

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MATO GROSSO DO SUL
UNIDADE UNIVERSITÁRIA DE DOURADOS
PÓS-GRADUAÇÃO EM RECURSOS NATURAIS

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE MATRIZES
MESOPOROSAS APLICADAS À CATÁLISE
HETEROGÊNEA PARA SÍNTESE DE BIODIESEL**

Acadêmico: Bruno Alonso Caputo

Dourados – MS

Março/2013

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MATO GROSSO DO SUL

UNIDADE UNIVERSITÁRIA DE DOURADOS
PÓS-GRADUAÇÃO EM RECURSOS NATURAIS

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE MATRIZES
MESOPOROSAS APLICADAS À CATÁLISE
HETEROGÊNEA PARA SÍNTESE DE BIODIESEL**

Aluno:
Bruno Alonso Caputo

Orientador:
Prof. Dr. Alberto Adriano Cavalheiro

Co-orientador:
Prof. Dr. Euclésio Simionatto

“Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Recursos Naturais, área de concentração em Recursos Naturais, da Universidade Estadual de Mato Grosso do Sul, como parte das exigências para a obtenção do título de Mestre em Recursos Naturais”.

Dourados – MS

Março/2013

C922s Caputo, Bruno Alonso

Síntese e caracterização de matrizes mesoporosas aplicadas a catálise heterogênea para síntese de biodiesel/ Bruno Alonso Caputo.

51 p., 30cm.

Dissertação (Mestrado) – Pós-graduação em Recursos Naturais – Universidade Estadual de Mato Grosso do Sul, 2013.

Orientador: Prof. Dr. Alberto Adriano Cavalheiro.

Co-orientador: Prof. Dr. Euclésio Simionatto.

“O sucesso é um professor perverso. Ele seduz as pessoas inteligentes e as faz pensar que jamais vão cair”.

Bill Gates

Dedico esta dissertação a todos aqueles que direta ou indiretamente foram importantes para sua conclusão... À minha esposa e a Deus.

Agradecimentos

Agradeço àqueles que contribuíram para este trabalho ser realizado, portanto citar nomes seria um equívoco, pois acabaria deixando de lado alguma pessoa ou instituição que ajudara na conclusão desta dissertação. Um agradecimento pode parecer um tanto simplório quando apresentado desta maneira, entretanto a justificativa não poderia ser mais justa. Como uma exceção, apresento um especial agradecimento à minha esposa Letícia Zen da Silva Caputo, pelos puxões de orelha quando me mostrei demasiado despreocupado.

SUMÁRIO

RESUMO	vii
ABSTRACT	viii
1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVOS	2
2.1 Objetivo Geral	2
2.2. Objetivo Específico	2
3. REVISÃO	3
3.1. Biocombustíveis	3
3.2. Biodiesel	4
3.3. A Reação da Produção de Biodiesel	5
3.4. Catálise	6
3.5. Catálise Heterogênea e o Fenômeno de Adsorção	7
3.6. Métodos de Síntese de Sólidos Catalisadores	9
3.6.1. Mistura Convencional de Óxidos	9
3.6.2. Método dos Precursores Poliméricos	9
3.7. Compósitos CerMet e Matrizes Mesoporosas	10
4. MATERIAIS E MÉTODOS	14
4.1. Síntese dos Catalisadores de Composição Cerâmica (Sílica Modificada)	14
4.2. Síntese dos Catalisadores Compósitos (Sílica-Alumina com Níquel)	15
4.3. Técnicas de Caracterização dos Catalisadores	18
4.3.1. Análise Termogravimétrica (TGA)	18
4.3.2. Análise de Área de Superfície e Porosimetria (ASAP)	19
4.3.3. Espectroscopia na Região do Infravermelho Médio (FTIR)	20
4.3.4. Difratomia de Raios-X (DRX)	21
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	22
6. CONCLUSÕES	38
7. BIBLIOGRAFIA	39

Resumo

Os avanços tecnológicos são acompanhados pelo desenvolvimento de novos materiais nas mais diversas áreas. A fabricação de novos materiais segue algumas premissas da ciência dos materiais, como reprodutibilidade, custo e eficiência, por isso novos materiais têm lugar de destaque no planejamento de grandes grupos industriais. Nas áreas estratégicas, como geração de energia, o desenvolvimento de novos catalisadores se encaixa nas necessidades de otimização de processamentos, processos sustentáveis e despoluição. Com as novas demandas do mundo e o risco de escassez de recursos naturais, acende o alerta para a necessidade de acelerar o desenvolvimento de novos materiais para desacelerar rapidamente o consumo destes recursos finitos. No campo dos combustíveis, o desenvolvimento de tecnologias para a síntese de biodiesel se tornou premente. O biodiesel é um éster formado a partir de gorduras e óleos vegetais depois de submetido a reações com álcool de cadeia curta na presença de calor e catalisador. A principal reação de síntese de biodiesel produz o glicerol como subproduto, um insumo de grande utilidade na cadeia produtiva de cosmética, fármacos e outras indústrias. No entanto, a utilização de catalisadores homogêneos, constituídos basicamente por álcalis inorgânicos em solução alcoólica, compromete a pureza deste insumo. Além disso, a presença residual do álcali requer o uso de grandes quantidades de água, o mais nobre dos recursos naturais, como forma de purificar o biodiesel produzido. São estas circunstâncias que criam a necessidade de desenvolver novos processos baseados em catálise heterogênea, utilizando materiais capazes de manter ou aumentar a taxa de conversão de biodiesel, gerando um biodiesel mais puro e sem necessidade de uso de água para purificação. Além disso, o glicerol gerado também pode ser comercializado como insumo de maior valor, devido a maior pureza. Neste trabalho, concentramos esforços na parte metodológica da síntese de materiais mesoporosos, morfologia necessária para aplicação como catalisador heterogêneo. Foi investigado o uso de modificadores, como óxidos de molibdênio, vanádio e ferro e também com níquel metálico. A composição da matriz cerâmica também foi investigada, utilizando sílicas e alumino-silicatos. Técnicas de caracterização foram empregadas para compreensão da relação entre processo e morfologia dos materiais.

Palavras Chave: Alumino-Silicatos, Novos Catalisadores, Catálise Heterogênea, Transesterificação.

Abstract

The development of new materials in several areas follows the technological advances. Some assumptions for the manufacture of new materials are based on the materials science, as reproducibility, cost and efficiency. Thus, new materials have so prominently in the planning of large industrial groups. For the strategic areas, such as power generation, the development of new catalysts is associated to the process optimization, sustainability and remediation activities. New demands and the risk of scarcity of natural resources, the lights alert to the need to accelerate the development of new materials to rapidly decelerate the consumption of finite resources. In the field of fuels, the development of technologies for synthesis of biodiesel has become urgent. Biodiesel is an ester formed from vegetable fats and oils after undergoing reactions with short chain alcohol in the presence of heat and catalyst. The main biodiesel synthesis reaction the glycerol is the main byproduct and is useful for the production of cosmetics, pharmaceuticals and other industries of consumer goods. However, the use of homogeneous catalysts, consisting primarily of inorganic alkali in alcoholic solution, damages the product purities. Furthermore, the presence of residual alkali requires the use of large amounts of water, very noble natural resource, as techniques for purifying the biodiesel. These are conditions that create a need to develop new processes based on heterogeneous catalysis using materials capable of maintaining or increasing the conversion rate of biodiesel without the needs of the use of water for purification. Additionally, glycerol can also be generated marketed as an input value greater due to the higher purity. In this paper, we focus on the methodological efforts of mesoporous materials synthesis, under the morphology required for application as a heterogeneous catalyst. We investigated the use of modifiers such as oxides of molybdenum, vanadium and iron and also metallic nickel. The composition of the ceramic matrix was also investigated using silica and aluminosilicates. Characterization techniques were employed to understand the relationship between process and morphology of the materials from the viewpoint of heterogeneous catalysis.

1 Introdução

As reações de transesterificação de ésteres alquílicas é fundamental em inúmeras aplicações, principalmente para a produção de biodiesel, um comprovado aditivo redutor de poluição para o diesel fóssil. Triglicerídeos contidos em óleos vegetais comestíveis ou mesmo em gorduras animais podem ser convertidos em ésteres alquílicas com cadeias carbônicas pequenas, tendo como sub produto o glicerol (CASTRO, 2013).

O processo de transesterificação pode ser acelerado através de catálise homogênea, principalmente as catálises ácida ou básica, e ainda é o tipo de catálise amplamente utilizada, mas a grande vertente atual é desenvolver processos catalíticos heterogêneos. Isto porque os processos convencionais, apesar de requererem temperaturas brandas de reação (60–80 °C) e se processarem sob pressão atmosférica, no final do processo são necessárias várias etapas de purificação, como neutralização e separação, causando consumo excessivo de água e energia (WANG, 2013).

Assim, emergiu a demanda pelo desenvolvimento de catalisadores sólidos para reações em meio líquido, para simplificar o processo e reduzir o custo de produção. Diferente da catálise homogênea, os catalisadores sólidos não corroem os componentes do reator, geram menos resíduos ou subprodutos e são separados facilmente do biodiesel. Entretanto, sob a óptica industrial, há problemas de envenenamento dos sítios ativos quando o material é exposto ao ar, devido a quimiosorção de dióxido de carbono e água na superfície ativa do material, dando origem a grupos hidroxilas e carbonatos estáveis. Há materiais que operam baixas temperaturas, como na catálise homogênea (abaixo do ponto de ebulição do metanol) e em pressão atmosférica, mas o problema da hidratação e carbonatação rápida deve ser resolvido (CASTRO, 2013; WANG, 2013).

Atualmente, vários materiais tem sido utilizados para catálise heterogênea na síntese de biodiesel, como óxidos de silício, magnésio, alumínio e modificações destes com lítio e lantânio, por exemplo. A inserção de lítio em matrizes de óxidos cria sítios básicos muito mais efetivos que qualquer metal alcalino, como sódio, potássio e céσιο, mas o aumento da basicidade da superfície acelera a carbonatação do catalisador, que é o envenenamento mais danoso devido à estabilidade térmica de carbonatos até altíssimas temperaturas, como 1200°C (CASTRO, 2013). Deste modo, encontrar outros materiais ativos que criem sítios ativos básicos sem sofrer forte hidratação e carbonatação é requerido para o desenvolvimento de um catalisador efetivo e durável.

2. Objetivos

2.1. Objetivo Geral

O objetivo principal traçar um panorama sobre a produção de biodiesel, com ênfase em processos de transesterificação catalisados por sólidos cerâmicos baseados em sílica e modificados com metais de transição.

2.2. Objetivos Específicos

Sintetizar matrizes de sílica modificada com óxidos de metais de transição, como ferro, vanádio e molibdênio e caracterizar fisicamente os materiais obtidos.

Sintetizar matrizes de sílica-alumina modificada com níquel metálico em presença de resíduo de carbono na matriz e caracterizar fisicamente os materiais obtidos.

Fazer caracterização morfológica dos materiais mais promissores, visando a compreensão do efeito da composição e do processo de síntese na porosidade e área de superfície dos materiais sob a óptica da catálise heterogênea.

Discutir os resultados obtidos com base nos fundamentos da ciência dos materiais e afinidade química entre matriz catalisadora e das características químicas e físicas dos reagentes de partida utilizados na síntese de biodiesel.

3. Revisão da Literatura

3.1. Biocombustíveis

Biocombustível, segundo a Lei N° 9.478, de 06.08.1997 é definido como sendo um combustível derivado de biomassa renovável que pode substituir, parcial ou totalmente, combustíveis derivados de petróleo e gás natural em motores a combustão ou em outro tipo de geração de energia, que possa substituir parcial ou totalmente combustível de origem fóssil (ANP, 2009).

Os biocombustíveis poluem menos por emitirem menor quantidade de compostos tóxicos e por não possuírem substâncias cancerígenas tais como compostos aromáticos, quando comparado aos combustíveis fósseis e também porque seu processo de produção tende a ser mais limpo. O biocombustível mais conhecido e desenvolvido pelo Brasil é o álcool extraído da cana-de-açúcar. Entretanto, outro biocombustível que vem despertando crescente interesse e potencial aplicação é o biodiesel, combustível composto de alquil ésteres de ácidos graxos de cadeia longa, derivados de óleos vegetais ou de gorduras animais.

Os choques internacionais do petróleo nos anos de 1973 e 1980, bem como a preocupação com o esgotamento dos recursos não renováveis no mundo e a conscientização ambiental, iniciaram uma retomada do interesse em buscar fontes alternativas de energia (HILL, 2000). O Brasil cria então, em 1974, o Proálcool, que decreta a adição de uma parte de álcool a gasolina. Em 1982 essa porcentagem cresceu e ficou na faixa de 20 – 25 %. Além disso, foram desenvolvidos carros movidos totalmente a álcool. Veja Figura 1 com um esquema dos principais eventos relacionados ao desenvolvimento de biocombustíveis no Brasil.

Os biocombustíveis não são apenas uma alternativa econômica e segura à utilização de combustíveis fósseis, mas também possuem aspectos sociais e ambientais favoráveis, como serem biodegradáveis; serem produzidos a partir de matérias-primas renováveis; não conterem compostos sulfurados poluentes e substâncias cancerígenas típicas dos combustíveis fósseis líquidos, como compostos aromáticos, o que diminui significativamente as emissões poluentes e aumenta o tempo de vida útil do motor (RAMOS et al., 2008; HAAS et al., 2006).

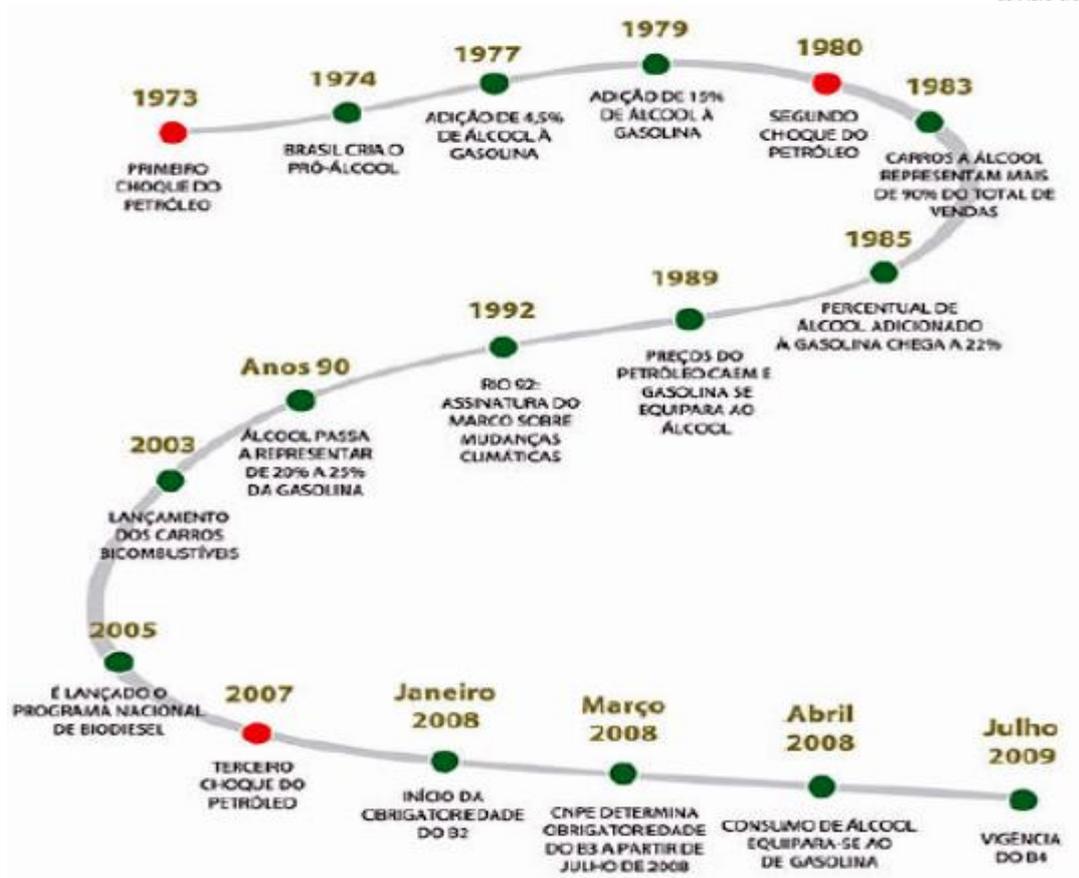


Figura 1: Evolução dos biocombustíveis no Brasil. Fonte: ANP, 2009

3.2. Biodiesel

Em 2005 foi lançado o primeiro programa nacional de biodiesel, que previu a utilização do biodiesel adicionado a todo o diesel mineral consumido no Brasil em proporções crescentes ao longo dos anos. Inicialmente, em 2008, entrou em vigor a lei de obrigatoriedade do uso de 2 % de biodiesel ao diesel, o chamado B2, e em 2009 entrou em vigência a obrigatoriedade do B4. A Figura seguinte mostra o desenvolvimento dos biocombustíveis no Brasil (ANP, 2009).

