTHOLOMEW, Calvin H. Mechanisms of catalyst deactivation. *Applied Catalysis A: General*, v. 212, n. 1-2, p. 17-60, 2001.

BASTOS, F. S.; LIMA, O. A.; RAYMUNDO FILHO, C.; FERNANDES, L. D. Mesoporous molecular sieve MCM-41 synthesis from fluoride media. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, v. 28, n. 4, p. 649-658, 2011.

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

BERNAL, P. Y. Síntese e caracterização do material mesoporoso MCM-41 para o desenvolvimento de capacitores MOS. 2015. 146 f. Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Pernambuco, CCEN, Ciência de Materiais, Pernambuco, 2015.

BESSA, L. C. B. A.; FERREIRA, M. C.; RODRIGUES, C. E. C.; BATISTA, E. A. C.; MEIRELLES, A. J. A. Simulation and process design of continuous counter current ethanolic extraction of rice bran oil. *Journal of Food Engineering*, v. 202, p. 99-113, 2017.

BHATIA, S. K.; KIM, J.; SONG, H.-S.; KIM, H. J.; JEON, J.-M.; SATHIYANARAYANAN, G.; YOON, J.-J.; PARK, K.; KIM, Y.-G.; YANG, Y.-H. Microbial biodiesel production from oil palm biomass hydrolysate using marine *Rhodococcus* sp. YHY01. *Bioresource Technology*, v. 233, p. 99-109, 2017.

BIODIESELBR. O aumento da produção de óleo de palma no Brasil e seu impacto no campo. Disponível em: <https://www.biodieselbr.com/noticias/materia-prima/dende/o-aumento-da-producao-de-oleo-de-palma-no-brasil-e-seu-impacto-no-campo-160518>. Acesso em: 10 dez. 2018.

BONETTO, R. D.; ZALBA, P. E.; CONCONI, M. S.; MANASSERO, M. The Rietveld method applied to quantitative phase analysis of minerals containing disordered structures. *Revista Geologica de Chile*, v. 30, n. 1, p. 103-115, 2003.

BORGES, M. E.; DÍAZ, L. Recent developments on heterogeneous catalysts for biodiesel production by oil esterification and transesterification reactions: a review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 16, p. 2839-2849, 2012.

BOX, G. E. P.; HUNTER, W. G.; HUNTER, J. S. *Statistics for experimenters: an introduction to design, data analysis, and model building*. New York: John Wiley & Sons, 1978.

BRAGA, P. R. S.; COSTA, A. A.; FREITAS, E. F.; ROCHA, R. O.; MACEDO, J. L.; ARAÚJO, A. S.; DIAS, J. A.; DIAS, S. C. L. Intramolecular cyclization of (+)-citronellal using supported 12-tungstophosphoric acid on MCM-41. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 358, p. 99-105, 2012.

BRAGA, R. M.; TEODORO, N. M.; AQUINO, F. M.; BARROS, J. M. F.; MELO, D. M. A.; FREITAS, J. C. O. Síntese da peneira molecular MCM-41 derivada da cinza da casca do arroz. *Holos*, v. 5, p. 40-49, 2013.

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

BRAHMKHATRI, V.; PATEL, A. Esterification of lauric acid with butanol-1 over $H_3PW_{12}O_{40}$ supported on MCM-41. *Fuel*, v. 102, p. 72-77, 2012b.

BROG, J.-P.; CHANEZ, C.-L.; CROCHET, A.; FROMM, K. M. Polymorphism, what it is and how to identify it: a systematic review. *The Royal Society of Chemistry Advances*, v. 3, p. 16905-16931, 2013.

BROWN, G. M.; NOE-SPIRLET, M.-R.; BUSING, W. R.; LEVY, H. A. Dodecatungstophosphoric acid hexahydrate, $(H_5O_2^+)_3(PW_{12}O_{40}^{3-})$: the true structure of Keggin's pentahydrate from single-crystal X-ray and neutron diffraction data. *Acta Crystallographica*, v. B33, p. 1038-1046, 1977.

BRUM, S. S.; DOS SANTOS, V. C.; DESTRO, P.; GUERREIRO, M. C. Esterificação de ácidos graxos utilizando zircônia sulfatada e compósitos carvão ativado/zircônia sulfatada como catalisadores. *Química Nova*, v. 34, p. 1511-1516, 2011.

BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER, E. Adsorption of gases in multimolecular layers. *Journal of the American Chemical Society*, v. 60, n. 2, p. 309-319, 1938.

CAGLIOTI, G.; PAOLETTI, A.; RICCI, F. P. Choice of collimators for a crystal spectrometer for neutron diffraction. *Nuclear Instruments*, v. 3, p. 223-228, 1958.

CALLISTER, W. D., RETHWISCH, D. G. Fundamentals of materials science and engineering: An integrated approach. 4th ed. Wiley; Hoboken, NJ, USA: 2008.

CANOIRA, L.; ALCÁNTARA, R.; GARCÍA-MARTÍNEZ, M. J.; CARRASCO, J. Biodiesel from jojoba oil-wax: transesterification with methanol and properties as a fuel. *Biomass and Bioenergy*, v. 30, p. 76-81, 2006.

CANOIRA, L.; ALCÁNTARA, R.; TSIOUVARAS, N.; GARCÍA-MARTÍNEZ, M. J.; GALEÁN, J. G.; LOIS, A. L.; LOIS, E.; KORRES, D. M. Biodiesel from waste olive oil: transesterification kinetics, exhaust emissions and fuel consumption. In: RAUCH, S.; MORRISON, G.; MONZÓN, A. (Eds.). Highway and urban environment. Alliance for Global Sustainability Book Series (Science and Technology: Tools for Sustainable Development), v. 17. Springer, Dordrecht, 2009.

CANTARELLI, J. R. R. Esponjas (Porifera: Demospongiae) da Expedição Geomar I (Plataforma Norte e Nordeste do Brasil - 1969). 2003. 109 f. Dissertação (Mestrado em Oceanografia Biológica) – Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2003.

CARDOSO, A. L. Catalisadores heterogêneos à base de heteropoliácidos e estanho para produção de biodiesel. 2011. 123 f. Tese (Doutorado em Agroquímica) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2011.

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

CASTRO, U. I.; STÜBERA, F.; FABREGAT, A.; FONTA, J.; FORTUNY, A.; BENGUA, C. Supported Cu(II) polymer catalysts for aqueous phenol oxidation. *Journal of Hazardous Materials*, v. 163, p. 809-815, 2009.