A Agência Nacional do Petróleo do Brasil definiu através da portaria 225 de setembro de 2003, biodiesel como o conjunto de ésteres de ácidos graxos oriundos de biomassa, que atendam a especificações determinadas para evitar danos aos motores. O biodiesel é uma evolução na tentativa de substituição do óleo diesel por biomassa, iniciada pelo aproveitamento de óleos vegetais *in natura*. É obtido geralmente por meio da reação de óleos vegetais, novos ou usados, gorduras animais, com um intermediário

ativo, formado pela reação de um álcool com um catalisador, processo conhecido como transesterificação. Os produtos da reação química são um éster (o biodiesel) e glicerol.

Os ésteres têm características físico-químicas muito semelhantes as do diesel, o que possibilita a utilização destes em motores de ciclo diesel sem a necessidade de adaptações significativas ou onerosas (HAAS et al., 2006). O termo geral usado para descrever as reações orgânicas na qual um triglicerídeo é transformado em éster e chamado de transesterificação. A presença de um catalisador pode acelerar consideravelmente e reduzir o tempo para que a reação alcance o equilíbrio neste tipo de reação, mas deve ser usado álcool em excesso para deslocar o equilíbrio no sentido da formação de produtos de ésteres alquila (DEMIRBAS, 2008).

3.3. A Reação de Produção de Biodiesel

A transesterificação, utilizada na produção de biodiesel, consiste na reação entre um triacilglicerol com um álcool de interesse na proporção estequiométrica mínima de 1:3, em presença de um catalisador, gerando os monoésteres alquílicos respectivos e glicerol, como subproduto. Esta reação ocorre em algumas etapas reversíveis (Figura 2), onde primeiramente o triacilglicerol e o álcool reagem na proporção de 1:1 formando o diacilglicerol e monoéster alquílico. A reação segue para gerar mais monoésteres alquílicos e monoacilglicerol e, este reage com mais um mol do álcool produzindo de forma completa os monoésteres alquílicos e glicerol (SCHUCHARDT et al, 1998).

A esterificação consiste na reação entre um ácido carboxílico e o álcool desejado, para a formação de éster e água. Na produção de biodiesel, os ácidos carboxílicos podem advir de matrizes ricas em materiais graxos de alta acidez como o óleo de soja (KESKIN et al, 2007 e MACHADO et al, 2006) e ainda por processos de hidroesterificação. Na hidroesterificação, a molécula de triacilglicerol é hidrolisada aos respectivos ácidos, tendo como subproduto o glicerol e, em seguida esses ácidos são esterificados com o álcool desejado (MINAMI e SAKA, 2006).

Como comparação, a Figura 2 mostra o processo de uma reação genérica de esterificação também (SOLOMONS e FRYHLE, 2001). Observa-se que a reação de esterificação ocorre em apenas uma etapa e por isso possui uma cinética elevada (GACEM e JENNER, 2003), diferente da transesterificação. Este tipo de seqüência de reação com várias etapas reduz substancialmente a velocidade de formação do produto,

já que reações consecutivas têm a velocidade global regida pela velocidade da etapa mais lenta, tornando a transesterificação um processo muito mais complexo do que uma esterificação simples (SOLOMONS *et.al*, 2000).

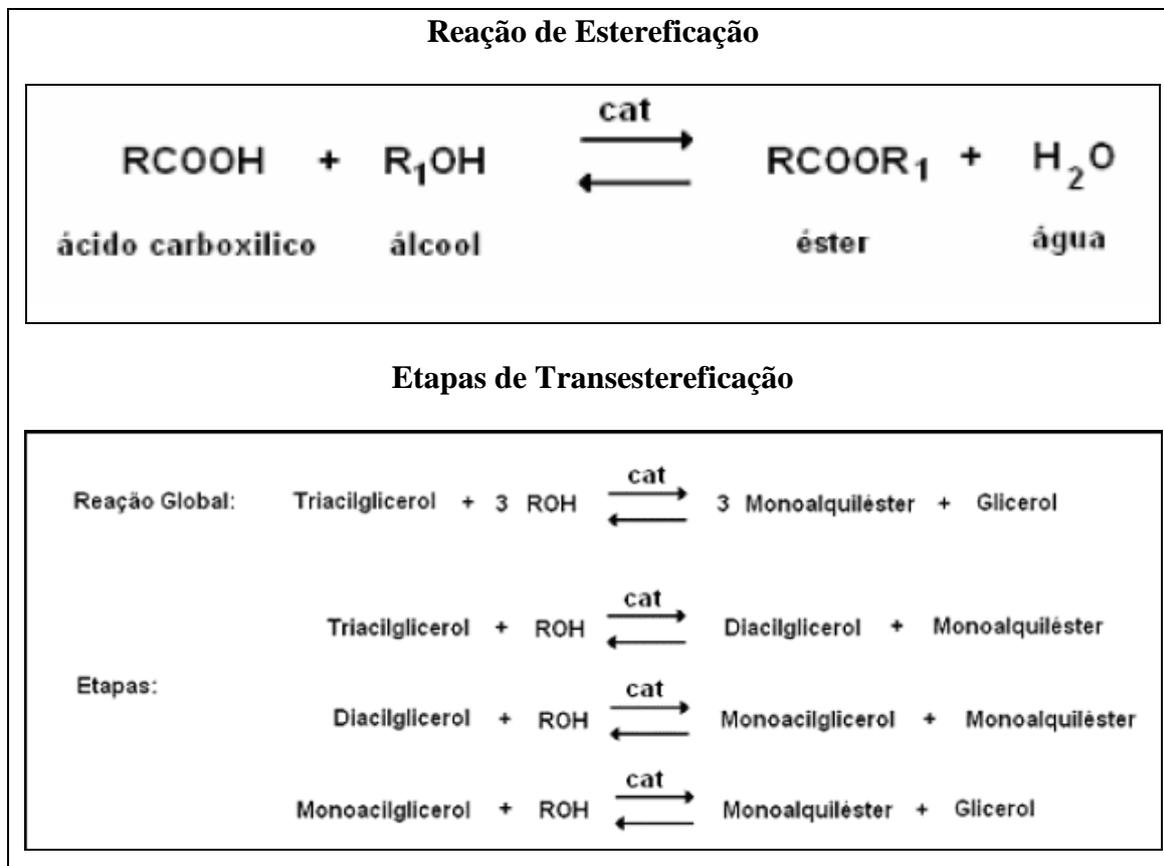


Figura 2: Reações típicas de esterificação e transesterificação. Fonte: Schuchardt, 1998.

3.4. Catálise

A catálise é o fenômeno em que uma quantidade relativamente pequena de um material estranho a estequiometria – o catalisador – aumenta a velocidade de uma reação química sem ser consumido no processo (IUPAC,1976). A reação catalítica é uma sequência fechada de etapas análogas à propagação numa reação em cadeia. Em consequência desta definição, poderia supor-se que a duração do catalisador seria ilimitada. Entretanto, isto é falso, pois existem várias formas de desativação. Contudo o tempo de vida do catalisador ativo é sempre muito maior que a duração do ciclo reacional (FIQUEIREDO e RIBEIRO, 1989).

Na catálise homogênea, o catalisador e os reagentes estão dispersos na mesma fase, enquanto que na catálise heterogênea, o catalisador constitui uma fase separada. Em catálise heterogênea, a reação química ocorre na interface entre as duas fases e a

velocidade será, em princípio, proporcional à área superficial do material catalisador sólido em relação às fases fluidas. Entretanto, é necessário que os reagentes se distribuam por toda a superfície disponível do catalisador (FIQUEIREDO e RIBEIRO, 1989).

A natureza química dos catalisadores, de acordo com a mobilidade dos seus elétrons tornam-no mais eficientes para reações específicas. Os metais são condutores, sendo particularmente importantes em catálise envolvendo reações de oxi-redução. Os óxidos não estequiométricos e sulfuretos são semicondutores a temperaturas elevadas, sendo bem aplicados em reações envolvendo fases gasosas. Os óxidos estequiométricos são isolantes e são bem aplicados em reações envolvendo ácidos e bases (FIGUEIREDO e RIBEIRO, 1989).

3.5. Catálise Heterogênea e Fenômeno de Adsorção

A interação entre os reagentes e a superfície do catalisador é um fenômeno de adsorção e pode se distinguir entre dois tipos: a adsorção física é um processo semelhante à condensação, pois envolve forças não específicas e não há alteração química das moléculas adsorvidas. O calor de adsorção é baixo, da ordem de grandeza do calor de condensação e podem se formar camadas moleculares sobrepostas. A força de adsorção diminui à medida que o número de camadas adsorvidas na superfície do catalisador vai aumentando.

Já a adsorção química envolve a formação de ligações químicas entre as moléculas de reagente e a superfície do catalisador e o calor de adsorção é da ordem de grandeza dos calores de reação. Forma-se apenas uma camada adsorvida e as forças de adsorção diminuem à medida que a extensão de superfície ocupada aumenta. A adsorção química pode ser do tipo não dissociativa, quando não há quebra da molécula, e dissociativa, quando há quebra da molécula ou dissociação iônica. A adsorção química é a primeira etapa da reação catalítica, pois enfraquece as ligações químicas das moléculas reagentes e facilita a conversão em produtos. As espécies adsorvidas quimicamente na superfície, sejam átomos, íons ou moléculas, constituem o complexo de adsorção (XIE *et. al*, 2006, FIGUEIREDO e RIBEIRO, 1989).

O termo Seletividade é usado para comparar as velocidades relativas de duas ou mais reações simultâneas e é a propriedade mais importante do catalisador industrial, já que na maior parte dos processos. É requerido que o catalisador favoreça um dos

produtos possíveis, por isso as condições de operação, como concentrações dos reagentes e temperatura devem ser ajustadas para controlar a seletividade. Entretanto, as velocidades das várias reações envolvidas, ou seja, a seletividade, também são função da morfologia do catalisador sólido, como tamanhos das partículas e dos poros do catalisador (FIGUEIREDO e RIBEIRO, 1989; GRANADOS *et. al*, 2007).

Paralelo aos fatores morfológicos que determinam a seletividade intrínseca do catalisador, a atividade do catalisador pode exprimir-se por fatores físico-químicos de controle, como a velocidade da reação que ele catalisa, o patamar de temperatura necessária para se atingir uma conversão fixada, a temperatura necessária para obter uma dada especificação do produto, a conversão obtida em condições anteriormente fixadas das variáveis de processos e o tempo de contato para o qual se obtém uma conversão fixada anteriormente com um dado reator (GRANADOS *et. al*, 2007).

A formulação do catalisador é também um dos fatores mais importante que determina a sua atividade intrínseca. Observa-se que, em geral, quanto mais ativo for o catalisador, menos seletivo ele será. A estabilidade do catalisador é fundamental para que ele possa ter uma vida útil longa e é determinada pela estabilidade das diversas fases sólidas e pela sua resistência aos diversos processos de desativação, entre os quais se ressalta a sinterização. Para impedir a sinterização do catalisador com a consequente diminuição da atividade e seletividade, suporta-se a fase ativa sobre um material refratário (FIGUEIREDO e RIBEIRO, 1989).

É frequentemente inevitável que o catalisador sofra uma desativação mais ou menos rápida, podendo em certos casos recuperar-se total ou parcialmente a sua atividade inicial – regeneração do catalisador. A maior ou menor facilidade com que o catalisador se presta a esta operação é uma das propriedades que podem determinar o sucesso ou insucesso do processo catalítico. A forma e o tamanho dos catalisadores industriais dependem do processo a que se destinam e, sobretudo do estado físico dos reagentes (XIE *et.al*, 2006). A forma e a resistência mecânica das partículas do catalisador são os principais fatores que determinam o correto funcionamento do catalisador. Outra característica importante do catalisador, nomeadamente em processos fortemente endo ou exotérmicos, é a sua condutibilidade térmica, quanto maior for, mais favorecidas são as transferências de calor, o que ajuda a diminuir os gradientes de temperatura (FIGUEIREDO e RIBEIRO, 1989).

3.6. Métodos de Síntese de Sólidos Catalisadores

A fabricação de materiais cerâmicos para uso em catálise heterogênea continua demandando cada vez mais soluções tecnológicas para torná-los mais eficientes e duradouros. As bases do desenvolvimento de materiais cada vez melhores são os processos de obtenção do material particulado, que por sua vez, estão atrelados às técnicas e metodologias de síntese.

3.6.1. Mistura Convencional de Óxidos.

Apesar da investigação por novos métodos, há métodos já estabelecidos, como o método por mistura convencional de óxidos. Esta metodologia é a mais fácil e barata do ponto de vista de reagentes de partida e uso de equipamentos, mas a necessidade de altas temperaturas usadas para a formação de fases leva a deterioração das características de superfície fundamentais dos catalisadores. Embora os esforços para otimização do processo de síntese fossem compensadores, não se obteve sucesso na supressão de fases secundárias e forte perda de área superficial e porosidade e outros efeitos microestruturais, falta de homogeneidade de fase ou variação granulométrica. Materiais catalisadores demandam especial atenção na sua preparação, uma vez que a formação das fases é função das energias de formação e suas estabilidades térmicas. Em consequência disso, a utilização de metodologias e condições de síntese adequadas são indispensáveis (LU e FU, 1996, CAVALHEIRO et al., 1999). Rotas mecano-químicas podem ser uma alternativa para a obtenção de partículas mais reativas, no entanto, se temperaturas muito altas forem usadas para formação de fase, há forte sinterização no material. Fases residuais podem ser suprimidas mediante lixiviação com solução de ácido nítrico diluída.(BACK et al., 1997, YOU et al., 1994).

3.6.2. Método dos Precursores Poliméricos.

Em busca de novos caminhos para obtenção de materiais com alta homogeneidade de composição, ANDERSON et al. (1987) estudaram um processo envolvendo síntese polimérica, proposto por PECHINI (1967). Este processo consiste na complexação do metal com ácido α -hidroxicarboxílico e esterificação com poliálcool. O fundamento é a distribuição uniforme dos constituintes na estrutura polimerizada, cuja homogeneidade química é condição indispensável. São fundamentais o controle na mistura de cátions, relação molar entre metal, agentes complexante e esterificante, além da temperatura na quebra da cadeia polimérica (LESSING, 1989).

A principal vantagem é a fixação espacial dos cátions, antes da formação do pó, o que evita o inconveniente da formação de fases intermediárias ao do material requerido. É um método que se enquadra na classe dos géis polimerizados, gerados das resinas sólidas. Este processo é hábil para produzir pós cerâmicos com homogeneidade estrutural. Isto só é possível devido à utilização de soluções precursoras, que tendo homogeneidade química, permitem obter materiais com pureza de fase e estequiometria controlada, além de facilitar a inserção de modificadores (ANDERSON et al., 1987).

A produção de aluminato de cálcio com alta pureza de fase e temperaturas menores que 900°C podem ser obtidos com grande área superficial e partículas submicrométricas (GULGUN et al., 1994), mas inúmeros outros materiais podem ser preparados usando este método químico, incluindo variações metodológicas deste, como “Freeze-Drying” e “Spray-Pyrolisis”, que utilizam alcóxidos de metais como precursores (YOON et al., 1995; NAKAMURA et al., 1995; HO et al., 1995; NARENDAR e MESSING, 1997).

Em várias matrizes cerâmicas, várias características podem ser ajustadas mediante uso de modificadores ou a utilização de matriz suporte. Estudos sobre a etapa de sinterização são de grande importância, pois várias propriedades das cerâmicas para uso em catálise dependem principalmente na superfície. A formação de fase líquida intergranular durante o processo de obtenção pode reduzir drasticamente a área de superfície do material e inviabilizar sua utilização (VILLEGAS, 1999).

3.7. Compósitos CerMet e Matrizes Mesoporosas

Compósitos são sistemas constituídos de dois ou mais tipos de materiais. Há Basicamente três tipos de materiais: metálicos, cerâmicos e poliméricos. Um compósito visa conjugar as melhores propriedades de cada componente, onde a fase metálica geralmente confere poder de adsorção específica para compostos apolares e condutividade térmica e elétrica, a fase polimérica confere elasticidade, baixa densidade e poder de coesão e a fase cerâmica, rigidez, capacidade de adsorção de compostos polares e porosidade (OLSON, 2000).

Sob o ponto de vista da dimensão espacial dos materiais e da dinâmica de envelhecimento estrutural e superficial, parâmetros como tamanho de grão e de poros, dispersão de partículas, estado de oxidação, organização micro e macroestrutural e equilíbrio termodinâmico de fases são fundamentais para proposição de materiais de

alta performance. Cada tipo de material exibe um conjunto próprio de propriedades, mas novas propriedades emergem nos compósitos devido a interações espaciais e outros atributos dinâmicos que um sistema complexo está sujeito (OLSON, 2000).

Os materiais mesoporosos permitem a adsorção de moléculas com tamanhos variáveis, mas muitas vezes não apresenta seletividade, necessitando de ajuste do tamanho de poros para um intervalo bem restrito (KELLER, 1999; RADOJEVIC, 2000; RAVIKOVITCH, 2001; JANSSEN, 2001). O design de materiais mesoporosos, como um desafio para química do estado sólido se pauta muito pelas aplicações, restringindo as dimensões de poros a um intervalo pré-estabelecido. Além disso, grandes estabilidades química, térmica, hidrotérmica e mecânica devem fazer parte desta equação de parâmetros, além de tamanho de partícula apropriada, alta área superficial e grande volume de poros (BEHRENS et al., 1993; BEHRENS, 1993; SAYARI, 1997; INTERRANTE, 1998).