CAVALCANTE, K. S. B.; PENHA, M. N. C.; MENDONÇA, K. K. M.; LOUZEIRO, H. C.; VASCONCELOS, A. C. S.; MACIEL, A. P.; SOUZA, A. G.; SILVA, F. C. Optimization of transesterification of castor oil with ethanol using a central composite rotatable design (CCRD). *Fuel*, v. 89, p. 1172-1176, 2010.

CEISEBR. Indonésia deve impulsionar exportação de biodiesel. Disponível em: <http://www.ceisebr.com/conteudo/-indonesia-deve-impulsionar-exportacao-de-biodiesel.html>. Acesso em: 10 dez. 2018.

CHAROENCHAITRAKOOL, M.; THIENMETHANGKOON, J. Statistical optimization for biodiesel production from waste frying oil through two-step catalyzed process. *Fuel Processing Technology*, v. 92, p. 112-118, 2011.

CHEN, CONG-YAN; LI, HONG-XIN; DAVIS, M. E. Studies on mesoporous materials I. Synthesis and characterization of MCM-41. *Microporous Materials*, v. 2 p. 17-26, 1993.

CHEN, Y.; CHEN, X.; DONG, B. B.; WANG, G.-H.; ZHENG, X.-C. Facile synthesis and characterization of 12-tungstophosphoric acid anchoring MCM-41 mesoporous materials. *Materials Letters*, v. 114, p. 72-75, 2014.

CHEN Y.; CAO Y. SUO, Y.; ZHENG, G. P.; GUAN, X.-X.; ZHENG, X.-C. Mesoporous solid acid catalysts of 12-tungstosilicic acid anchored to SBA-15: Characterization and catalytic properties for esterification of oleic acid with methanol. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, v. 51, p. 186-192, 2015.

CHEN, Y.; ZHANG, X.; DONG, M.; WU, Y.; ZHENG, G.; HUANG, J.; GUAN, X.; ZHENG, X. MCM-41 immobilized 12-silicotungstic acid mesoporous materials: structural and catalytic properties for esterification of levulinic acid and oleic acid. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, v. 61, p. 147-155, 2016.

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

CORMA, A.; FORNÉS, V.; JUAN-RAJADELL, M. I.; LÓPEZ NIETO, J. M. Influence of preparation conditions on the structure and catalytic properties of $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ superacid catalyst. *Applied Catalysis A: General*, v. 116, p. 151-163, 1994.

- COSTA, J. A. S.; JESUS, R. A.; SILVA, C. M. P.; ROMÃO, L. P. C. Efficient adsorption of a mixture of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) by Si-MCM-41 mesoporous molecular sieve. *Powder Technology*, v. 308, p. 434-441, 2017.
- CULLITY, B. D. *Elements of X-ray diffraction*. Addison-Wesley Publishing Company, Inc., USA, 1978.
- CUNICO, M. W. M.; CUNICO, M. M.; MIGUEL, O. G.; ZAWADZKI, S. F.; PERALTA-ZAMORA, P.; VOLPATO, N. Planejamento fatorial: uma ferramenta estatística valiosa para a definição de parâmetros experimentais empregados na pesquisa científica. *Visão Acadêmica*, v. 9, n. 1, p. 23-32, 2008.
- CUSTÓDIO, M. R.; HAJDU, E. Checklist de Porifera do Estado de São Paulo, Brasil. *Biota Neotropica*, v. 11, p. 427-444, 2011.
- DABDOUB, M. J.; BRONZEL, J. L.; RAMPIN, M. A. Biodiesel: visão crítica do status atual e perspectivas na academia e na indústria. *Química Nova*, v. 32, n. 3, p. 776-792, 2009.
- DAR, B. A.; AHMAD, N.; PATIAL, J.; SHARMA, P.; BINDU, K.; MAITY, S.; SINGH, B. Sulfated zirconia as an efficient heterogeneous and reusable catalyst for one pot synthesis of flavanones. *Journal of Saudi Chemical Society*, v. 18, p. 464-468, 2014.
- DAVIES, L. E.; BONINI, N. A.; GONZO, E. E. Transesterification of vinyl acetate with i-amyl alcohol catalyzed by nanostructured sulfated zirconia. *Procedia Materials Science*, v. 8, p. 592-598, 2015.
- DEHGHANI, S.; HAGHIGHI, M. Sono-sulfated zirconia nanocatalyst supported on MCM-41 for biodiesel production from sunflower oil: influence of ultrasound irradiation power on catalytic properties and performance. *Ultrasonics Sonochemistry*, v. 35, p. 142-151, 2017.
- DEMING, S. N. *Experimental designs: response surface in chemometrics, mathematics and statistics in chemistry*. In: KOWALSKI, B. R. (Ed.). Dordrecht: Reidel, 1981.
- DENPASA. Palma de óleo nos próximos 10 anos. 2017. 26 slides. Disponível em: <http://www.agricultura.gov.br>. Acesso em: 10 dez. 2018.
- DERMIBAS, A. *Biodiesel: a realistic fuel alternative for diesel engines*. Londres: Springer, 2008. 214 p.
- DHAMODARAN, G.; KRISHNAN, R.; POCHAREDDY, Y. K.; PYARELAL, H. M.; SIVASUBRAMANIAN, H.; GANESHRAM, A. K. A comparative study of combustion, emission, and performance characteristics of rice-bran-, neem-, and cottonseed-oil biodiesels with varying degree of unsaturation. *Fuel*, v. 187, p. 296-305, 2017.

DING, J.; MA, T.; YUN, Z.; SHAO, R. Heteropolyacid ($\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$) supported MCM-41: an effective solid acid catalyst for the dehydration of glycerol to acrolein. *Journal of Wuhan University of Technology-Mater. Sci. Ed.*, v. 32, p. 1511-1516, 2017.

ECORMIER, M. A.; WILSON, K.; LEE, A. F. Structure–reactivity correlations in sulphated-zirconia catalysts for the isomerisation of α -pinene. *Journal of Catalysis*, v. 215, p. 57-65, 2003.

EJTEMAEI, M.; TAVAKOLI, A.; CHARCHI, N.; BAYATI, B.; BABALUO, A. A.; BAYAT, Y. Synthesis of sulfated zirconia nanopowders via polyacrylamide gel method. *Advanced Powder Technology*, v. 25, n. 3, p. 840-846, 2014.

ESTEVEZ, R. E.; PEREIRA, R. G. Análise sobre a evolução do biodiesel no Brasil. *Revista Espacios*, v. 37, n. 2, p. 5-18, 2016.

FERDOUS, K.; DEB, A.; FERDOUS, J.; UDDIN, R.; KHAN, M. R.; ISLAM, M.A. Preparation of biodiesel from higher FFA containing castor oil. *International Journal of Scientific & Engineering Research*, v. 4, p. 401-406, 2013.