Ao tentarmos compreender o mecanismo envolvido na síntese dos materiais mesoporosos, compreendemos como as moléculas de silicato ou aluminosilicato começam a se condensar e polimerizar em torno da fase de carbono orgânico em formação, no processo de pirólise. As paredes do sólido poroso (carbono amorfo) encapsulam moléculas da recém formada matriz inorgânica. Por isso, o componente intermediário a base de carbono e suas características influem na matriz compósito final, pois todos os componentes estão em equilíbrio dinâmico. O sistema se torna mais complexo ainda quando se tem uma nova fase nucleando, como partículas metálicas. Desse modo, o sistema responde rapidamente, rearranjando a fase morfológicamente e cada componente pode atuar como controlador de diferentes estruturas, dependendo também das condições da reação (MONNIER, 1993; HUO, 1994; FIROUZI, 1997).

Alterações metodológicas podem ser adotadas para sintetizar este tipo de material, mas a utilização das rotas diretas tem inúmeras vantagens sobre as demais, pois fazer alterações estruturais na matriz geralmente causa um colapso parcial da estrutura do compósito, tornando-a instável e contribuindo para a sua desagregação. Isto ainda pode se agravar muito mais quando o processo de obtenção envolve multifases, suportes mistos, materiais particulados, nanopartículas metálicas ou matrizes metal/não metal (STUPP, 1997; MNETZEN, 1997; ZHAO, 1999; GROSS, 2000; JANSEEN, 2002).

A maioria dos compósitos metal/não-metal ainda é sintetizada por métodos físicos, mas vem perdendo espaço para as rotas químicas, pois permite maior controle

da homogeneidade e da morfologia do compósito, os quais são de vital importância nas propriedades do material final. As funções catalíticas e muitas outras propriedades de um compósito Cerâmica-Metal (CerMet) dependem fundamentalmente de sua morfologia geral, mas o aumento da eficiência do compósito é função direta da estrutura (FABER, 1997; SCHECKEL, 2001; ANDERSON, 2002).

A sílica mesoporosa é muito aplicada devido à facilidade em ajustar o tamanho de poros. Várias morfologias podem ser obtidas para sílicas mesoporosas, dependendo do método de obtenção, uma vez que a razão para o surgimento deste comportamento morfológicamente rico na sílica mesoporosa é o importante papel dos íons silicatos durante a etapa de formação da matriz. Enquanto a permeabilidade da membrana pode ser controlada pela fração de volume de poros, a seletividade é determinada pelo tamanho de poros e sua distribuição. Este conjunto de fatores permite, entre outras coisas, um maior controle de tamanho acima da escala nanométrica, apenas alterando composições ou condições de reação. Possuem também alguma estabilidade térmica e mecânica, mas uma boa estabilidade química (MOU, 2000; KIM, 2003).

O estudo de catalisadores à base de níquel suportados por alumina demonstrou que a estrutura de poros e a interação metal-suporte são afetadas significativamente a atividade catalítica e a resistência à deposição de carbono. Catalisadores com porosidade bem desenvolvida apresentam melhor atividade catalítica e maior resistência à deposição de carbono. Forte interação entre o metal e o suporte torna o catalisador mais resistente à sinterização e a deposição de carbono, acarretando em maior estabilidade do catalisador, o que permite um maior tempo de vida útil (WANG, 1998). Por outro lado, a redução da atividade catalítica ao longo do processo pode ser atribuída à redução dos sítios ativos. Isto ocorre devido à oxidação parcial das partículas de Ni ativas por CO₂ e água durante o transcorrer do processo de conversão. Comparando vários catalisadores contendo fases ativas metálicas, operando a uma mesma temperatura, a atividade catalítica da sílica em geral é maior do que a da alumina (RICHARDSON, 2004; LI, 2004).

A fabricação de compósitos nanoestruturados dispõe de diversas metodologias, no entanto, as propriedades e os potenciais de aplicação, conhecimentos necessários para o norteamento das pesquisas, podem ser reconsiderados como fruto da compreensão de novos entendimentos sobre os materiais. Isso é consequência das pesquisas no campo das ciências dos materiais, que acompanha a evolução da

tecnologia, sustentando os avanços da humanidade, mas passa pela lógica dedutiva, que é capaz de revelar as estruturas e seus fenômenos, ao contrário da lógica indutiva, que tenta chegar a procedimentos específicos, tendo como objetivos parâmetros pré-estabelecidos de propriedades e performance (BOUKARI, 1997; LEE, 1997; HOLLAND, 1998; BEN, 2000; OLSON, 2000, GOLE, 2001; SUN, 2004). Compreender os fundamentos e propriedades para alcançar o desenvolvimento de novos materiais é melhor do que testar empiricamente vários materiais em busca da melhor composição.

4. Materiais e Métodos

Neste trabalho foram investigados dois tipos de materiais sob a óptica da aplicação em catálise heterogênea para a síntese de biodiesel. Composição cerâmicas a base de sílica modificadas com óxidos de metais de transição calcinados em atmosfera oxidante e compósitos CerMet a base de sílica-alumina contendo níquel com fase ativa permeado por carbono amorfo, obtidos em atmosfera redutora, foram sintetizados utilizando o Método dos Precursores Poliméricos.

4.1. Síntese dos Catalisadores de Composição Cerâmica (Sílica modificada)

Para obtenção da sílica modificada foi utilizado o Método dos Precursores Poliméricos, que consiste na obtenção das matrizes e modificadores a partir de precursores solúveis. As amostras de sílica modificada foram preparadas utilizando um quelato entre íons precursores e ácido cítrico como agente complexante. O precursor de silício foi o TetraEtoxiSilano (TEOS), enquanto os metais modificadores são obtidos através da dissolução de nitratos destes metais. O agente polimerizante utilizado foi o etileno glicol (CAVALHEIRO, 1999; MOU e LIN, 2000).

A primeira etapa consiste em dissolver o ácido cítrico em etanol, seguido da adição dos precursores de silício e dos metais, ferro (Fe), molibdênio (Mo) e vanádio (V), em uma razão de 1:2 de TEOS / ácido cítrico e uma concentração dos metais Fe, Mo e V de 2%, calculados com base na massa da matriz cerâmica. Em seguida, adiciona-se o Etileno Glicol (EG) para que ocorra a reação de esterificação. O EG é adicionado a uma razão de 4:1 com relação ao ácido.

A solução é então levada à condensação e polimerização entre 90-120°C, que posteriormente são levadas à etapa de poliesterificação a 250°C, seguida de carbonização em forno mufla a 400°C por 2 horas. A Figura 3 mostra a seqüência de reações químicas a partir do alcóxido de silício e ácido cítrico até a formação do poliéster. Durante a poliesterificação, o poliéster adquire rigidez concomitante a um aumento volumétrico por conta da liberação de gases e aumento da viscosidade da solução. A subsequente carbonização resulta em um material poroso e frágil, garantindo a fácil trituração antes da etapa final de calcinação em temperaturas de 700, 800 e 900°C por 2h em mufla com atmosfera oxidante.

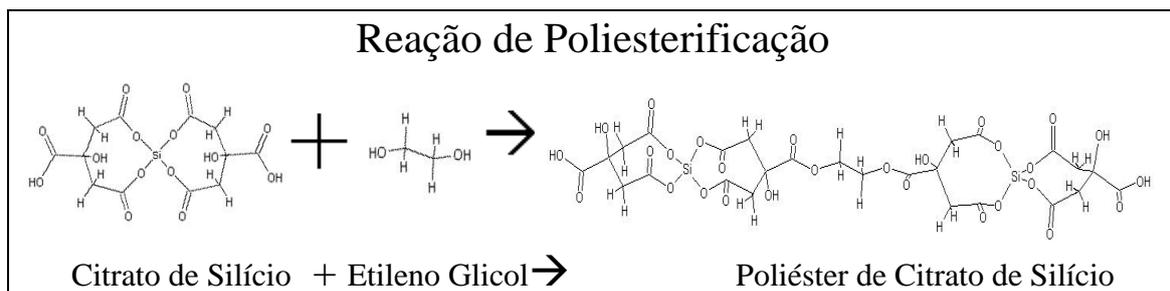
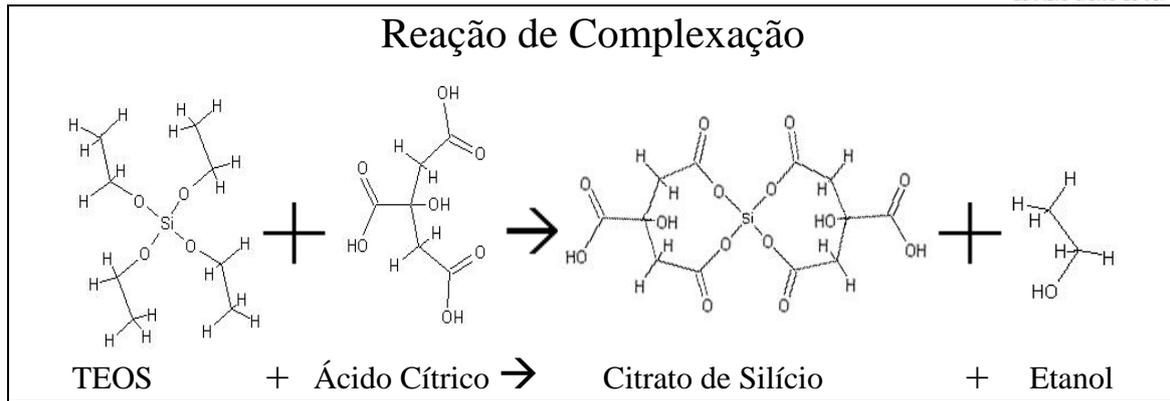


Figura 3. Reações de complexação e poliesterificação envolvidas no Método de Precursores Poliméricos para obtenção de materiais a base de Sílica.

4.2. Síntese dos Catalisadores Compósitos (Sílica-Alumina com níquel)

As primeiras etapas são idênticas às utilizadas para os materiais cerâmicos anteriores (item 4.1.), até a etapa de poliesterificação. A carbonização em forno mufla a 400°C por 2 horas se dá com o cadinho fechado para evitar a combustão da matéria orgânica, dando origem a reações de pirólise. A etapa final de calcinação também é feita com o cadinho vedado para que a atmosfera redutora fornecida pela pirólise da matéria orgânica continue a preservar a natureza redutora do material, promovendo a redução do íon níquel (II) à forma metálica e promovendo a formação de uma fase residual de carbono amorfo. As temperaturas de calcinação neste caso foram selecionadas com base em análise térmica prévia para preservar o carbono residual e garantir a integridade das partículas de níquel metálico. Nas Figuras 4 e 5, são apresentados os fluxogramas de procedimento de cada tipo de material.

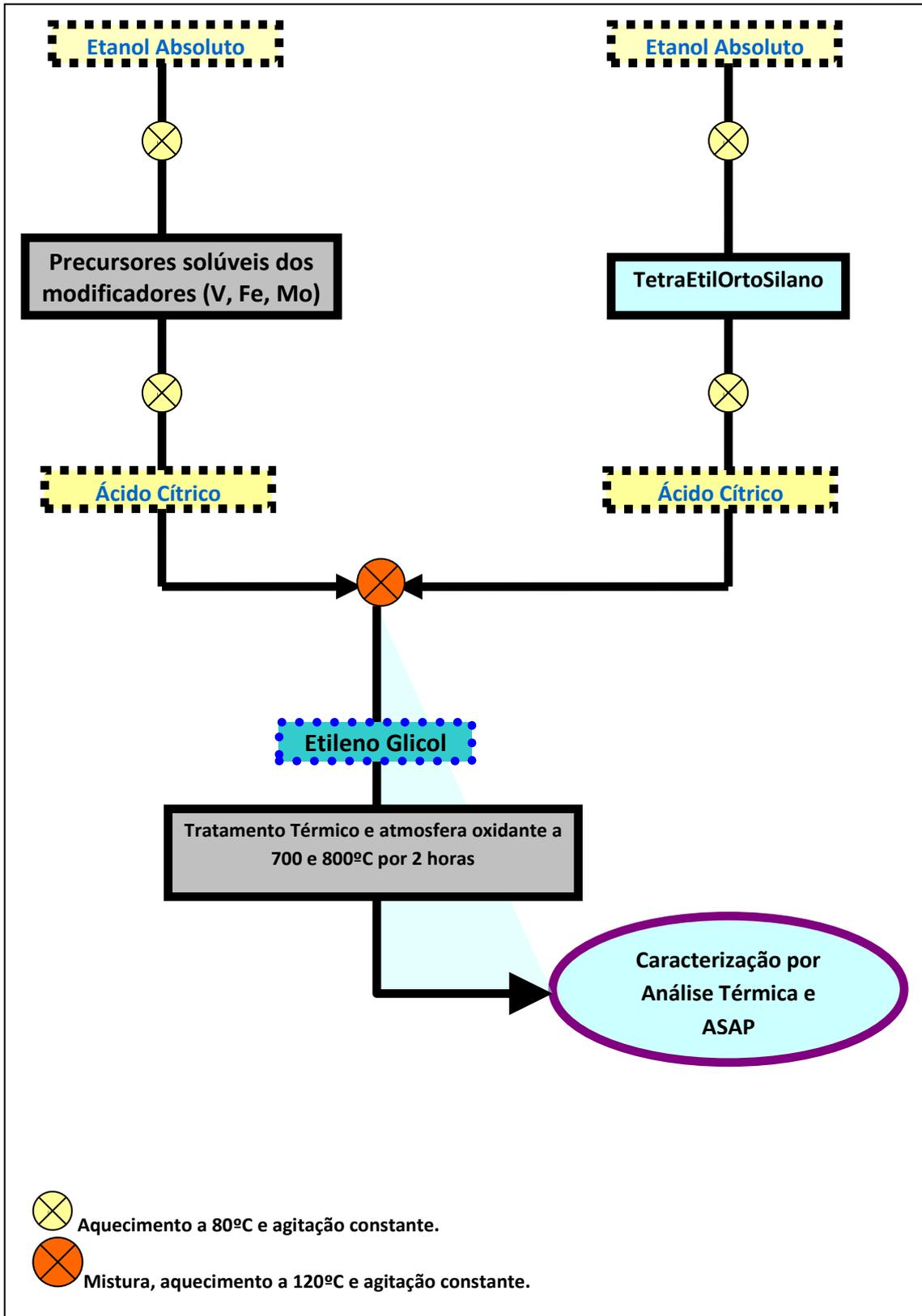


Figura 4. Fluxograma do procedimento de síntese dos catalisadores a base de sílica modificada com óxidos metálicos em atmosfera oxidante.

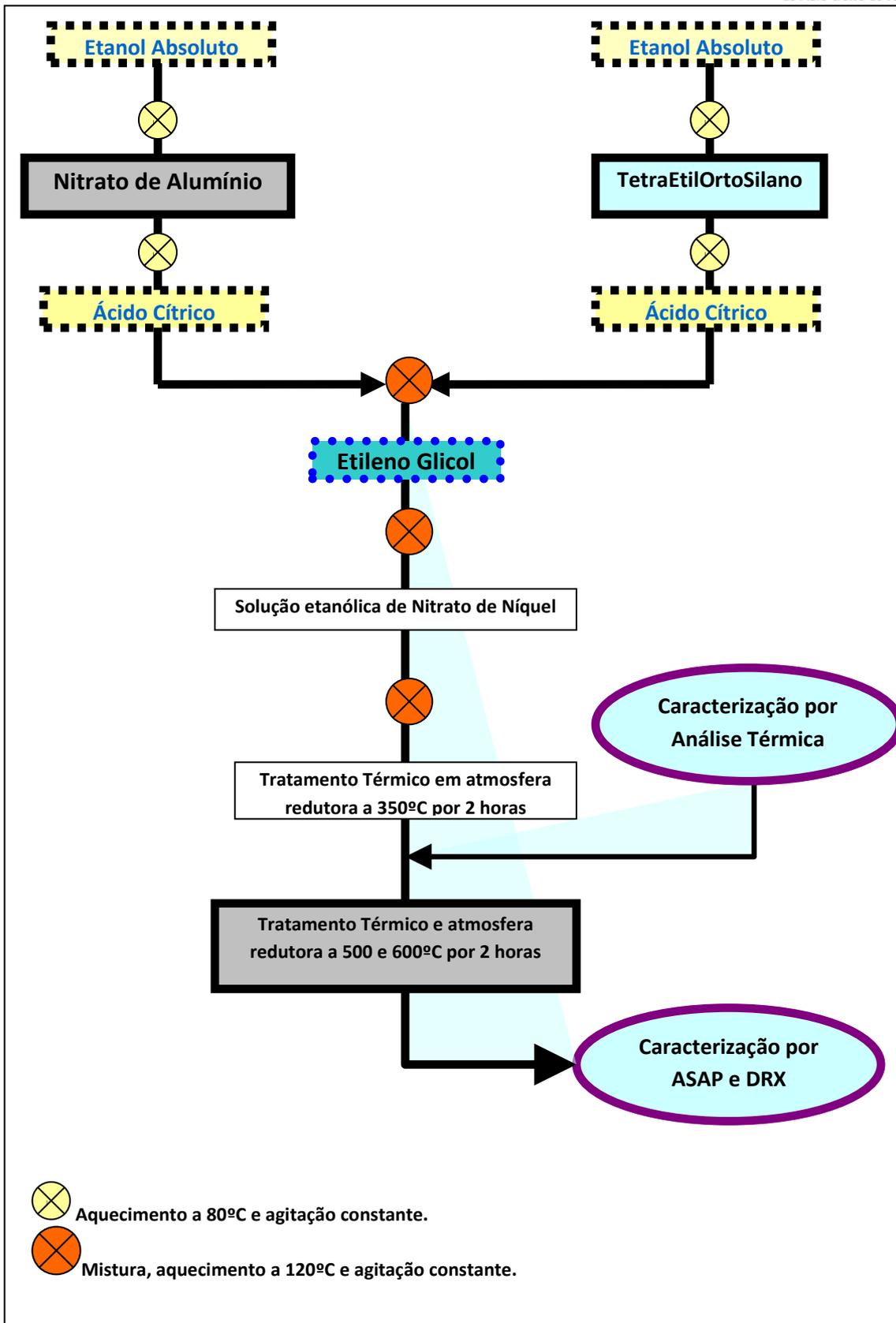


Figura 5. Fluxograma do procedimento de síntese dos catalisadores a base de sílica modificada com óxidos metálicos em atmosfera oxidante.