FERNANDES JR., V. J.; ARAÚJO, A. S.; VINHADO, F. S.; PIVESSO, P. R. Caracterização de resíduo sólido formado em biodiesel de sebo bovino. *Química Nova*, v. 35, n. 10, p. 1901-1906, 2012.

FU, J.; HUE, B. T. B.; TURN, S. Q. Oxidation stability of biodiesel derived from waste catfish oil. *Fuel*, v. 202, p. 455-463, 2017.

GAMBA, M. Produção de biodiesel através de catálise enzimática em líquido iônico. 2009. 68 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2009.

GAO, L.; XU, W.; XIAO, G. Esterification of oleic acid with methanol catalyzed by p-toluene sulphonic acid/MCM-41. *Advanced Materials Research*, v. 634-638, p. 869-872, 2013.

GARCIA, J.; LOPEZ, T.; GOMEZ, R.; AGUILAR, D. H.; QUINTANA, P. Synthesis and characterization of ZrO_2 - CaSO_4 materials prepared by the sol–gel method. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, v. 32, p. 333-337, 2004.

GARCIA, C. M. Transesterificação de óleos vegetais. 2006. 136 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2006.

GERIS, R.; SANTOS, N. A. C.; AMARAL, B. A.; MAIA, I. S.; CASTRO, V. D.; CARVALHO, J. R. M. Biodiesel de soja – reação de transesterificação para aulas práticas de Química Orgânica. *Química Nova*, v. 30, n. 5, p. 1369-1373, 2007.

GHORBANI, M.; NOWEE, S. M.; RAMEZANIAN, N.; RAJI, F. A new nanostructured material: amino functionalized mesoporous silica synthesized via co-condensation method for Pb(II) and Ni(II) ion sorption from aqueous solution. *Hydrometallurgy*, v. 161, p. 117-126, 2016.

GOBBO, L. A. Aplicação da difração de raios-X e método de Rietveld no estudo de cimento Portland. 2009. 251 p. Tese (Doutorado) – Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2009.

GOMES JR., W. A. Aplicações dos heteropoliácidos do tipo Keggin à acilação Friedel-Crafts e à síntese de chalconas. 2008. 160 f. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2008.

GONG, S. W.; LU, J.; WANG, H. H.; LIU, L. J.; ZHANG, Q. Biodiesel production via esterification of oleic acid catalyzed by picolinic acid modified 12-tungstophosphoric acid. *Applied Energy*, v. 134, p. 283-289, 2014.

GOPINATH, S.; KUMAR, P. V.; KUMAR, P. S. M.; ARAFATH, K. A. Y.; SIVANESAN, S.; BASKARALINGAM, P. Cs-tungstosilicic acid/Zr-KIT-6 for esterification of oleic acid and transesterification of non-edible oils for green diesel production. *Fuel*, v. 234, p. 824-835, 2018.

GORE, R. B.; THOMSON, W. J. Pulsed gas-phase alkylation of isobutene/2-butene over sulfated zirconia. *Applied Catalysis A: General*, v. 168, p. 23-32, 1998.

GRANITO, R. N.; CUSTÓDIO, M. R.; RENNÓ, A. C. M. Natural marine sponges for bone tissue engineering: the state of art and future perspectives. *Journal of Biomedical Materials Research: Part B*, v. 00B, p. 1-11, 2016.

GRIFFITHS, P. R.; HASETH, J. A. Fourier Transform Infrared Spectrometry. (Chemical Analysis). Wiley-Interscience Publication, v. 83, 1986.

GÜLÜM, M.; BILGIN, A. Density, flash point and heating value variations of corn oil biodiesel–diesel fuel blends. *Fuel Processing Technology*, v. 134, p. 456-464, 2015.

GUO, Y.; LI, K.; YU, X.; CLARK, J. H. Mesoporous $H_3PW_{12}O_{40}$ -silica composite: efficient and reusable solid acid catalyst for the synthesis of diphenolic acid from levulinic acid. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 81, p. 182-191, 2008.

HARUN, F. W.; JIHADI, N. I. M.; RAMLI, S.; HASSAN, N. R. A.; ZUBIR, N. A. M. Esterification of oleic acid with alcohols over Cu-MMT K10 and Fe-MMT K10 as acid catalysts. *Recent Advancement on Applied Physics, Industrial Chemistry and Chemical Technology*, 1972, p. 030025-1-030025-8, 2018.

HAVASI, F.; GHORBANI-CHOGHAMARANI, A.; NIKPOUR, F. Synthesis and characterization of nickel complex anchored onto MCM-41 as a novel and reusable

nanocatalyst for the efficient synthesis of 2,3-dihydroquinazolin-4(1H)-ones. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 224, p. 26-35, 2016.

HINDRYAWATI, N.; MANIAM, G. P. Novel utilization of waste marine sponge (*Demospongiae*) as a catalyst in ultrasound-assisted transesterification of waste cooking oil. *Ultrasonics Sonochemistry*, v. 22, p. 454-462, 2015.

HONGMANOROM, P.; LUENG NARUEMITCHAI, A.; CHOLLACOOP, N.; YOSHIMURA, Y. Effect of Pd/MCM-41 pore size on catalytic activity and cis-trans selectivity for partial hydrogenation of canola biodiesel. *Energy & Fuels*, v. 31, p. 1-36, 2017.

HUSSAIN, M.; FINO, D.; RUSSO, N. N₂O decomposition by mesoporous silica supported Rh catalysts. *Journal of Hazardous Materials*, v. 211-212, p. 255-265, 2012.

HUSSAIN, Z.; KUMAR, R. Esterification of free fatty acids: experiments, kinetics modeling, simulation & optimization. *International Journal of Green Energy*, v. 15, n. 11, p. 629-640, 2018.

JAHIRUL, M. I.; RASUL, M. G.; CHOWDHURY, A. A.; ASHWATH, N. Biofuels production through biomass pyrolysis – a technological review. *Energies*, v. 5, p. 4952-5001, 2012.

JARONIEC, M.; KRUK, M.; SHIN, H. J.; RYOO, R.; SAKAMOTO, Y.; TERASAKI, O. Comprehensive characterization of highly ordered MCM-41 silicas using nitrogen adsorption, thermogravimetry, X-ray diffraction and transmission electron microscopy. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 48, p. 127-134, 2001.

JENSEN, M.; KEDING, R.; CHE, T. H.; YUE, Y. Biologically formed mesoporous amorphous silica. *Journal of the American Chemical Society*, v. 131, p. 2717-2721, 2009.

JENSEN, M.; KEDING, R.; YUE, Y. Microscopic features of biologically formed amorphous silica. In: PRAMATOROVA, L. D. (Ed.). *On Biomimetics*. InTech, 2011.

JERMY, B. R.; PANDURANGAN, A. Synthesis of geminal diacetates (acylals) using heterogeneous H₃PW₁₂O₄₀ supported MCM-41 molecular sieves. *Catalysis Communications*, v. 9, p. 577-583, 2008.

JIN, T.; WANG, B.; ZENG, J.; YANG, C.; WANG, Y.; FANG, T. Esterification of free fatty acids with supercritical methanol for biodiesel production and related kinetic study. *Royal Society of Chemistry Advances*, v. 0, p. 1-8, 2015.

JOSÉ, M. N.; PRADO, L. A. S. A. Materiais híbridos orgânico-inorgânicos: preparação e algumas aplicações. *Química Nova*, v. 28, n. 2, p. 281-288, 2005.

JUAN, J. C.; ZHANG, J.; YARMO, M. A. 12-Tungstophosphoric acid supported on MCM-41 for esterification of fatty acid under solvent-free condition. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 267, p. 265-271, 2007.

JUNG, J.; LEE, J.; CHOI, D.; OH, J.; LEE, S.-R.; KIM, J.-K.; KWON, E. E. Biochar as porous media for thermally-induced non-catalytic transesterification to synthesize fatty acid ethyl esters from coconut oil. *Energy Conversion and Management*, v. 145, p. 308-313, 2017.

KALINOVSKI, E. C. Z.; PAROLIN, M.; SOUZA FILHO, E. E. Esponjas de água doce na América do Sul: o estado da arte da produção científica no Brasil. *Terrae Didática*, v. 12, p. 4-18, 2015.

KAMOUN, N.; YOUNES, M. K.; GHORBEL, A.; MAMEDE, A. S.; RIVES, A. Comparative study of aerogels nanostructured catalysts: $\text{Ni/ZrO}_2\text{-SO}_4^{2-}$ and $\text{Ni/ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SO}_4^{2-}$. *Ionics*, v. 21, p. 221-229, 2015.

KANG, F.; WANG, Q.; XIANG, S. Synthesis of mesoporous Al-MCM-41 materials using metakaolin as aluminum source. *Materials Letters*, v. 59, p. 1426-1429, 2005.

KARLSSON, H.; AHLGREN, S.; SANDGREN, M.; PASSOTH, V.; WALLBERG, O.; HANSSON, P. A systems analysis of biodiesel production from wheat straw using oleaginous yeast: process design, mass and energy balances. *Biotechnology for Biofuels*, v. 9, n. 229, p. 1-13, 2016.

KHAJAVI, P.; BABALUO, A. A. Preparation of non-permselective sulfated zirconia catalytic membrane for use in a catalytic membrane reactor. *Chemical Engineering Research and Design*, v. 104, p. 472-478, 2015.

KHDER, A. E. R. S.; HASSAN, H. M. A.; EL-SHALL, M. S. Acid catalyzed organic transformations by heteropoly tungstophosphoric acid supported on MCM-41. *Applied Catalysis A: General*, v. 411-412, p. 77-86, 2012.

KNOTHE, G.; GERPEN, J. V.; KRAHL, J.; RAMOS, L. P. *Manual de Biodiesel*. 3. ed. São Paulo: Editora Blücher, 2006. 340 p.

KOZHEVNIKOV, I. V. *Catalysts for fine chemical synthesis: catalysis by polyoxometalates*. Wiley, 2002. 195 p.

KRESGE, C. T.; LEONOWICZ, M. E.; ROTH, W. J.; VARTULI, J. C.; BECK, J. S. Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism. *Letters to Nature*, v. 359, p. 710-712, 1992.

KRESGE, C. T.; ROTH, W. J. The discovery of mesoporous molecular sieves from the twenty year perspective. *Chemical Society Reviews*, v. 42, p. 3663-3670, 2013.

KRUK, M.; JARONIEC, M.; SAKAMOTO, Y.; TERASAKI, O.; RYOO, R.; KO, C. H. Determination of pore size and pore wall structure of MCM-41 by using nitrogen adsorption, transmission electron microscopy, and X-ray diffraction. *Journal of Physical Chemistry B*, v. 104, p. 292-301, 2000.

LACERDA JR., O. S.; CAVALCANTI, R. M.; MATOS, T. M.; ANGÉLICA, R. S.; ROCHA FILHO, G. N.; BARROS, I. C. L. Esterification of oleic acid using 12-tungstophosphoric acid supported in flint kaolin of the Amazonia. *Fuel*, n. 108, p. 604-611, 2013a.

LACERDA JÚNIOR, O. S.; CAVALCANTI, R. M.; MATOS, T. M.; VENÂNCIO, J. B.; BARROS, I. B.; VEIGA-JÚNIOR, V. F.; BARROS, I. C. L. Síntese do material mesoporoso MCM-41 usando esponja de água-doce como fonte de sílica. *Química Nova*, v. 36, n. 9, p. 1348-1353, 2013b.

LAM, M. K.; LEE, K. T.; MOHAMED, A. R. Homogeneous, heterogeneous and enzymatic catalysis for transesterification of high free fatty acid oil (waste cooking oil) to biodiesel: a review. *Biotechnology Advances*, v. 28, p. 500-518, 2010.

LAPORT, M. S.; SANTOS, O. C. S.; MURUCY, G. Marine sponge: potential sources of new antimicrobial drugs. *Current Pharmaceutical Biotechnology*, v. 10, p. 86-105, 2009.

LE PAGE, J. F.; COSYNS, J.; COURTY, P.; FREUND, E.; FRANCK, J.-P.; JACQUIN, Y.; JUGUIN, B.; MARCILLY, C.; MARTINO, G.; MIQUEL, J.; MONTARNAL, R.; SUGIER, A.; VAN LANDEGHEM, H. Applied heterogeneous catalysis: design, manufacture, use of solid catalysts. Éditions Technip, 1987. 531 p.

LEITE, R. C. C.; LEAL, M. R. L. V. O biocombustível no Brasil. *Novos Estudos: CEBRAP*, v. 78, p. 15-21, 2007.

LEITE, W. C. Qualidade do refinamento do método de Rietveld em amostras de solo. 2012. 112 f. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa, 2012.

LELONG, G.; BHATTACHARYYA, S.; KLINE, S.; CACCIAGUERRA, T.; GONZALEZ, M. A.; SABOUNGI, M. L. Effect of surfactant concentration on the morphology and texture of MCM-41 materials. *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 112, p. 10674-10680, 2008.