4.2. Técnicas de Caracterização dos Catalisadores

4.2.1 Análise Termogravimétrica (TGA)

Termogravimetria (TG) é a técnica na qual a mudança da massa de uma substância é medida em função da temperatura enquanto esta é submetida a uma programação controlada. A ordenada é apresentada usualmente em percentual de massa, proporcionando assim uma fácil comparação entre várias curvas em uma base normalizada (TURI, 1997). As curvas DTG aperfeiçoam a resolução e são mais facilmente comparadas a outras medidas. Tais curvas são também de interesse do estudo da cinética das reações, uma vez que ela apresenta a taxa efetiva da reação.

O equipamento utilizado na análise termogravimétrica é basicamente constituído por uma microbalança, um forno, termopares e um sistema de fluxo de gás. A figura 4 apresenta um desenho detalhado deste instrumento (IIT, 1997). Os detalhes específicos de cada componente dependem da aplicação requerida, mas de forma geral cada componente apresenta um forno capaz de operar em uma faixa específica, podendo ir de -170 até 2800 °C. A determinação da faixa em que o forno pode atuar é feita pelos materiais constituintes do aquecimento e dos demais componentes. A taxa de aquecimento do forno está, em geral, na faixa de 1 a 50 °C/min. Este deve ser capaz de uma programação de temperatura linear, isto é, a temperatura do forno deve ser diretamente proporcional ao tempo para várias temperaturas diferentes (IIT,1997).

A balança é um instrumento que permite medidas contínuas da massa da amostra enquanto a temperatura e/ou o tempo mudam. O termo “termobalança” é usado para definir um sistema capaz de medir a massa de uma amostra em uma faixa de temperatura. As balanças eletromagnéticas modernas sofrem pequena influência da vibração, tem alta sensibilidade, e pequena flutuação térmica. Esta classe de balanças é originária da eletrobalança de Cahn (IIT,1997). Em função das características da análise e da amostra a analisar, o material utilizado para confeccionar o cadinho pode ser de: platina, alumina, quartzo ou vidro. Os cadinhos para pó são achatados, mas para evitar inchamento ou projeções é indicado cadinhos com paredes mais altas (IIT,1997).

Neste trabalho foi utilizado um equipamento Termobalança TGA-Q50 da TA Instruments, pertencente ao Laboratório de Pesquisa 3 (LP3) do Departamento de Química da Universidade Federal de Mato Grosso do Sul (UFMS). As amostras foram analisadas em atmosferas de ar sintético com fluxo de 60 mL.min⁻¹ e razão de aquecimento de 10 ou 20 °C.min⁻¹, em cadinhos de platina (Pt) como suporte.

4.2.2. Análise de Área de Superfície e Porosimetria (ASAP)

O mecanismo de formação, a natureza da matriz e a morfologia dos poros foram investigados utilizando fundamentalmente a análise por adsorção de nitrogênio a 77 K, obtendo dados de área de superfície, curva de histerese adsorção/desorção, e distribuição de tamanhos de poros no material analisado. As isotermas de adsorção são curvas que descrevem a quantidade de gás adsorvido por um sólido em função da pressão de gás em equilíbrio sobre o adsorvente a uma temperatura constante. Embora as curvas obtidas pelo fenômeno de adsorção sejam chamadas simplesmente de isotermas de adsorção, essas curvas podem ser obtidas na desorção, evaporando a camada líquida formada na superfície e poros do sólido controladamente quando esse é submetido a uma pressão negativa (GREGG, 1982).

A isoterma de um dado adsorvato é obtida aumentando-se passo a passo a pressão do adsorvato e observando-se a redução da quantidade do adsorvato devido à adsorção por uma superfície sólida inicialmente limpa (sem gases e ou líquidos adsorvidos sobre a superfície). O processo se dá a uma temperatura constante como função da pressão de equilíbrio até o ponto onde a razão entre as várias pressões de equilíbrio e a pressão crítica de liquefação se torne próxima a 1. Para cada etapa de aumento da pressão aplicada, a pressão equilíbrio do sistema é aquela onde a pressão de gás que envolve o adsorvente não se reduz mais. Este conjunto de pontos constitui o ramo da adsorção de uma isoterma. A formação ou não de histerese para uma isoterma completa de adsorção-desorção é uma característica própria da estrutura porosa do sólido, como distribuição e tamanho de poros. Na Figura 6 observam-se os tipos de isotermas e histereses associadas à morfologia de poros dos sólidos (GREGG, 1982).

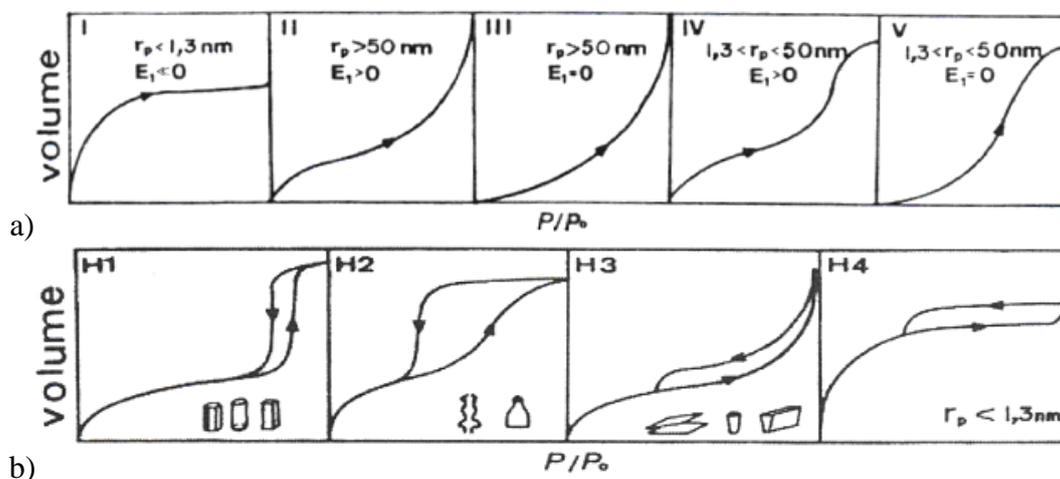


Figura 6. Tipos de Isotermas (a) e Histereses (b), segundo a IUPAC.

As isotermas completas fornecem o valor da área superficial de um sólido e também o volume total de poros. O princípio físico utilizado na determinação do volume de poros de um sólido se baseia no volume acumulado de gás adsorvido (convertido através de leis físicas em volume de gás liquefeito nos poros do sólido) até o ponto onde a pressão relativa está muito próxima de um. A análise da porosidade (volume total de poros e distribuição do tamanho de poros) é mais bem obtida utilizando-se o ramo de desorção de um sólido, visto que no início da desorção todos os poros estão preenchidos do líquido formado pela liquefação do gás adsorvido, e assim o volume total de poros é conhecido após seu esvaziamento na desorção (GREGG, 1982).

A distribuição de tamanho de poros é obtida pela derivação da curva de volume total de líquido acumulado durante a obtenção do ramo completo da isoterma de adsorção física como função do raio de poro (GREGG, 1982). Foi utilizado um equipamento da Micromeritics modelo ASAP2010, pertencente ao Laboratório de Eletroquímica e Cerâmica (LIEC) do Instituto de Química de Araraquara da Universidade Estadual Paulista (IQ-UNESP).

4.2.3. Espectroscopia na Região do Infravermelho (FTIR)

A espectroscopia no infravermelho é o estudo da interação da energia eletromagnética com a matéria, onde a fonte de emissão está na faixa do espectro eletromagnético composto de número de onda de 400 a 4000 cm^{-1} . É utilizada para identificar compostos, investigar composições de amostras com base em grupos funcionais das moléculas e dos módulos vibracionais (BARBOSA, 2007). A energia fornecida pelo sistema não é suficiente para ocasionar uma excitação dos elétrons, mas sim para prover vibrações atômicas e de ligações covalentes (SKOOG et al., 2009).

A absorção na região do infravermelho médio por transformada de Fourier (FTIR – *Fourier Transform by Infrared Spectroscopy*) consiste em uma técnica muito utilizada na caracterização de materiais, sejam sólidos, líquidos, pós ou géis (SMITH, 1999). É um dos métodos de caracterização mais usados tanto na caracterização dos materiais como na análise do biodiesel, a qual permite determinar os modos vibracionais da composição química do biocombustível (MONTEIRO et al., 2008). As vantagens desta técnica sobre outros métodos incluem a rapidez, melhor relação sinal-ruído, alta resolução, não destrutível, além de apresentar boa reprodutividade (SILVA, 2012; *apud* SMITH, 1999).

Para materiais opacos, é necessário utilizar acessórios de detecção por refletância total atenuada (ATR) ou fotoacústica (SKOOG, *et. al*, 2009). A obtenção dos espectros foi executada submetendo o material a incidência da radiação infravermelha, direcionada ao detector resfriado com o auxílio de Nitrogênio líquido. Foi realizado um total de 124 scans a uma resolução de $0,5 \text{ cm}^{-1}$ na velocidade de $0,6329 \text{ cm/s}$.

4.2.4 Difratometria de Raios-X (DRX)

A Difratometria de raios-X (DRX) é uma técnica não destrutiva, muito útil, eficiente e amplamente explorada na elucidação estrutural de vários materiais cristalinos. A difração ocorre principalmente pelas interações entre as fases de duas ou mais ondas, onde a diferenças nos passos dessas ondas, produzem mudanças na amplitude das mesmas, levando a uma diferença na fase em uma interferência construtiva, assim, um raio difratado pode ser definido como um raio composto de uma variedade de raios espalhados que reforçam um ao outro (RIETVELD, 1969).

Os cristais apresentam um arranjo atômico conhecido como cela unitária, repetitivo ao longo da amostra, de forma que radiação interage com essa amostra causando o fenômeno de espalhamento elástico (sem perda de energia) ou difração, de forma que a medida dos ângulos destes raios difratados pode ser utilizada para elucidar a distância e os ângulos das ligações dos átomos nos cristais, permitindo a identificação de fases cristalinas e tamanhos de cristalitos, e, assim sua estrutura (YOUNG, 1989).

Para analisar os cristais são utilizados feixes de raios-x, com comprimentos de onda bem definidos, e, da ordem dos espaçamentos interatômico, onde os átomos na amostra funcionam como obstáculos para a radiação (PAIVA-SANTOS, 1990; NAHIME, 2007; RODRIGUES, 2009).

5. Resultados e Discussão

As amostras obtidas após calcinação com diferentes metais modificadores na forma de óxido apresentaram variação de coloração típica dos metais de transição, a saber. Utilizando somente sílica como matriz cerâmica, a modificação com ferro e vanádio alterou a coloração branca característica da sílica para um tom amarelado, enquanto o molibdênio atribui um tom esverdeado escuro. Colocado estes materiais em solução alcoólica, o meio alcoólico adquiriu coloração típica de alguns complexos metálica, como azulada para o vanádio e avermelhado para o ferro, não havendo mudança de cor no caso da sílica modificada com molibdênio. Considerando a temperatura de calcinação de 700, 800 e 900°C em atmosfera oxidante durante 2 horas, a cristalização do material reduz a lixiviação do material em solução e reduz a alteração de cor no meio.

Por outro lado, os materiais calcinados a 700°C apresentaram área superficial muito baixa e nenhuma porosidade e esta já pequena reatividade superficial é perdida quando a temperatura é elevada para 800 e 900°C. Outro aspecto relevante na análise destes materiais é a suscetibilidade a aglomeração de partículas e a absorção de água. Uma análise de perda de massa frente a um processo de secagem em estufa a 250°C por 24 horas mostrou perda de massa entre 5 a 10%. Este caráter hidrofílico destes materiais não é requerido para aplicação em catálise para síntese de biodiesel através de reações de transesterificação devido à inativação dos sítios de adsorção. Isso é agravado sobremaneira quando a porosidade e a área superficial também é reduzida ou inexistente.

A adequação da matriz cerâmica e a inserção de fases hidrofóbicas, como partículas metálicas ou fase de carbono amorfo podem auxiliar na manutenção de uma superfície anidra, mas por outro lado, a composição da matriz deve permitir a adsorção de compostos polares, pois os sítios ativos do material devem atuar como eletrófilos, enfraquecendo a ligação éster no triacilglicerol.

As amostras de sílica preparadas com diferentes teores de alumina e contendo 10% de níquel na composição foram obtidas em atmosfera redutora durante a queima da resina poliéster. A amostra com composição contendo 20mol% de alumina foi investigada por análise térmica para escolha das temperaturas de tratamento térmico a serem executadas para obtenção dos materiais.

A alumina foi escolhida pelo seu enorme uso em catalisadores aplicados em processos de catálise heterogênea em temperaturas mais altas que a utilizada em catálise homogênea. Além disso, investigar o comportamento morfológico da matriz híbrida também pode trazer informações importantes, pois a alumina pura apresenta área superficial intrinsecamente menor do que a sílica pura, mas a mistura de ambas as cerâmicas pode gerar uma matriz com propriedades distintas, considerando a proteção de carbono amorfo no compósito.

Na Figura 7, é apresentada a curva TG do precursor carbonizado a 400°C por 4 horas. As maiores perdas de massa ocorrem entre 100 e 300°C, com perda de massa de 47,22% e de 300 a 400°C a segunda perda de massa de 33,10%. Acima de 450°C, ocorre a terceira perda de massa com perda de 13,26%, resultando em um resíduo completamente calcinado após 700°C em atmosfera oxidante.

As curvas DTG permitem verificar a temperatura de máxima perde em cada um dos 3 estágios de decomposição. As duas primeiras decomposições são associadas a perda de água e gás carbônico, frutos da combustão da matéria orgânica residual, formando uma fase de carbono amorfo permeando a matriz de sílica alumina. A terceira perda de massa é associada ao carbono, reduzindo os íons níquel à fase metálica.

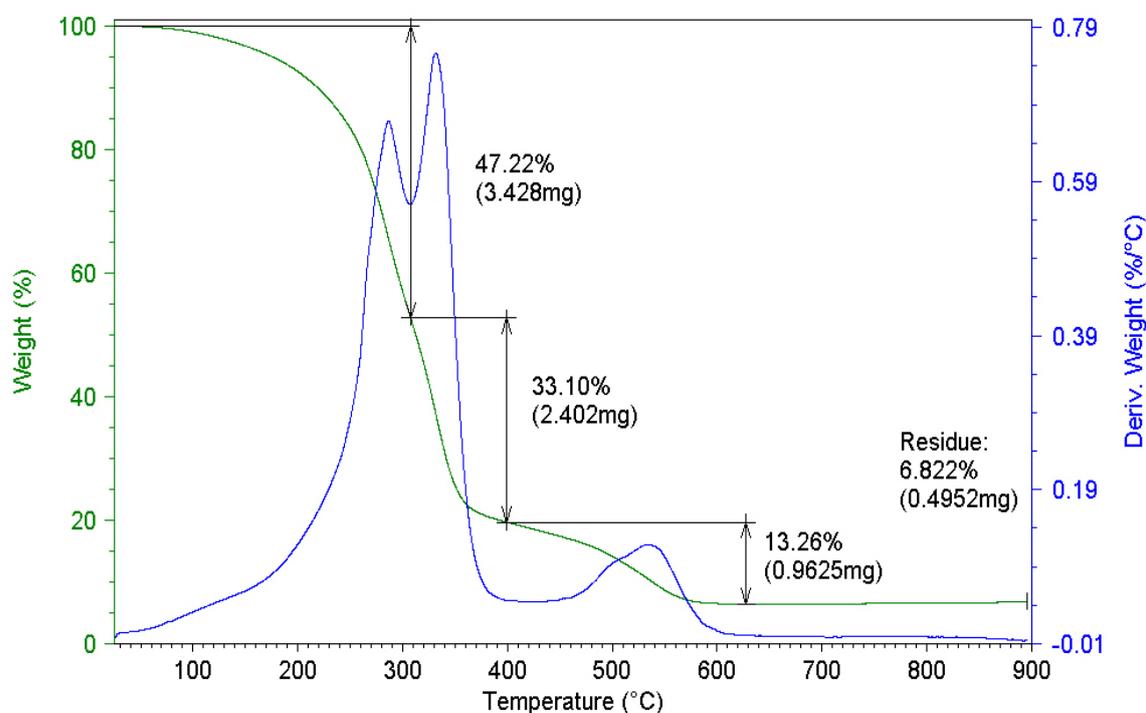


Figura 7: Análise Térmica (TG/DTG) do precursor da matriz $\text{Si}_{0,8}\text{Al}_{0,2}\text{O}_2$ com 10% de níquel carbonizado a 400° C por 2 horas em atmosfera redutora.