LIKOZAR, B.; LEVEC, J. Transesterification of canola, palm, peanut, soybean and sunflower oil with methanol, ethanol, isopropanol, butanol and tert-butanol to biodiesel: modelling of chemical equilibrium, reaction kinetics and mass transfer based on fatty acid composition. *Applied Energy*, v. 123, p. 108-120, 2014.

- LIU, T.-H. A green route to preparation of MCM-41 silicas with well-ordered mesostructure controlled in acidic and alkaline environments. *Chemical Engineering Journal*, v. 171, p. 1458-1468, 2011.
- LIU, Y.; XU, L.; XU, B.; LI, Z.; JIA, L.; GUO, W. Toluene alkylation with 1-octene over supported heteropoly acids on MCM-41 catalysts. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 297, p. 86-92, 2009.
- LONG, D.-L.; TSUNASHIMA, R.; CRONIN, L. Polyoxometalates: building blocks for functional nanoscale systems. *Angewandte Chemie International Edition*, v. 49, p. 1736-1758, 2010.
- LOWELL, S.; SHIELDS, J.; THOMAS, M. A.; THOMMES, M. Characterization of porous solids and powders: surface area, porosity and density. Springer, 2004.
- MA, TIANLIN; YUN, ZHI; XU, WEI; CHEN, LIGEN; LI, LEI; DING, JIANFEI; SHAO, RONG. Pd-H₃PW₁₂O₄₀/Zr-MCM-41: An efficient catalyst for the sustainable dehydration of glycerol to acrolein. *Chemical Engineering Journal*, v. 294, p. 343-352, 2016.
- MACHADO, O. X. D. B. Zoologia: espongiários (Porifera). Rio de Janeiro: Ministério da Agricultura, 1947.
- MAHMUDUL, H. M.; HAGOS, F. Y.; MAMAT, R.; ABDUL ADAM, A.; ISHAK, W. F. W.; ALENEZI, R. Production, characterization and performance of biodiesel as an alternative fuel in diesel engines – a review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 72, p. 497-509, 2017.
- MAKOWSKI, W.; CHMIELARZ, L.; KUŚTROWSKI, P. Determination of the pore size distribution of mesoporous silicas by means of quasi-equilibrated thermodesorption of n-nonane. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 120, p. 257-262, 2009.
- MANDALIA, H. V. A review on influence of biofuel on I.C. engine emission. *International Journal of Innovative Research in Science, Engineering and Technology*, v. 2, p. 340-344, 2013.
- MARTÍNEZ, E. M. Desenvolvimento de um modelo estatístico para aplicação no estudo da fadiga em emendas dentadas de madeira. 2001. Tese de Doutorado - Interunidades em Ciência e Engenharia de Materiais. EESC/IFSC/IQSC -USP, 2001.
- MATA, T. M.; MARTINS, A. A.; CAETANO, N. S. Microalgae for biodiesel production and other applications: a review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 14, p. 217-232, 2010.
- MATTOS, F. C. G.; CARVALHO, E. N. C. B.; FREITAS, E. F.; PAIVA, M. F.; GHESTI, G. F.; MACEDO, J. L.; DIAS, S. C. L.; DIAS, J. A. Acidity and

characterization of 12-tungstophosphoric acid supported on silica-alumina. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, v. 28, n. 2, p. 336-347, 2017.

MAULIDIYAH, M. N.; FATMA, F.; NATSIR, M.; WIBOWO, D. Characterization of methyl ester compound of biodiesel from industrial liquid waste of crude palm oil processing. *Analytical Chemistry Research*, v. 12, p. 1-9, 2017.

MCCUSKER, L. B.; VON DREELE, R. B.; COX, D. E.; LOÜER, D.; SCARDI, P. Rietveld refinement guidelines. *Journal of Applied Crystallography*, v. 32, p. 36, 1999.

MCTI. Disponível em: <http://www.mcti.gov.br>. Acesso em: 31 maio 2017.

MEAD, R. *The design of experiments: statistical principles for practical applications*. Cambridge University Press, 1988.

MEDEIROS, P. T. Viabilidade técnica do biodiesel metílico do óleo de duas variedades de *Carthamus tinctorius* L. como substituto do diesel de petróleo. 2011. 112 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2011.

MEHBUB, M. F.; PERKINS, M. V.; ZHANG, W.; FRANCO, M. M. C. New marine natural products from sponges (Porifera) of the order Dictyoceratida (2001 to 2012): a promising source for drug discovery, exploration and future prospects. *Biotechnology Advances*, v. 34, p. 473-491, 2016.

MIRANDA, A. C. Síntese e impregnação de peneiras moleculares FeMCM-41 derivada da casca de arroz. 2011. 84 f. Dissertação (Mestrado em Ciências e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2011.

MISLAN, H.; SINGH, R.; BEGUM, S.; YARMO, M. A. Processing of mesoporous silica materials (MCM-41) from coal fly ash. *Journal of Materials Processing Technology*, v. 186, n. 1-3, p. 8-13, 2007.

MORITA, T.; ASSUMPÇÃO, R. M. V. *Manual de soluções, reagentes e solventes: padronização, preparação, purificação, indicadores de segurança e descarte de produtos químicos*. São Paulo: Editora Blucher, 1999.

MOSER, B. R. Preparation of fatty acid methyl esters from hazelnut, high-oleic peanut and walnut oils and evaluation as biodiesel. *Fuel*, v. 92, p. 231-238, 2012.

MÜLLER, W. E. G.; WANG, X.; CUI, F.-Z.; JOCHUM, K. P.; TREMEL, W.; BILL, J.; SCHRÖDER, H. C.; NATALIO, F.; SCHLOSSMACHER, U.; WIENS, M. Sponge spicules as blueprints for the biofabrication of inorganic-organic composites and biomaterials. *Applied Microbiology and Biotechnology*, v. 83, p. 397-413, 2009.

MURICY, G. et al. *Diversidade - A Árvore da Vida 4: explosão cambriana de biodiversidade e invertebrados marinhos*. Conceitual Científico e Pedagógico - Relatório de Atividades 2000-2002. Programa de Revitalização do Museu Nacional - UFRJ, 2002.

NARASIMHARAO, K.; LEE, A.; WILSON, K. Catalysts in production of biodiesel: a review. *Journal of Biobased Materials and Bioenergy*, v. 1, p. 1-12, 2007.

NASCIMENTO, L. A. S.; ANGÉLICA, R. S.; COSTA, C. E. F.; ZAMIAN, J. R.; ROCHA FILHO, G. N. Comparative study between catalysts for esterification prepared from kaolins. *Applied Clay Science*, v. 51, p. 267-273, 2011.