A decomposição inicial se dá basicamente pela quebra da molécula do etileno glicol, como primeiro passo na decomposição do poliéster e não tem influência significativa na formação da morfologia do material. Em atmosfera redutora, os primeiros produtos da quebra inicial do polímero acabam por gerar frações pesadas de produtos orgânicos, que se oxidam posteriormente e se estabilizam na interface do material, gerando a fase de carbono amorfo.

Para manter a fase de carbono amorfo no material, as temperaturas de tratamento devem ser entre 500 e 600°C, pois a atmosfera redutora impedirá que a terceira perda de massa se processe, pois é associada à combustão do carbono mediante oferta de oxigênio. A Figura 8 apresenta o espectro de infravermelho dos materiais obtidos a 500°C e 600°C. Observam-se cinco bandas entre 470 e 660 cm^{-1} , correspondente ao acoplamento das ligações O-Si-O-Al-O da fase cristalina. Em 1400 cm^{-1} e 3700-2500 cm^{-1} ocorrem as bandas correspondente aos grupos C-OH, enquanto que em torno de 1040 cm^{-1} há contribuições das ligações C-O-C. Em 2970 e 2890 cm^{-1} ocorrem as bandas referentes às ligações C-H e em 1520 cm^{-1} à ligação C=C, associadas ao carbono amorfo presente no material e resíduos de saturação hidrogenadas.

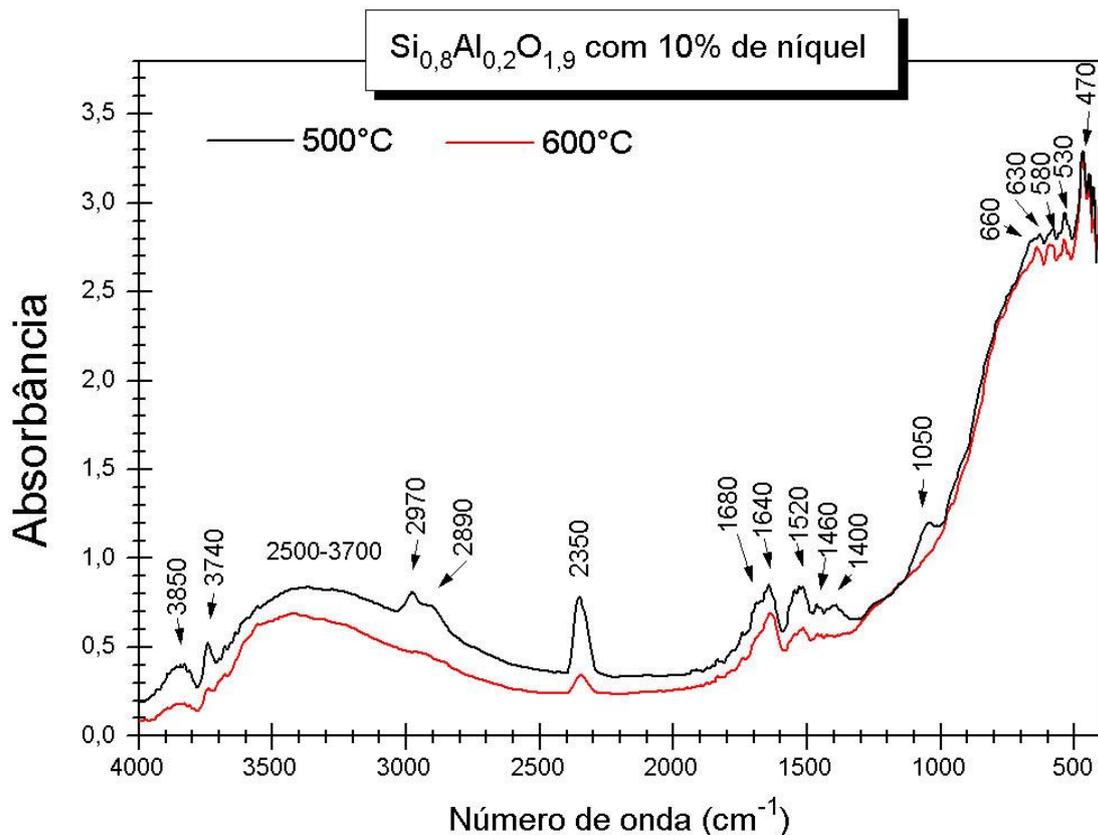


Figura 8: Análise Térmica (TG/DTG) do precursor da matriz $\text{Si}_{0,8}\text{Al}_{0,2}\text{O}_2$ com 10% de níquel carbonizado a 400° C por 2 horas em atmosfera redutora.

Estes resultados demonstram que a obtenção do material nestas condições propicia a presença de carbono amorfo e boa homogeneidade da estrutura cerâmica, com a existência de ligações cruzadas dos átomos de oxigênio com silício e alumínio. Mas, para a investigação da influência da composição da matriz do compósito, foram preparadas 3 composições, todas contendo 10% de níquel em massa, a saber: matriz de sílica pura Ni-SiO₂, matriz de sílica-alumina com 20mol% de alumina Ni-Si_{0,8}Al_{0,2}O₂ e matriz de sílica-alumina com 30mol% de alumina Ni-Si_{0,7}Al_{0,3}O₂.

As conseqüências das alterações na formação de poros foram então avaliadas para estas três amostras, calcinadas a 500°C e 600°C, com base na Análise Térmica. Na Figura 9 estão representadas as isotermas de adsorção/desorção de N₂, comparando as composições das matrizes para a temperatura de tratamento térmico de 500°C. Os tipos de isoterma, segundo classificação IUPAC, se assemelham ao tipo II e os tipos de histerese das curvas de adsorção/desorção, é do tipo H2, característico de mesoporos.

Com base nestas observações de tipos de isoterma e histerese, comparando a Figura 6 (IUPAC), observa-se que a matriz é mesoporosa e com energia de adsorção positiva ($E_1 > 0$), com geometria de poros tipo garrafa ou com variações de diâmetros, característica de material obtido por rota química com evolução de gases de combustão durante o tratamento térmico. A energia de adsorção de N₂ sendo positiva é um indicativo desfavorável para catálise de biodiesel, que possuem um grupo orgânico éster polar OC-O-C a ser adsorvido pelo material para substituição de cadeia alcoólica.

Ao interpretarmos o volume adsorvido na região do microporo como conseqüência da presença de carbono amorfo, que apresenta predominância de microporos como morfologia característica deste tipo de fase, o volume de microporos também pode ser atribuído ao volume adsorvido pelas interconexões de poros. Dependendo do processo de síntese e tratamento térmico, as interconexões podem permanecer fechadas devido ao acúmulo de carbono amorfo, mas o patamar de adsorção em baixas pressões relativas, associado aos microporos é indicativo de que não há entupimento significativo de interconexões de poros devido ao resíduo de carbono.

Todas as amostras apresentam adsorção em baixas pressões relativas, um indicativo que a quantidade residual de carbono não é alterada significativamente pela composição da matriz cerâmica. Entretanto, observa-se queda de adsorção para a matriz com alto teor de alumina (Si_{0,7}Al_{0,3}O₂), indicando que o excesso de alumina promove a coalescência de poros e imina as interconexões, afetando a área superficial do material.

Ao contrário, para a composição $\text{Si}_{0,8}\text{Al}_{0,2}\text{O}_2$, há um ganho de volume adsorvido, indicando que esta matriz possui melhor características mesoporosas, com as interconexões de poros desbloqueadas. Um material aplicado à catálise heterogênea deve ter seus poros interconectados para facilitar o transporte de reagentes e produtos durante a reação.

Ao observarmos o volume adsorvido em médias pressões relativas, observa-se que este comportamento a baixas pressões relativas se mantém, indicando que a melhor composição é a que contém 20mol% de alumina. Nesta região intermediária, a adsorção é associada aos mesoporos e a composição contendo 20mol% de alumina apresenta substancial aumento de volume de mesoporos, principalmente na desorção.

Em altas pressões relativas, a adsorção é associada aos macroporos e contatos entre partículas. Observa-se que a matriz de sílica pura apresenta mesmo patamar de volume de macroporos que a matriz contendo 30mol% de alumina. A matriz contendo 20mol% segue com melhores características também nesta região de adsorção-desorção.

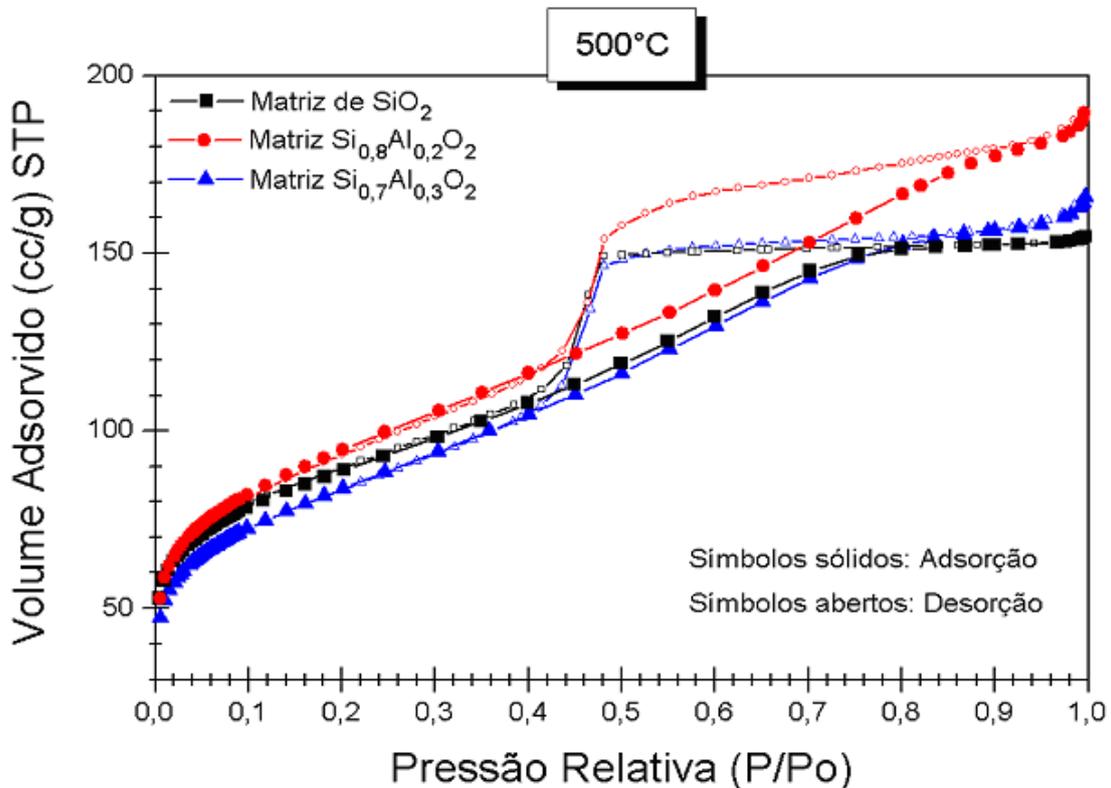


Figura 9: Isotermas de adsorção-desorção mostrando a influência da composição das matrizes com 10% de níquel no perfil das isotermas de adsorção para os compósitos obtidos 500°C por 4 horas.

Na Figura 10, observam-se as curvas de distribuição de diâmetro médio de poros para o intervalo de mesoporos (2 a 50 nm) para estas mesmas amostras. Para todos os compósitos, o volume de poros se concentra entre 3 e 4 nm, não havendo outros grupos de tamanhos de poros no material. A presença de poros em regiões de maior diâmetro é consequência da abertura excessiva da estrutura da matriz quando o polímero é decomposto para eliminação de matéria orgânica, acabando por produzir uma fragmentação do material e a perda de porosidade.

Em destaque na Figura 10, há uma ampliação da região de adsorção. Observa-se que o pico de adsorção se dá em torno de 3,7 nm para a sílica e se desloca ligeiramente para diâmetro menor, em torno de 3,5 nm, quando a matriz é acrescida de 30mol% de alumina. A composição com 20mol% de alumina apresenta um perfil intermediário, demonstrando o efeito da alumina como leve redutor do diâmetro de poro no material para esta temperatura de 500°C.

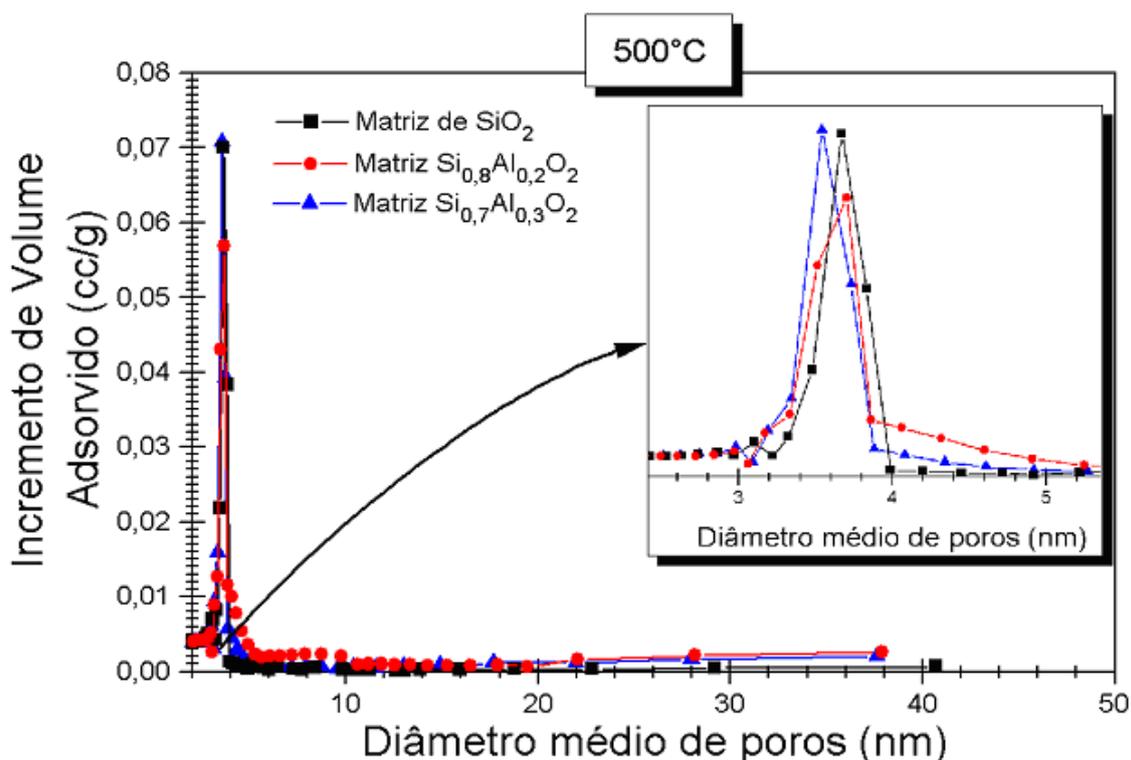


Figura 10. Distribuição de diâmetro médio de poros nas matrizes dos compósitos de sílica-alumina com 10% de níquel obtidos 500°C por 4 horas. Em realce, a região de mesoporos predominante em torno 3,5 nm.

Na Figura 11 estão representadas as isotermas de adsorção/desorção de N_2 , comparando as composições das matrizes para a temperatura de tratamento térmico em temperatura mais ($600^\circ C$). Os tipos de isoterma e histerese continuam semelhantes aos ocorridos para a temperatura de $500^\circ C$.

Entretanto, a matriz de sílica pura perde quase completamente sua porosidade, apresentando uma histerese pouco significativa e patamar de adsorção a altas pressões relativas bem abaixo do verificado para as matrizes contendo alumina, com exceção do limite de pressão relativa 1, associado à liquefação do N_2 .

Como o patamar em pressões relativas continua o mesmo das amostras anteriores ($500^\circ C$), provavelmente a matriz se fragmentou com o aumento da temperatura, mantendo intactas grande parte das paredes das interconexões e sua integridade física.

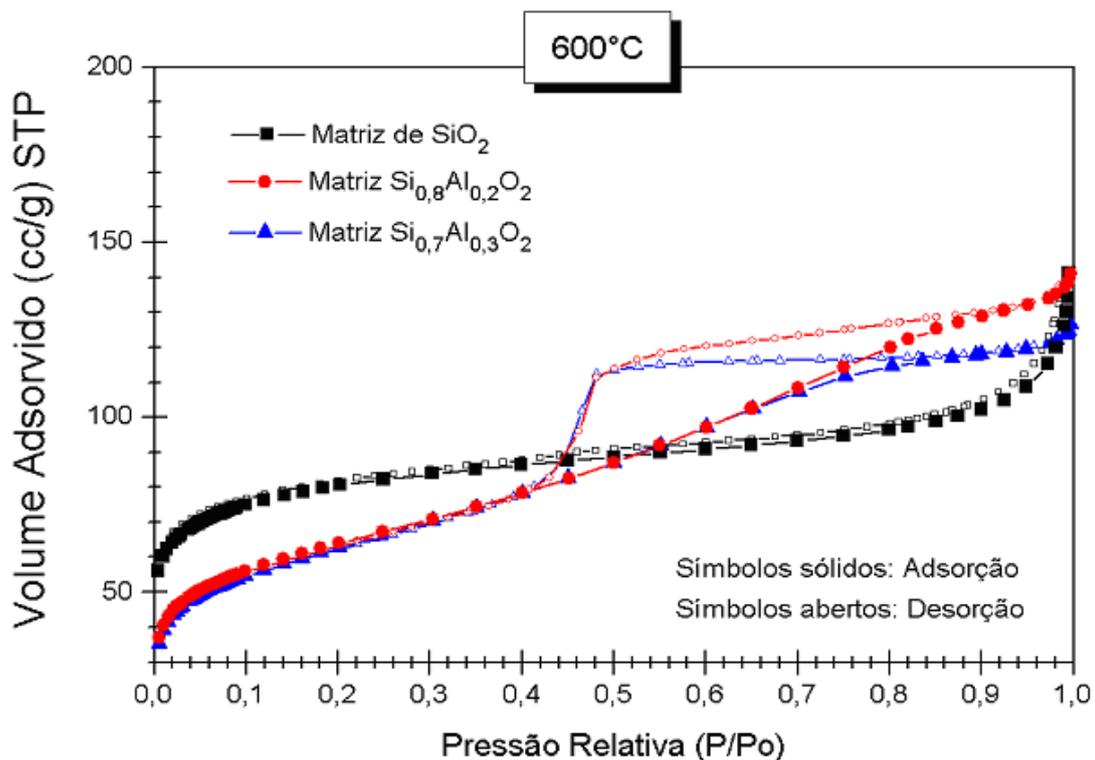


Figura 11: Isotermas de adsorção-desorção de N_2 mostrando a influência da composição das matrizes com 10% de níquel no perfil das isotermas para as amostras obtidas a $600^\circ C$ por 4 horas.

Na Figura 12, observam-se as curvas de distribuição de diâmetro médio de poros para o intervalo de mesoporos (2 a 50 nm) para estas mesmas amostras obtidas a 600°C. Para os compósitos contendo alumina, o volume de poros continua a apresentar predominância no intervalo de diâmetro entre 3 e 4 nm, mas já apresentando uma tendência e apresentar outros grupos de tamanhos de poros no material, já que se observa-se os pontos finais para maiores diâmetros com volume de adsorção ligeiramente maiores, principalmente acima de 20 nm.

Entretanto, como era esperado pela observação de histerese insignificante na isoterma de adsorção-desorção da amostra de sílica pura, esta amostra não apresentou praticamente mesoporos, corroborando as suspeitas de fragmentação da estrutura do material.

Em destaque na Figura 12, há uma ampliação da região de adsorção. Observa-se o mesmo efeito ocorrido para as amostras tratadas a 500°C, onde o pico de adsorção se desloca para diâmetros menores com o aumento da quantidade de alumina na matriz. Amostra, situando-se em 3,5 nm para a matriz com 30mol% de alumina.

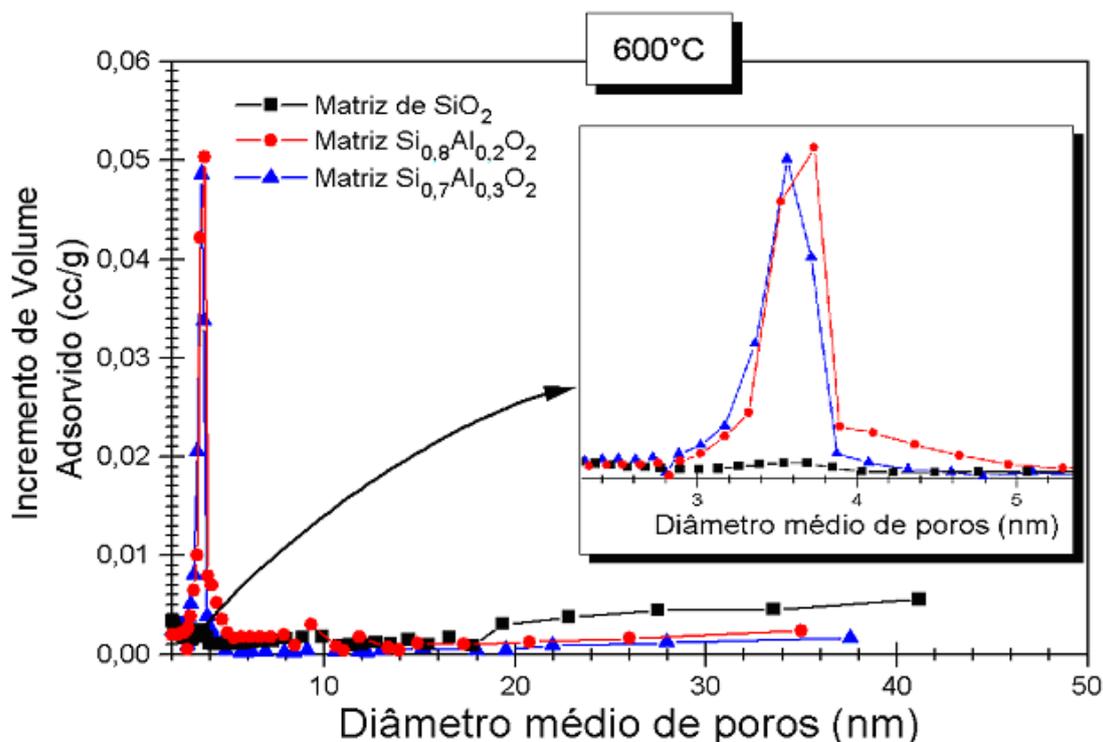


Figura 12. Distribuição de diâmetro médio de poros nas matrizes dos compósitos de sílica-alumina com 10% de níquel obtidos 600°C por 4 horas. Em realce, a região de mesoporos em torno 3,5 nm.

A composição com 20mol% de alumina apresenta um perfil semelhante ao verificado para esta mesma composição tratada a 500°C, demonstrando o efeito da alumina como leve redutor do diâmetro de poro no material continua ativo mesmo para a temperatura mais alta de tratamento, demonstrando que o uso de alumina como estabilizar de morfologia para altas temperaturas está atuante nesta matriz compósito. É provável que a ausência da alumina na matriz de sílica pura seja a responsável pela desagregação da matriz e sua perda quase completa de porosidade.

Uma análise global quantitativa destes materiais pode ser visualizada na Figura 13, referente aos valores de diâmetro médio e área de poros e na Figura 14, referente aos valores de área de microporos e de superfície externa. Para ambas as temperaturas a matriz contendo 20mol% de alumina tende a exibir valores máximos de área de poro e de diâmetro de poro, apesar da amostra contendo 30mol% de alumina tratada a 500°C apresentar maior valor de área de poro entre todas as amostras, o que se deve a um ligeiro aumento de volume de mesoporos associado à redução de seu diâmetro.

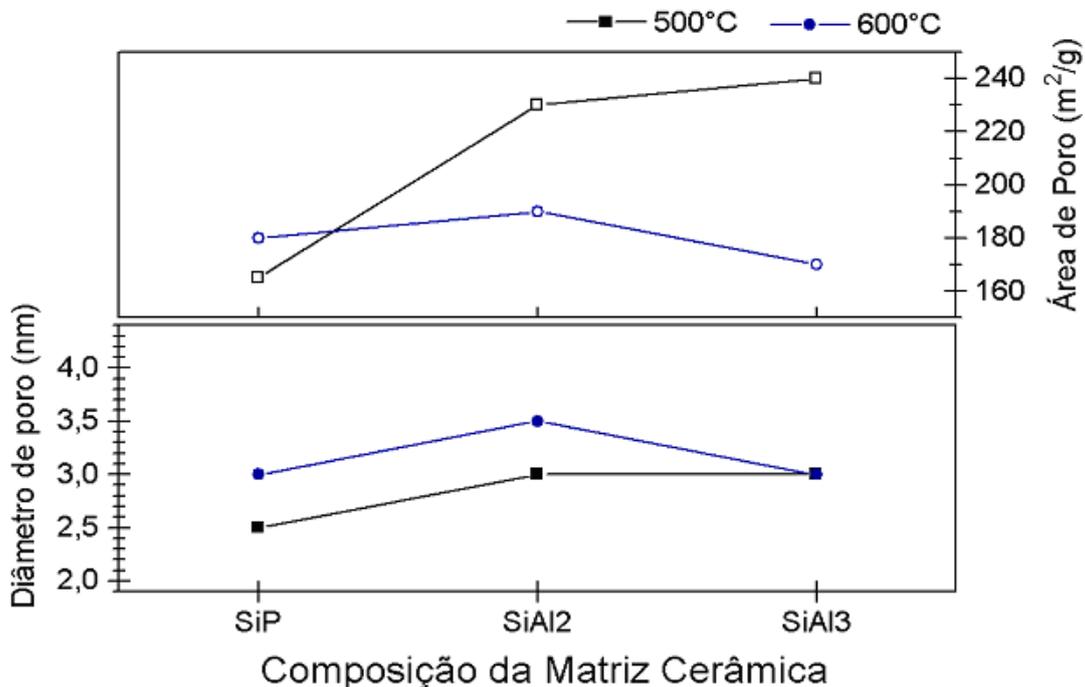


Figura 13. Influência da composição dos compósitos de sílica-alumina com 10% de níquel obtidos a 500 e 600°C por 4 horas no diâmetro e área de poros.

Na Figura 14, pode-se observar a relação entre a área externa e de microporos. Enquanto a área externa é associada a superfície das partículas, a área de microporo é associado a área das paredes internas das interconexões de poros, como já discutido. Do mesmo modo que foi verificado para os valores de área de poro e de diâmetro de poro na Figura 13, estes parâmetros morfológicos também apresentam tendência de máximo para a matriz contendo 20mol% de alumina, em ambas as temperaturas de tratamento.

Entretanto, a temperatura mais baixa de 500°C apresenta melhores características para qualquer composição, se comparados à temperatura mais alta de 600°C, o que está associado a um adensamento de matéria como função da maior difusividade a 600°C.

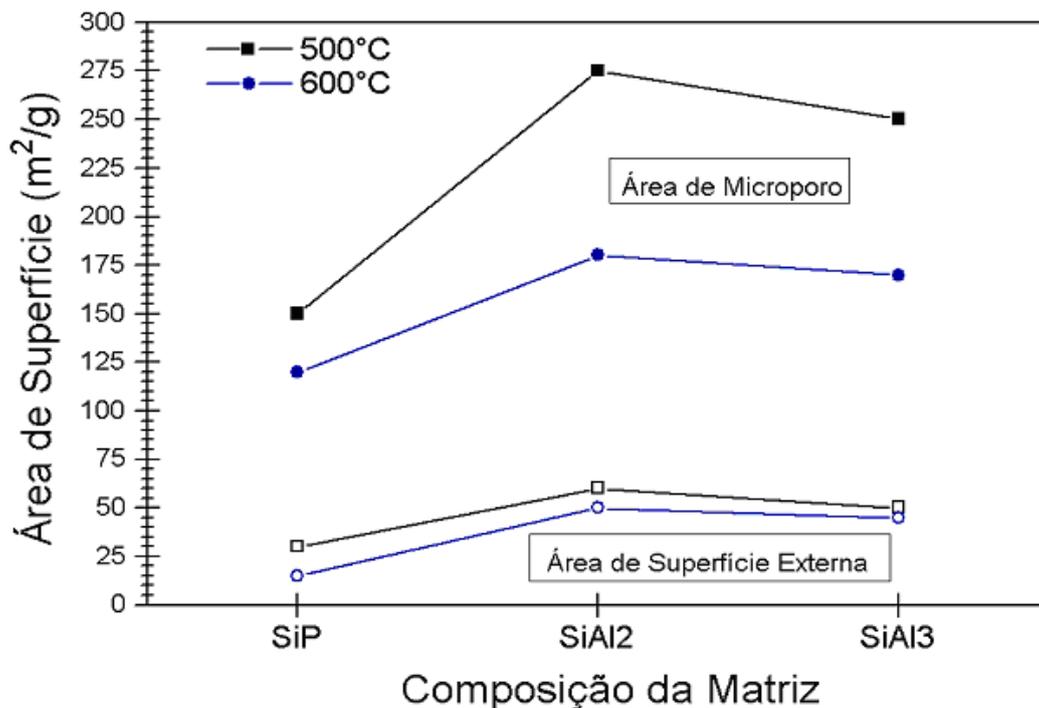


Figura 14. Influência da composição dos compósitos de sílica-alumina com 10 % de níquel obtidos a 500 e 600°C por 4 horas na área superficial externa e de microporos.

Na Figura 15 estão representadas as isotermas de adsorção/desorção de N₂, comparando as temperaturas de tratamento para a composição Si_{0,8}Al_{0,2}O₂ com 10 % de níquel. Os tipos de isoterma e histerese continuam semelhantes aos ocorridos anteriormente.

Entretanto, a temperatura de 400°C representa um material contendo grande quantidade de carbono amorfo que é eliminado no tratamento em temperaturas mais altas. Com isso, a matriz apresenta baixíssima porosidade, incluindo na região de baixas pressões relativas, devido à presença da fase de carbono presente nas interconexões de poros e grande parte dos mesoporos.

A temperatura de 500°C se mostra altamente vantajosa, pois é suficiente para eliminação de grande quantidade de carbono amorfo, sem n entanto provocar substancial adensamento de matéria e perda de porosidade. Para a temperatura de 600°C, ocorre perda de área de interconexões e área externa e um maior aumento de temperatura somente causa perda de área externa, já que as interconexões parecem ser preservadas a certo nível pela presença da alumina na matriz.

A redução de volume adsorvido em pressões relativas próximas a 1 indica que o aumento de temperatura provoca a sinterização, pois se reduz a liquefação na superfície das partículas.

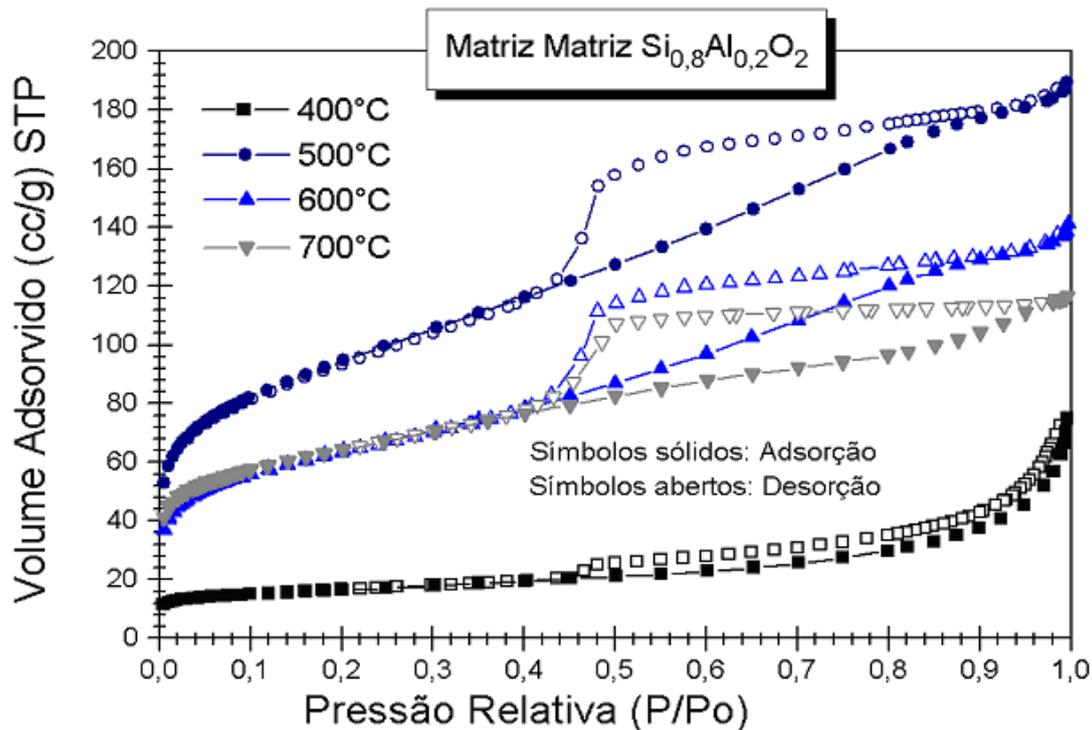


Figura 15: Isothermas de adsorção-desorção mostrando a influência da temperatura de tratamento térmico da matriz $\text{Si}_{0,8}\text{Al}_{0,2}\text{O}_2$ no perfil das isothermas de adsorção de N_2 para os compósitos sílica-alumina contendo níquel obtidos de 400°C a 700°C por 4 horas.