NASTASE, S.; BAJENARU, L.; BERGER, D.; MATEI, C.; MOISESCU, M. G.; CONSTANTIN, D.; SAVOPOL, T. Mesostructured silica matrix for irinotecan delivery systems. *Central European Journal of Chemistry*, v. 12, n. 8, p. 813-820, 2014.

NEGM, Nabel A.; EL SABAGH, Ahmad M. Interaction between cationic and conventional nonionic surfactants in the mixed micelle and monolayer formed in aqueous medium. *Química Nova*, v. 34, n. 6, p. 1007-1013, 2011.

NG, E.-P.; GOH, J.-Y.; LING, T. C.; MUKTI, R. R. Eco-friendly synthesis for MCM-41 nanoporous materials using the non-reacted reagents in mother liquor. *Nanoscale Research Letters*, v. 120, p. 1-8, 2013.

NOOKARAJU, M.; RAJINI, A.; REDDY, I. A. K.; NARAYANAN, V. Synthesis, characterization and catalytic application of acid functionalized mesoporous silica. *Journal of Applicable Chemistry*, v. 2, p. 122-128, 2013.

OLIVEIRA, K. I. S. Desenvolvimento de catalisador de heteropoliácido suportado em sílica para reação de esterificação. 2013. 122 f. Tese (Doutorado em Engenharia e Ciências dos Materiais) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2013.

ONO, Y.; HATTORI, H. Solid base catalysis. New York: Springer Science & Business Media, 2012. p. 101.

OTERA, J.; NISHIKIDO, J. Esterification: methods, reactions, and applications. 2. ed. Weinheim: Wiley, 2010. 376 p.

ÖZBAY, N.; OKTAR, N.; TAPAN, N. A. Esterification of free fatty acids in waste cooking oils (WCO): role of ion-exchange resins. *Fuel*, v. 87, p. 1789-1798, 2008.

PAIVA-SANTOS, C. O. Aplicações do Método de Rietveld: notas de aula. São Paulo: Instituto de Química da UNESP, 2001.

PARANGI, T. F.; PATEL, R. M.; CHUDASAMA, U. V. Synthesis and characterization of mesoporous Si-MCM-41 materials and their application as solid acid catalysts in some esterification reactions. *Bulletin of Materials Science*, v. 37, p. 609-615, 2014.

PATEL, A.; BRAHMKHATRI, V. Kinetic study of oleic acid esterification over 12-tungstophosphoric acid catalyst anchored to different mesoporous silica supports. *Fuel Processing Technology*, v. 113, p. 141-149, 2013.

PATEL, R. L.; SANKHAVARA, C. D. Biodiesel production from Karanja oil and its use in diesel engine: a review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 71, p. 464-474, 2017.

PAULILLO, L. F.; VIAN, C. E. F.; SHIKIDA, P. F. A.; MELLO, F. T. Álcool combustível e biodiesel no Brasil: quo vadis? *Revista de Economia e Sociologia Rural*, v. 45, n. 3, p. 531-565, 2007.

PAVIA, D. L.; LAMPMAN, G. M.; KRIZ, G. S.; VYVYAN, J. R. Introduction to spectroscopy. 4. ed. Belmont, CA: Cengage Learning, 2009.

PECHARSKY, V. K.; ZAVALIJ, P. Y. Fundamentals of powder diffraction and structural characterization of materials. 2. ed. Springer, 2009.

POST, J. E.; BISH, D. L. Rietveld refinement of crystal structures using powder x-ray diffraction data. In: BISH, D. L.; POST, J. E. (ed.). *Modern powder diffraction*. Whashington: Mineralogy Society of America, 1989. p. 277-308. (Reviews in Mineralogy, v.20).

PINTO, A. C.; GUARIEIRO, L. L. N.; REZENDE, M. J. C.; RIBEIRO, N. M.; TORRES, E. A.; LOPES, W. A.; PEREIRA, P. A. P.; DE ANDRADE, J. B. Biodiesel: an overview. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, vol.16, nº.6b, 1313, 2005.

PIZZOLATTI, G.M. Textos Curriculares de Análise Orgânica. Departamento de Química – UFSC, p. 104-144, 2011.

QUINTELLA, C. M.; TEIXEIRA, L. S. G.; KORN, M. G. A.; NETO, P. R. C.; TORRES, E. A.; CASTRO, M. P.; JESUS, C. A. C. Cadeia do biodiesel da bancada à indústria: uma visão geral com prospecção de tarefas e oportunidades para P&D&I. *Química Nova*, v. 32, n. 3, p. 793-808, 2009.

RAIA, R. Z.; SILVA, L. S.; MARCUCCI, S. M. P.; ARROYO, P. A. Biodiesel production from *Jatropha curcas* L. oil by simultaneous esterification and transesterification using sulphated zirconia. *Catalysis Today*, v. 289, p. 105-114, 2017.

RAMLI, N. A. S.; ZAHARUDIN, N. H.; AMIR, N. A. S. Esterification of renewable levulinic acid to levulinate esters using Amberlyst-15 as a solid acid catalyst. *Jurnal Teknologi (Sciences & Engineering)*, v. 79, p. 137-142, 2017.

RASHID, U.; ANWAR, F.; MOSER, B. R.; KNOTHE, G. Moringa oleifera oil: a possible source of biodiesel. *Bioresource Technology*, v. 99, p. 8175-8179, 2008.

REIS, M. C.; FREITAS, F. A.; LACHETER, E. R.; SAN GIL, R. A.; NASCIMENTO, R. S. V.; POUBEL, R. L.; BORRÉ, L. B. Produção de biodiesel a partir de ácidos graxos provenientes do refino de óleos vegetais via catálise ácida heterogênea e micro-ondas. *Química Nova*, v. 38, p. 1307-1312, 2015.

- RESENDE, R. S. Utilização da espectroscopia como método de análise de materiais – Prospecção de biodiesel. 2009. Monografia (Graduação) – Universidade Federal de Rondônia, Ji-Paraná, 2009.
- RIBEIRO, L. C. S.; LEÃO, E. J. A.; FREITAS, L. F. S. Greenhouse Gases Emissions and Economic Performance of Livestock, an Environmental Input-Output Analysis. *Revista de Economia e Sociologia Rural*, v. 56, n. 2, p. 225-238, 2018.
- RODRÍGUEZ-CARVAJAL. FULLPROF: A program for Rietveld refinement and pattern matching analysis. Meeting on Powder Diffraction of the XV IUCr Congress, p. 127, 1990.
- ROHDE, S.; SCHUPP, P. J. Allocation of chemical and structural defenses in the sponge *Melophlus sarasinorum*. *Journal of Experimental Marine Biology and Ecology*, v. 399, p. 76-83, 2011.
- RUBENS JUNIOR. Combustíveis fósseis são maiores responsáveis pelo efeito estufa. Plano Nacional sobre a Mudança do Clima. Disponível em: <http://www.mma.gov.br/informma/item/4125-combustiveis-fosseis-sao-maiores-responsaveis-pelo-efeito-estufa>. Acesso em: 25 mai. 2017.
- RYOO, R.; KIM, J. M. Structural order in MCM-41 controlled by shifting silicate polymerization equilibrium. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, v. 0, p. 711-712, 1995.
- SABOYA, R. M. A.; CECILIA, J. A.; GARCÍA-SANCHO, C.; LUNA, F. M. T.; RODRÍGUEZ-CASTELLÓN, E.; CAVALCANTE JR, C. L. WO₃-based catalysts supported on porous clay heterostructures with Si-Zr pillars for synthetic esters production. *Applied Clay Science*, v. 124-125, p. 69-78, 2016.
- SAJJADI, S. A.; IZADBAKHS, A.; NIKNAM, K. Effect of synthesis conditions on textural properties of silica MCM-41. *Journal of Oil, Gas and Petrochemical Technology*, v. 3, p. 59-82, 2016.
- SALA, O. Fundamentos da espectroscopia Raman e no infravermelho. São Paulo: Editora da UNESP, 1996.
- SALAM, M. S. A.; BETIHA, M. A.; GHABAN, S. A.; EKSABAGH, A. M.; ABD-EL-AL, R. M.; EL KADY, F. Y. Synthesis and characterization of MCM-41-supported nano zirconia catalysts. *Egyptian Journal of Petroleum*, v. 24, p. 49-57, 2015.
- SANTOS, A. F. X. G. Catalisadores heterogêneos para a produção de biodiesel: metanólise do óleo de soja sobre hidrotalcites de magnésio e alumínio modificadas. 2007. 76 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia do Ambiente) – Instituto Superior Técnico, Universidade Técnica de Lisboa, Lisboa, 2007.

SANTOS, E. C.; COSTA, L. S.; OLIVEIRA, E. S.; BESSA, R. A.; FREITAS, A. D. L.; OLIVEIRA, C. P.; NASCIMENTO, R. F.; LOIOLA, A. R. Al-MCM-41 synthesized from kaolin via hydrothermal route: structural characterization and use as an efficient adsorbent of methylene blue. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, v. 29, n. 11, p. 2378-2386, 2018.

SARAVANAN, K.; TYAGI, B.; SHUKLA, R. S.; BAJAJ, H. Solvent free synthesis of methyl palmitate over sulfated zirconia solid acid catalyst. *Fuel*, v. 165, p. 298-305, 2016.

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

SCIENCE DIRECT. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/>. Acesso em: 26 dez. 2018.

SHEEHAN, J.; CAMOBRECO, V.; DUFFIELD, J.; GRABOSKI, M.; SHAPOURI, H. Life cycle inventory of biodiesel and petroleum diesel for use in an urban bus. Colorado: National Renewable Energy Laboratory, 1998. 286 p.

SILVA, K. L. Obtenção de nanocompósitos de alumina-zircônia para aplicação como biomaterial. 93 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2011.

SILVA, E. A. B. Síntese de nanocompósitos à base de zircônia para aplicação em odontologia. 2016. Dissertação (Mestrado) – Centro de Investigação em Engenharia dos Processos Químicos e dos Produtos da Floresta – Centro de Física de Lisboa, Lisboa, 2016.

SILVA, F. N.; MOURA, T. F. B.; SILVA, A. S.; PALLONE, E. M. J. A.; COSTA, A. C. F. M. Preparação e caracterização de catalisadores ácidos de zircônia sulfatada para aplicação na esterificação do óleo de algodão. *Cerâmica*, v. 63, n. 367, p. 402-412, 2017.

SILVESTRE-ALBERO, J.; SILVESTRE-ALBERO, A. M.; LLEWELLYN, P. L.; RODRIGUEZ-REINOSO, F. High-resolution N₂ adsorption isotherms at 77.4 K: critical effect of the He used during calibration. *Journal of Physical Chemistry C*, v. 117, n. 33, p. 16885-16889, 2013.

SOHRABNEZHAD, SH.; JAFARZADEH, A.; POURAHMAD, A. Synthesis and characterization of MCM-41 ropes. *Materials Letters*, v. 212, p. 16-19, 2018.

SOUZA, E. Fundamentos de Termodinâmica e Cinética Química. Belo Horizonte: Editora UFMG, 2005.

SRINIVASAN, R.; HARRIS, M. B.; ANGELIS, R. J.; DAVIS, B. H. Zirconium oxide crystal phase: the role of the pH and time to attain the final pH for precipitation of the hydrous oxide. *Journal of Materials Research*, v. 3, p. 787-797, 1988.

- STUART, B. *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications*. Wiley, 2004.
- SUN, Y.; MA, S.; DU, Y.; YUAN, L.; WANG, S.; YANG, J.; DENG, F.; XIAO, F.-S. Solvent-free preparation of nanosized sulfated zirconia with Brønsted acidic sites from a simple calcination. *Journal of Physical Chemistry B*, v. 109, n. 7, p. 2567-2572, 2005.
- TALHA, N. SULAIMAN, S. Overview of catalysts in biodiesel production. *ARPJ Journal of Engineering and Applied Sciences*. v. 11, n. 1, p. 439-448, 2016.
- TASHTOUSH, G.; AL-WIDYAN, M. I.; ALSHYOUKH, A. O. Combustion performance and emissions of ethyl ester of a waste vegetable oil in a water-cooled furnace. *Applied Thermal Engineering*, v. 23, p. 285-293, 2003.
- TEIXEIRA, E. M. Refinamento de tamanho de partícula e microdeformação de amostras policristalinas através de perfis de difração de raio X utilizando as teorias cinemática e dinâmica. 46 f. Dissertação (Mestrado em Física) – Departamento de Física, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2013.
- TESSER, R.; SERIO, M. DI; GUIDA, M.; NASTASI, M.; SANTACESARIA, E. Kinetics of oleic acid esterification with methanol in the presence of triglycerides. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, v. 44, n. 21, p. 7978–7982, 2005.
- THOMMES, M.; KANEKO, K.; NEIMARK, A. V.; OLIVIER, J. P.; RODRIGUEZ-REINOSO, F.; ROUQUEROL, J.; SING, K. S. W. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*, v. 87, n. 9-10, p. 1051–1069, 2015.
- TROPECÊLO, A. I.; CASIMORO, M. H.; FONSECA, I. M.; RAMOS, A. M.; VITAL, J.; CASTANHEIRO, J. E. Esterification of free fatty acids to biodiesel over heteropolyacids immobilized on mesoporous silica. *Applied Catalysis A: General*, v. 390, p. 183–189, 2010.
- URIZ, M.-J. Mineral skeletogenesis in sponges. *Canadian Journal of Zoology*, v. 84, p. 322-356, 2006.
- VARTULI, J. C.; SCHMITT, K. D.; KRESGE, C.T.; ROTH, W. J.; LEONOWICZ, M. E.; MCCULLEN, S. B.; HELLRING, S. D.; BECK, J. S.; SCHLENKER, J. L.; OLSON, D. H.; SHEPPARD, E.W. Development of a formation mechanism for M41S materials. *Studies in surface science and catalysis*, v. 84, p. 53–60, 1994.
- VELJKOVIC, V. B.; LAKIĆEVIĆ, S. H.; STAMENKOVIĆ, O. S.; TODOROVIĆ, Z. B.; LAZIĆ, M. L. Biodiesel production from tobacco (*Nicotiana tabacum* L.) seed oil with a high content of free fatty acids. *Fuel*, v. 85, p. 2671-2675, 2006.