Na Figura 16, observam-se as curvas de distribuição de diâmetro médio de poros para o intervalo de mesoporos (2 a 50 nm) para estas mesmas amostras da matriz $\text{Si}_{0,8}\text{Al}_{0,2}\text{O}_2$ obtidas de 400°C a 700°C. Em destaque nesta figura, há uma ampliação da região de adsorção.

Dois fatos são significativos nestas curvas: o primeiro é a predominância de tamanho que ocorre deslocada para um intervalo maior de diâmetro entre 3 e 5 nm devido à abertura de poros para alta temperatura (700°C). O segundo é o fato de que o volume de mesoporos para a temperatura de 400°C, se apresenta reduzida devido à baixa contribuição reduzida de poros menores, deformando o pico da amostra obtida a 400°C para a direita e demonstrando que o carbono residual ocupa somente os mesoporos menores além das interconexões o que, também corrobora o baixo volume adsorvido na região de média pressão relativa observada na isoterma desta amostra.

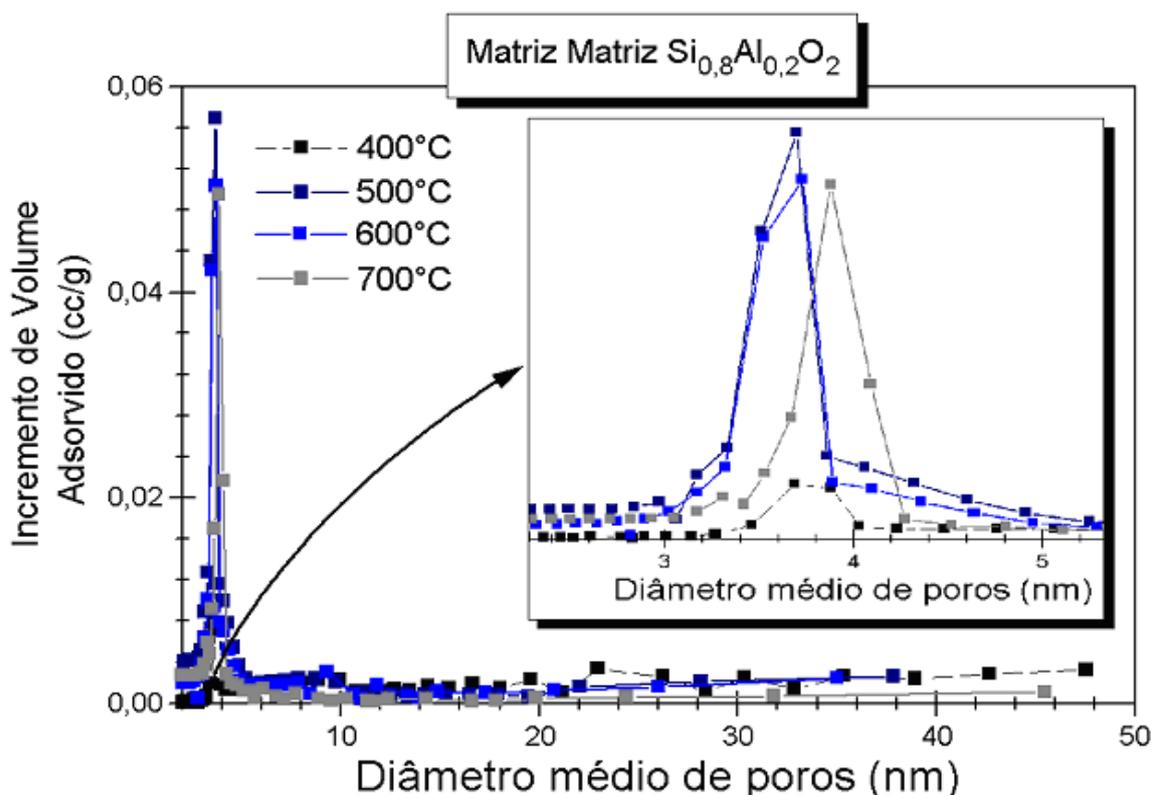


Figura 16: Distribuição de diâmetro médio de poros da matriz $\text{Si}_{0,8}\text{Al}_{0,2}\text{O}_2$ com níquel obtidos de 400°C a 700°C por 4 horas. Em realce, a região de mesoporos em torno 3,5 nm.

O mecanismo proposto se baseia na decomposição da fase carbono, abrindo poros na região de mesoporos entre 3 e 4 nm, à medida que a temperatura se eleva. Com a saída da fase carbono (entre 500°C e 600°C), os poros e as interconexões se desobstruem e o subsequente aumento de temperatura para 700°C dá início a coalescência de poros, rompendo as interconexões e unindo poros vicinais menores para compor poros maiores de mesmo volume, deslocando o pico por inteiro.

Uma análise global quantitativa destes materiais pode ser visualizada na Figura 19, referente aos valores de diâmetro médio e área de poros e na Figura 20, referente aos valores de área de microporos, superfície externa e área superficial total. O valor máximo de área de poro se dá para a amostra obtida a 500°C, enquanto que o diâmetro máximo de poro se dá para a amostra obtida a 600°C.

Isso leva a conclusão que está ocorrendo rearranjo na região de macroporos neste intervalo de temperatura, de 500°C para 600°C, pois o produto da área de poro pelo diâmetro de poro deve ser proporcional ao volume de mesoporos se a matriz for exclusivamente mesoporosa, mas os volumes de mesoporos apresentados nas curvas de distribuição de tamanhos da Figura 18 não mostram esta variação.

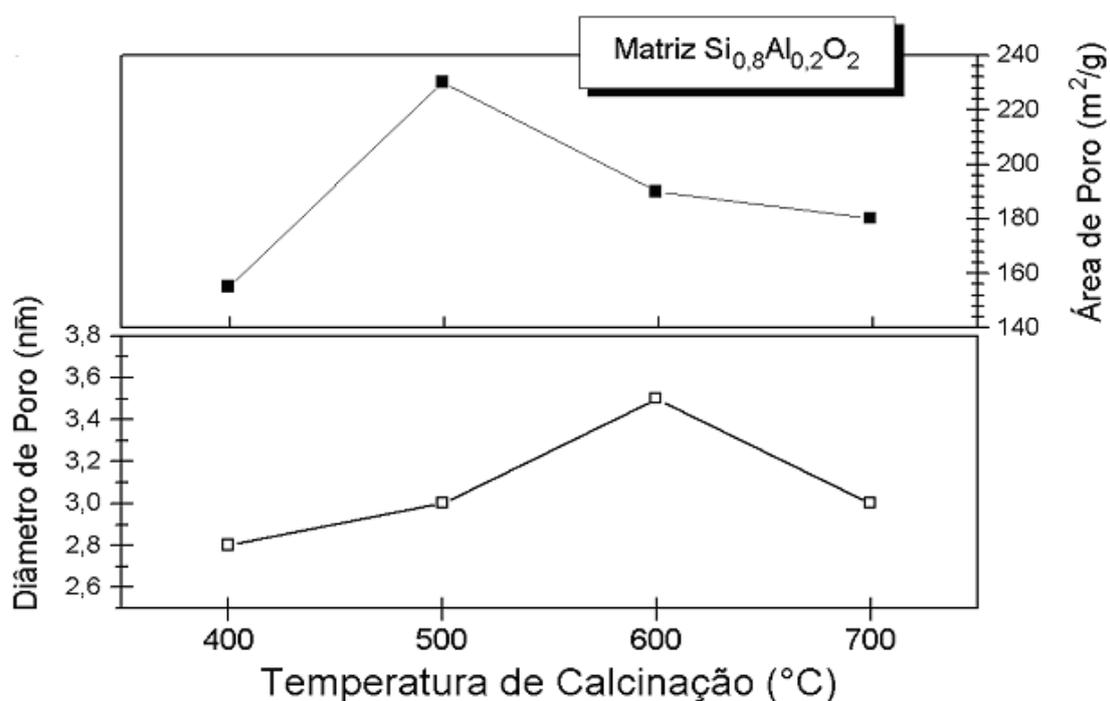


Figura 17. Influência da temperatura de tratamento térmico no diâmetro e área de poro da matriz $\text{Si}_{0,8}\text{Al}_{0,2}\text{O}_2$ com 10% de níquel obtidos de 400°C a 700°C por 4 horas.

Baseado nos resultados verificados até agora, conclui-se que o processo de abertura de poros se inicia na região de macroporos a 600°C e se estende a região de mesoporos a 700°C, promovendo o consumo da fase de carbono e dando início a sinterização da matriz compósita. Observando a Figura 18, referente a relação entre a área externa e de microporos e a contribuição para a área superficial total pode-se ter uma idéia do mecanismo de rearranjo morfológico no material.

A 400°C a matriz está embebida em fase carbono, o que aglomera as partículas e entope as interconexões (microporos), culminando com uma matriz sem área superficial significativa. A 500°C, com a eliminação de grande quantidade de fase carbono, as partículas unidas pela fase carbono se desagregam e aumentam a área externa significativamente, ao mesmo tempo em que alguma quantidade de fase carbono deixa as interconexões de poros, aumentando também a área de microporos, apesar de ser um aumento menos significativo. Observe que a área superficial total descreve o mesmo perfil da área superficial externa.

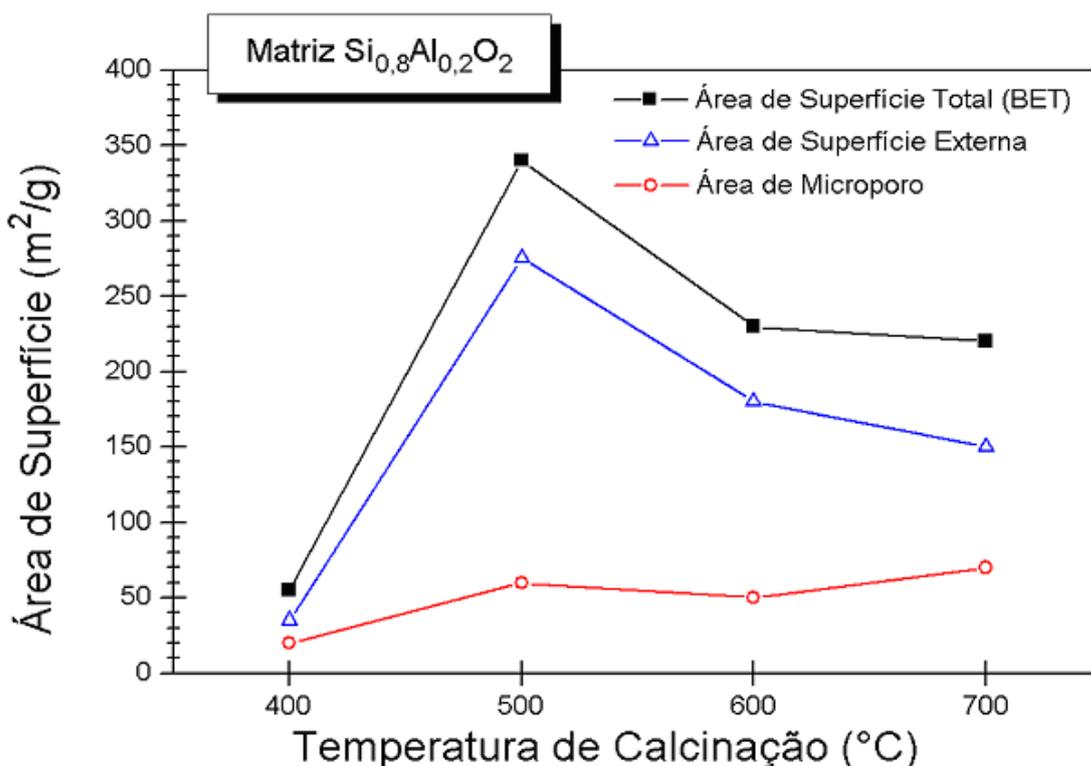


Figura 18. Influência da temperatura de tratamento térmico na área superficial externa, de microporo e total da matriz $\text{Si}_{0,8}\text{Al}_{0,2}\text{O}_2$ com 10% de níquel obtidos de 400°C a 700°C por 4 horas.

A 600°C, com a sinterização das partículas, a área externa cai, provocando a redução da área total, com muito pouca variação na área de microporo. A 700°C, este

processo se estende, mas com um evento de leve aumento de área de microporo, o que pode ser verificado observando a isoterma desta amostra na Figura 17. Isto pode estar relacionado ao rompimento da matriz por fase carbono oclusa, que provoca o nascimento de novas interconexões já na fase final de adensamento de matéria e início de perda de porosidade do material.

Na Figura 19, pode-se observar os difratogramas de raios-x para estas amostras, demonstrando que as partículas de níquel metálico só se formam a partir da decomposição da fase carbono, o que cria a atmosfera redutora necessária para a redução dos íons níquel a sua forma metálica, observado pelo pico da fase de níquel metálico em $37,5^\circ(2\text{-teta})$.

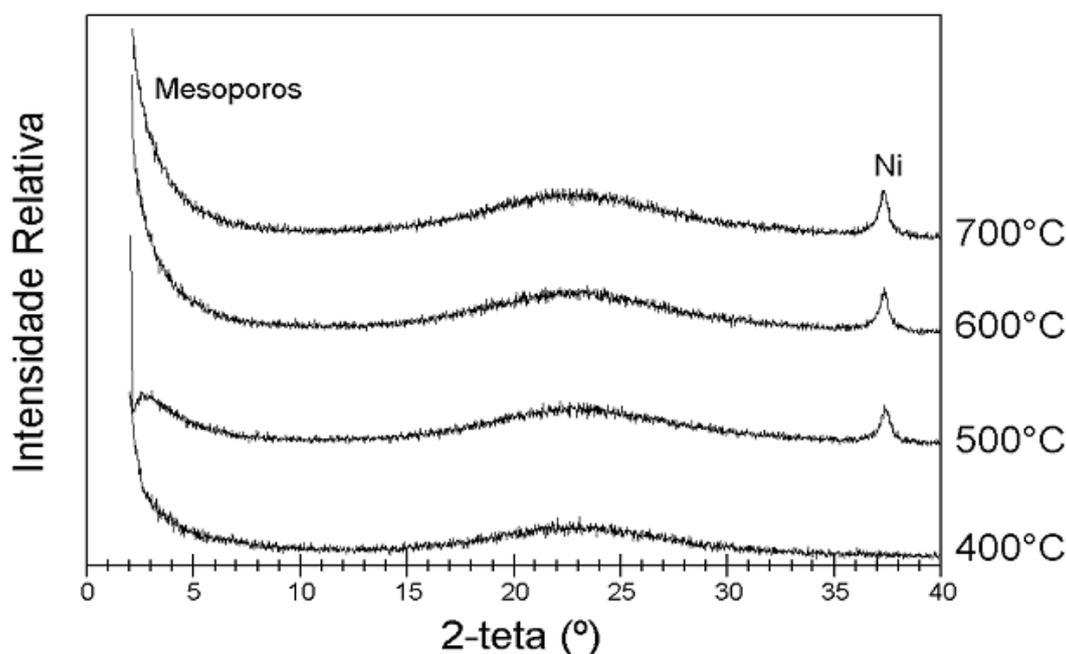


Figura 19. Difratogramas de raios X da matriz $\text{Si}_{0,8}\text{Al}_{0,2}\text{O}_2$ com 10% de níquel obtidas de 400°C a 700°C por 4 horas.

O diâmetro de mesoporos pode ser estimado pela observação de difração nos ângulos de 3 a $5^\circ(2\text{-teta})$. Pela lei de Bragg, o aumento das distâncias dos planos de difração é visualizado pela redução dos ângulos de difração. Assim, a 400°C, não há predominância de mesoporos menores e a difração ocorre quase em $2^\circ(2\text{-teta})$.

A 550°C, emerge um pico de difração em $3^\circ(2\text{-teta})$, que segue crescendo a medida que a temperatura se eleva, indicando abertura de mesoporos menores e por fim,

a 700°C, novos microporos, expandindo a largura do pico d difração para ângulos maiores, de acordo com a Lei de Bragg, difratando a região de poros menores ainda, notadamente os microporos que emergem na temperatura de 700°C, verificadas pelas análises de adsorção-desorção de N₂ discutidas acima.

5. Conclusões

Após a condução deste trabalho demonstrou-se que a morfologia do material, associado à afinidade química de superfície, é função da abordagem experimental de síntese dos materiais, incluindo alterações de temperatura de calcinação e atmosfera controladora de reações de oxi-redução. Além disso, os materiais devem suportar as condições de reação durante a transesterificação, como a temperatura de operação, o tempo de reação, capacidade de manter-se anidro e a resistência à lixiviação dos materiais frente à dissolução de seus componentes.

De acordo com a bibliografia levantada, o material deve substituir o ambiente químico da catálise homogênea, que é a criação de sítios básicos para a troca do glicerol por álcool, promovendo o deslocamento de equilíbrio de modo favorável para obter um bom rendimento. Deve também prover a matriz de sítios para quimiossorção de grupos funcionais polares, mas sendo refratária a inativação por hidratação e carbonatação. A síntese de um material com porção da matriz hidrofóbica para inibir a inativação sem impedir a quimiossorção dos reagentes pode levar à formação do produto requerido. A síntese de um material contendo sítios de alumina associados a grande porosidade e área superficial, incluindo a presença de fases metálicas nucleadas demonstraram que é possível ajustar os procedimentos de síntese de materiais as necessidades de tecnologia de novos materiais catalisadores para utilização em processos de transesterificação para síntese de biodiesel, em consonância com as premissas das Ciências dos Materiais.

6. Bibliografia

ANDERSON, H. V.; PENNEL, M. J.; GUHA, J. P. Polymeric synthesis of lead magnesium niobate powders. *Adv. Ceram.*, n.21, p.91-98, 1987.

ANDERSON, M.L.; STROUD, R.M.; ROLISON, D.R. "Enhancing the Activity of Fuel-cell Reactions by Designing Three-dimensional Nanostructured Architectures: Catalyst-modified Carbon-Silica Composite Aerogels". *Nano Letters*, V.2, n.3, pp. 235-40, 2002.

ANP – Agência Nacional de Petróleo, Gas Natural e Biocombustíveis. Disponível em www.anp.gov.br, acessado em novembro de 2009.

BACK J. -G.; ISOBE, T.; SENNA, M. Synthesis of pyrochlore-free $0,9\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-0,1\text{PbTiO}_3$ ceramics via soft-mechanochemical route. *J. Am. Ceram. Soc.*, v.80, n.4, p.973-981, 1997.

BARBOSA, L.C.A. Espectroscopia no Infravermelho na Caracterização de Compostos Orgânicos. Viçosa: UFV, 2007. 189p.

BEN, F.; BOURY, B.; CORRIU, R.J.P.; LE STRAT, V. "Evidence for an Organization of Nanostructured Silica-Based Hybrid Materials Prepared by Sol-Gel Polymerization". *Chem. Mater.* V.12, n. 11, pp.3249-52, 2000.

BEHRENS, P.; STUCKY, G.D. "Ordered Molecular Arrays as Templates: A New Approach to the Synthesis of Mesoporous Materials," *Angew. Chem. (Int. Ed. Engl.)*, V.32, pp. 696, 1993.

BEHRENS, P. "Mesoporous Inorganic Solids". *Adv. Mater.* V.5, pp. 127-131, 1993.

BOUKARI, H.; LIN, J.S. HARRIS; M.T. "Probing the Dynamics of the Silica Nanostructure Formation and Growth by SAXS". *Chem. Mater.* V.9, pp. 2376-84, 1997.

CASTRO, C. S., FERRETI, C., COSIMO, J. I., ASSAF, J. M. Support influence on the basicity promotion of lithium-based mixed oxides for transesterification reaction. *Fuel* 103 (2013) 632–638.

CAVALHEIRO, A. A.; BERTOCHI, M. A. Z.; VARELA, J. A. Influência do oxalato de amônio na formação do precursor columbita obtido pelo método Pechini. *Cerâmica*, v.45, n.292-293, p.56-60, 1999.

DEMIRBAS, A. Biodiesel A Realistic Fuel Alternative for Diesel Engines. Ed. Springer, 214 p., 2008.

FABER, K.T. "Ceramic Composite Interfaces: Properties and Design" *Annu. Rev. Mater. Res.* V.27, pp. 499-524, 1997.

FIGUEIREDO, J.L.; RIBEIRO, F. R.; *Catálise Heterogénea*, Fundação Calouste Gulbenkian, 1989.

FIROUZI, A.; ATEF, F.; OERTLI, A.G.; STUCKY, G.D.; CHMELKA, B.F. "Alkaline Lyotropic Silicate-Surfactant Liquid Crystals". *J. Amer. Chem. Soc.* V.119, pp. 3596, 1997.

GACEM, B.; JENNER, G. Esterification of sterically hindered acids and alcohols in fluoruous media. *Tetrahedron Letters*, 44, 1391-1393, 2003.

GOLE, J.L; WANG, Z.L.; "SnO_x Nanocrystallites Supported by Silica Nanostructures". *Nano Letters*. V.1, n.8, pp. 449-51, 2001.

GRANADOS, M. L.; POVES, M. D. Z.; ALONSO, D. M.; MARISCAL, R.; GALISTEO, F. C.; TOST, R. M.; SANTAMARINA, J.; FIERRO, J. L. G.; *Applied Catalysis B: Environmental*, 73 (2007)317-326.

GREGG, S. J.; SING, K. S. W.; Adsorption, Surface Area and Porosity, Ed. Academic Press, Inc. 1982.

GROSS, A.F.; RUIZ, E.J.; TOLBERT, S.H. . “Effect of Framework Polymerization on the Phase Stability of Periodic Silica/Surfactant Nanostructured Composites”. *J. Phys. Chem. B*, V.104, n.23, pp. 5448 -61, 2000.

GULGUN, M. A.; OLUDELE, O. O.; KRIVEN, W. M. Chemical synthesis and characterization of calcium aluminate powders. *J. Am. Ceram. Soc.*, v.77, n.2, p.531-539, 1994.

HAAS, M. J.; McALLON, A. J.; YEE, W. C.; FOGLIA, T. A. A Process Model to Estimate Biodiesel Production Costs. *Bioresour. Technology*. v 97, p 671-678, 2006.

HILL, K. Fats and Oils as Oleochemical Raw Materials. *Pure and Applied Chemistry*. v 72, p 1255-1264, 2000.

HO, J. -C.; LIU, K. -S.; LIN, I. -N. Synthesis of $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ perovskite by an alkoxide method. *J. Mater. Sci.*, n.30, p.3936-3943, 1995.

HOLLAND, B.T.; BLANFORD, C.F.; STEIN, A.; “Synthesis of Macroporous Minerals with Highly Ordered Three-Dimensional Arrays of Spheroidal Voids”. *Science*. n.281, pp. 538-40, 1998.

HUO, Q.; MARGOLESE, D. I.; CIESLA, U.; DEMUTH, D. FENG, G. P.; GIER, T. E.; SIEGER, P.; FIROUZI, A.; CHMELKA, B. F.; SCHÜTH, F.; STUCKY, G. D. "Organization of Organic Molecules with Inorganic Molecular Species into Nanocomposite Biphase Arrays". *Chem. Mater*. V.6, pp. 1176, 1994.

INTERRANTE, L.V.; HAMPDEN-SMITH, M.J. *Chemistry of Advanced Materials*, Wiley-VCH, New York, 1998.

IUPAC Commission on Colloid and Surface Chemistry Including Catalysis. *Pure Appl. Chem*. V.57, pp. 603, 1985.

JANSSEN, A.H.; KOSTER, A.J.; JONGK. P. “Three-Dimensional Transmission Electron Microscopic Observation of Mesopores in Dealuminated Zeolite Y”. *Angew. Chem. Int. V.40*, n.6, pp. 1102-04, 2001.

JANSEEN, A.H.; KOSTER, A.J.; JONG,K.P. “On the Shape of the Mesopores in Zeolite Y: A Three-Dimensional Transmission Electron Microscopy Study Combined with Texture Analysis”. *J. Phys. Chem. B*, V.106, pp. 11905-09, 2002.

KELLER, N.; HUU,C.P.; ROY, S.; LEDOUX, M.J. “Influence of the Preparation Conditions on the Synthesis of High Surface Area SiC for Use as a Heterogeneous Catalyst Support”. *J. Mater. Sci*. V.34, pp. 3189-3202, 1999.

KESKIN, A.; GURU, M.; ALTIPARMAK, D. Biodiesel production from tall oil with synthesized Mn and Ni based additives: Effects of the additives on fuel consumption and emissions, *Fuel*, 86, 1139–1143, 2007.

KIM, Y.S.; KUSAKABE, K.; YANG, S.M. "Microporous Silica Membrane Synthesized on an Ordered Mesoporous Silica Sublayer". *Chemistry Mater.* V.15, n.3, pp. 612-15, 2003.

LAGRANGE, A. Conception of electronic ceramics in relation to their functional reliability: applications to multilayer ceramic capacitors and semiconductor ceramics. *Mat. Sci. Eng.*, n.A109, p.113-119, 1989.

LEE, J.H.; BEAUCAGE, G.; PRATSINIS, S.E. . "Aero-Sol-Gel Synthesis of Nanostructured Silica Powders". *Chem. Mater.* V.9, n.11, pp. 2400-03, 1997.

LESSING, P. A. Mixed cation oxide powders via polymeric precursors. *Ceram. Bull.*, v.69, n.5, p.1002-1007, 1989.

LI, H.; WANG, J. "Study on CO₂ reforming of methane to syngas over Al₂O₃-ZrO₂ supported Ni catalysts prepared via a direct sol-gel process". *Chem. Eng. Sci.* V. 59, pp. 4861-67, 2004.

LU, C.-H.; FU, S.-C. Preparation of pyrochlore-free lead magnesium niobate via adding excess constituent compounds. *Mater. Lett.*, n.27, p.71-75, 1996.

MACHADO, G. C.; CHAVES, J. B. P.; ANTONIASSI, R. Composição em ácidos graxos e caracterização física e química de óleos hidrogenados de coco babaçu, *Revista CERES*, 53; (308), 463 – 470, 2006.

MINAMI, E.; SAKA, S. Kinetics of hydrolysis and methyl esterification for biodiesel production in two-step supercritical methanol process, *Fuel*, 85, 2479–2483, 2006.

MNETZEN, B. F.; LEFEBVRE, F. "Flexibility of the MFI Silicate Framework upon Benzene Adsorption at Higher Pore-Fillings: a Study by X-Ray Powder Diffraction, NMR and Molecular Mechanics". *Mat. Res. Bull.* V.32, n.7, pp. 813-21, 1997.

MONNIER, A.; SCHÜTH, F.; HUO, Q.; KUMAR, D.; MARGOLESE, D.I.; MAXWELL, R.S.; STUCKY, G.D.; KRISHNAMURTY, M.; PETROFF, P.M.; FIROUZI, A. JANICKE, M.; CHMELKA, B.F. "Cooperative Formation of Inorganic-Organic Interfaces in the Synthesis of Silicate Mesostructures". *Science* V.261, pp. 1299-1303, 1993.

MONTEIRO, M.R.; AMBROZIN, A.R.P.; LIÃO, L.M., FERREIRA, A. G. Critical review on analytical methods for biodiesel characterization. *Talanta*, v. 77, p. 593–605, 2008.

MOU, C. Y.; LIN, H.P.; "Control of Morphology in Synthesizing Mesoporous Silica". *Pure Appl. Chem.* V.72, n.1-2, pp. 137-146, 2000.

MOURA, M. C. O.; FLACH, A. COSTA, L. A. M. A. Cromatografia em Camada Delgada na Pesquisa de Biodiesel: Despertando para o Ensino de Química. 31 Reunião da Sociedade Brasileira de Química (SBQ), 2008, Águas de Lindóia, Brasil.

NAKAMURA, Y.; AOI T. ARUDA, A; WATANABE Y.; HIRAYAMA, S.; FUJIMOTO, S. Synthesis and properties of dielectrics ceramics from metallo-organic precursors through the solid-state reaction of mixed gels. *J. Am. Ceram. Soc.*, v.78, n.6, p.1457-1462, 1995.

NARENDAR, Y.; MESSING, G. L. Kinetic analysis of niobate from metal carboxylate gels. *J. Am. Ceram. Soc.*, v.80, n.4, p.919-924, 1997.

NAHIME B. O.; Síntese e Caracterização Estrutural de Filmes Finos $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais). UNESP – Ilha Solteira – SP. 2007.

OLSON, G.B. “Designing a New Material World”. *Science* V.288, Issue 5468, n.12, pp. 993-998, 2000.

PAIVA-SANTOS, C. O. Estudos de cerâmicas piezoelétricas pelo método de Rietveld com dados de difração de raios X. 1990. Tese (Doutorado em Física) - Instituto. de Física e Química, Universidade de São Paulo, São Carlos.

PECHINI, M. P. Method of preparing lead and alkaline earth titanates and niobates and coating methods using the same to form a capacitor. *U.S. Patent 3.330.697*, 1967.

RADOJEVIC, M.; JOVIC, V.; KARaulic, D.; VITOROVIC, D. “Study of Sepiolite from Goles (Kosovo, Yugoslavia). II. Acid Activation”. *J. Serb.Chem. Soc.* V.67, n.7, pp. 499-506, 2002.

RAMOS, M. J.; CASAS, A.; RODRIGUEZ, L.; ROMERO, R.; PEREZ, A., Transesterification of sunflower oil over zeolites using different metal loading: A case of leaching and agglomeration studies. *Applied Catalysis A: General.* V 346, p 79–85, 2008.

RAVIKOVITCH, P.I.; NEIMARK, A.V. “Characterization of Micro- and Mesoporosity in SBA-15 Materials from Adsorption Data by the NLDFT Method”. *J. Phys. Chem. B*, V.105, pp. 6817-23, 2001.

RICHARDSON, J. T.; SCATES, R. M.; TWIGG, M. V. “X-ray diffraction study of the hydrogen reduction of $\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ steam reforming catalysts”. *Appl. Catal. A: V.* 267, pp. 35-46, 2004.

RIETVELD, H. M. Profile refinement method for nuclear and magnetic structures. *J. Appl. Cryst.*, n.10, p.65-71, 1969. RODRIGUES D. C. M.; Síntese de Filmes Finos do Sistema PMN-PT pelo Método dos Precursores Óxidos. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais). UNESP – Ilha Solteira – SP. 2009.

SAYARI, A.; LIUP. “Non-silica Periodic Mesostructured Materials: Recent Progress”. *Microporous Materials* V.12, n.4, pp. 149-177, 1997.

SCHECKEL, K.G.; SPARKS, D.L. “Dissolution Kinetics of Nickel Surface Precipitates on Clay Mineral and Oxide Surfaces”. *Soil Sci. Soc. Am. J.* V.65, pp. 685-94, 2001.

SCHUCHARDT, U.; SHERCHELI, R.; VARGAS R. M. Transesterification of Vegetable Oils: a Review. *Journal of Brazilian Chemical Society*, 9, 199-210, 1998.

SKOOG, D.A.; HOLLER, F.J.; CROUCH, S.R. *Princípios de Análise Instrumental*. 6 ed. Porto Alegre: Bookman, 2009.1056p.

SMITH, B. *Infrared Spectral Interpretation: A Systematic Approach*. New York: CRC Press, 1999. 200p.

SOLOMONS, T. W. G.; FRYHLE, B. C. *Organic Chemistry* (7th ed.), John Wiley & Sons, New York, 2000.

SUN, J.; QIU, X.; WU, F.; ZHU, W.; WANG, W.; HAO, S. “Hydrogen from steam reforming of ethanol in low and middle temperature range for fuel cell application International”. *J. Hydr. Energy.* V. 29, pp. 1075-1081, 2004.

STUPP, S.I.; BRAUN, P.V. “Molecular Manipulation of Microstructures: Biomaterials, Ceramics, and Semiconductors”. *Science.* n.277, pp. 1242-48, 1997.

TURI, E. A.; Thermal Characterization of Polymeric Materials, Academic Press, segunda edição, volume 1, 1997 Califórnia USA.

VILLEGAS, M.; CABALLERO, A. C.; MOURE, C.; DURAN, P.; FERNÁNDEZ, J. F. Influence of processing parameters on the sintering and electrical properties of $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - based ceramics. *J. Am Ceram. Soc.*, v.1, n.83, p.141-146, 2000.

YOON, K. H., AHN, K.; CHO, Y. S.; KANG, D. H. Microstructural effect on dielectric properties of $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - PbTiO_3 with ZnO additive. *J. Mater. Sci. Lett.*,v.14, p.823-827, 1995.

YOU, Y. C.; PARK, H. L.; SONG, Y. G.; MOON, H. S.; KIM, G. C. Stable phases in the $\text{MgO-Nb}_2\text{O}_5$ system at 1250°C. *J. Mater. Sci. Lett.*, n.13, p.1487-1489, 1994.

YOUNG, R. A.; DESAI, P. Crystallite size and microstrain indicators in Rietveld refinement. *Archiwum Nauki o Materialach (Archives of Materials Sci.)*, n.10, p.71-90, 1989.

WANG, S.; LU, G.Q.M. “CO₂ Reforming of Methane on Ni Catalysts: Effects of the Support Phase and Preparation Technique”. *Applied Catalysis B: Environmental* V.16, pp. 269-277, 1998.

WANG, J.-X., CHEN, K.-T., WU, J.-S., WANG, P.-H. HUANG, S.-T., CHEN, C.-C. Production of biodiesel through transesterification of soybean oil using lithium orthosilicate solid catalyst. *Fuel Processing Technology* 104 (2012) 167–173.

XIE, W.; PENG, H.; CHEN, L. *Applied Catalysis A: General*, 300 (2006) 67-74.

ZHAO, X.S.; LU, G.Q.M.; HU, X. “A Novel Method for Tailoring the Pore-Opening Size of MCM-41 Materials”. *Chem. Commun.* pp. 1391-1392, 1999.