- VICENTE, G., MARTÍNEZ, M.; ARACIL, J. Integrated biodiesel production: a comparison of different homogeneous catalysts systems. *Bioresource Technology*, v. 92, p. 297-305, 2004.
- VIEIRA, S. S.; MAGRIOTIS, Z. M.; SANTOS, N. A. V.; SACZK, A. A.; HORI, C. E.; ARROYO, P. A. Biodiesel production by free fatty acid esterification using lanthanum (La^{3+}) and HZSM-5 based catalysts. *Bioresource Technology*, v. 133, p. 248-255, 2013.
- VOLKMER-RIBEIRO, C.; PAULS, S. M. Esponjas de água doce (*Porifera, demospongiae*) de Venezuela. *Acta Biologica Venezuelica*, v. 20, p. 1-28, 2000.
- VOLKMER-RIBEIRO, C.; BATISTA, T. C. A. Levantamento de cauxi (*Porifera Demospongiae*), provável agente etiológico de doença ocular em humanos, Araguantins, rio Araguaia, Estado do Tocantins, Brasil. *Revista Brasileira de Zoologia*, v. 24, p. 133-143, 2007.
- WANG, L.; YU, H. Biodiesel from Siberian apricot (*Prunus sibirica* L.) seed kernel oil. *Bioresource Technology*, v. 112, p. 355-358, 2012.
- WANG, H. –H.; LIU, L. –J.; GONG, S. –W. Esterification of oleic acid to biodiesel over a 12-phosphotungstic acid-based solid catalyst. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, v. 45, p. 303-310, 2017.
- WANG, P.; ZHAO, Y.; LIU, J. Versatile design and synthesis of mesoporous sulfonic acid catalysts. *Science Bulletin*, v. 63, p. 252-266, 2018.
- WEI, L.; ZHANG, H.; DONG, Y.; SONG, W.; LIU, X.; ZHAO, Z. Synthesis and characterization of MCM-49/MCM-41 composite molecular sieve: an effective adsorbent for chromate from water. *Royal Society Chemistry Advances*, v. 6, p. 71375-71375, 2016.
- WERNER, P.; BRUMTRITT, H.; NATALIO, F. Organic crystal lattices in the axial filament of silica spicules of *Demospongiae*. *Journal of Structural Biology*, v. 198, p. 186-195, 2017.
- WIKIMEDIA. AlfaH3PMo12O40_30H2O. Disponível em: <https://pt.wikipedia.org/wiki/Heteropoli%C3%A1cido>. Acesso em: 7 maio 2017.
- WILLIAMSON, G. K.; HALL, W. H., X-ray line broadening from fided aluminum and wolfram, *Acta Metallurgica*, v. 1, n. 1, p. 22-31, 1953.
- XIA, Q.-H.; HIDAJAT, K.; KAWI, S. Structure, Acidity, and Catalytic Activity of Mesoporous Acid Catalysts for the Gas-Phase Synthesis of MTBE from MeOH and ButOH. *Journal of Catalysis*, v. 209, p. 433–444, 2002.

- XIE, S.-L.; HUI, Y.-H.; LONG, X.-J; WANG, C.-C.; XIE, Z.-F. Aza-Michael addition reactions between nitroolefins and benzotriazole catalyzed by MCM-41 immobilized heteropoly acids in water. *Chinese Chemical Letters*, v. 24, p. 28-30, 2013.
- XU, J.; ZHANG, Q.; GUO, F.; HONG, J.; CHU, W. Effects of the crystallization time on the mesoporous structure, texture, morphology and styrene oxidation performances of V-MCM-41. *Journal of Energy Chemistry*, v. 25, p. 1058-1063, 2016.
- YADAV, G. D.; NAIR, J. J. Sulfated zirconia and its modified versions as promising catalysts for industrial processes. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 33, p. 1-48, 1999.
- YANG, H.; DENG, Y.; DU, C.; JIN, S. Novel synthesis of ordered mesoporous materials Al-MCM-41 from bentonite. *Applied Clay Science*, v. 47, p. 351-355, 2010.
- YANG, K.-L.; HUANG, S.; PAN, H.; ZHANG, H.; LIU, X.-F.; YANG, S. Polyoxometalate-MgF₂ hybrids as heterogeneous solid acid catalysts for efficient biodiesel production. *Royal Society of Chemical Advances*, v. 7, 33335-33343, 2017.
- YOSHIMURA, H. N.; MOLISANI, A. L.; NARITA, N. E.; GONÇALVES, M. P.; CAMPOS, M. F. Zircônia parcialmente estabilizada de baixo custo produzida por meio de mistura de pós com aditivos do sistema MgO-Y₂O₃-CaO. *Cerâmica*, v. 53, p. 116-132, 2007.
- ZHANG, H.; LUO, X.; LI, X.; CHEN G. Z.; HE, F. WU, T. Preparation and characterization of a sulfonated carbon-based solid acid microspheric material (SCSAM) and its use for the esterification of oleic acid with methanol. *Austin Chemical Engineering*, v.3, n. 1024, p. 1-6, 2016.
- ZHOU, C.; SUN, T.; GAO, Q.; ALSHAMERI, A.; ZHU, P.; WANG, H.; QIU, X.; MA, Y.; YAN, C. Synthesis and characterization of ordered mesoporous aluminosilicate molecular sieve from natural halloysite. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, v. 45, p. 1073–1079, 2014.
- ZUKAL, A.; THOMMES, M.; CEJKA, J. Synthesis of highly ordered MCM-41 silica with spherical particles. *MicroporousMesoporousMaterials*, v. 104, p. 52–58, 2007.