

Universidade Estadual de Maringá



CENTRO DE TECNOLOGIA

DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA MECÂNICA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA

ARTHUR FELIPE BOZA

Síntese de SBA-16 utilizando cinzas de bagaço de cana-de-açúcar e sua aplicação na produção de biodiesel

PEM
Pós-Graduação em Engenharia Mecânica | UEM

Maringá
2015

ARTHUR FELIPE BOZA

Síntese de SBA-16 utilizando cinzas de bagaço de cana-de-açúcar e sua aplicação na produção de biodiesel

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica, do Departamento de Engenharia Mecânica, Centro de Tecnologia da Universidade Estadual de Maringá, como requisito parcial para obtenção do título de mestre em Engenharia Mecânica.

Área de concentração: Materiais

Orientador: Prof. Dra. Sílvia Luciana Fávaro

Coorientador: Dr. Murilo Pereira Moisés

AGRADECIMENTOS

A Deus por me abrigar em sua fortaleza, conduzindo e iluminando todas as etapas da minha vida.

À prof. Dra. Silvia Lucina Fávaro e ao prof. Dr. Murilo Pereira Moisés pela, orientação, apoio e incentivo no desenvolvimento desse trabalho.

Ao prof. Oscar de Oliveira dos Santos Junior por sua disponibilidade e contribuição prestada no desenvolvimento desse trabalho.

Aos amigos do LMSEN pela receptividade, por todas as ajudas e explicações oferecidas e pelos momentos de descontração.

À estrutura e colaboradores PEM que possibilitou a existência e manutenção do curso.

Ao LMSEN e a COMCAP pela estrutura que possibilitou o desenvolvimento do trabalho.

A minha família e minha namorada Amanda pelo apoio dado nessa nova etapa da minha vida.

À CNPQ/CAPES pelo apoio financeiro.

RESUMO

BOZA, A. F. *Síntese de SBA-16 utilizando cinzas de bagaço de cana-de-açúcar e sua aplicação na produção de biodiesel*. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Maringá, 2015. 57 p. Dissertação de Mestrado.

O setor sucroenergético no Brasil é responsável por gerar, anualmente, cerca de 105 milhões de toneladas de cinzas do bagaço de cana-de-açúcar (CBCA) em seu processo de geração de energia. Como não há atualmente nenhuma legislação vigente que trata sobre este resíduo sólido, normalmente, acaba sendo alocado inadequadamente ou ocupando espaço em aterros sanitários o que pode gerar maiores impactos ambientais. A CBCA apresenta em sua composição diversos óxidos entre os quais o dióxido de silício é o mais abundante, normalmente possui valores acima de 60% em massa. A preocupação com o desenvolvimento sustentável leva o direcionamento das pesquisas à reciclagem dos resíduos gerados pelas indústrias. Neste sentido, uma rota de síntese foi proposta para a obtenção de um material mesoporoso do tipo SBA-16 que utiliza as CBCA como fonte de silício, e o seu aproveitamento como catalisador ácido na reação de esterificação de ácido oleico para produção de biodiesel. Inicialmente, para a síntese, foi coletado de uma usina local a CBCA que serviu como precursora da fonte de silício para a SBA-16. A síntese ocorreu com e sem tratamento hidrotérmico. As amostras obtidas, denominadas, 0h, 3h, 6h, 12h, 24h e 36h foram caracterizadas por difração de raios X a baixo ângulo (DRX), espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), adsorção física de nitrogênio, microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microscopia eletrônica de transmissão (MET). As amostras sintetizadas apresentaram propriedades textuais e estruturais adequadas para este tipo de material mesoporoso. A propriedade catalítica foi avaliada após a acidificação da superfície da SBA-16 pela incorporação de grupos de ácido sulfônico, aferido pela técnica de dessorção de amônia à temperatura programada (TPD-NH₃), e seguido da esterificação metílica de ácido oleico para produção de biodiesel, a qual obteve uma formação de 98,3% de oleato de metila, avaliado por cromatografia em fase gasosa.

Palavras chave: Cinzas do bagaço da cana-de-açúcar, reciclagem, SBA-16, biodiesel, esterificação.

ABSTRACT

BOZA, A. *Synthesis of SBA-16 using sugarcane bagasse ash and its application in production of biodiesel*. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Maringá, 2015. 57 p. Master's Thesis.

The sugarcane industry in Brazil is responsible for generating annually about 105 million tons of sugarcane bagasse ash (SCBA) in the process of power generation. As there is currently, no legislation in force that deals with this solid waste usually ends up being allocated inappropriately or taking up space in landfills, which can lead to greater environmental impacts. The SBCA presents in its composition different oxides including silicon dioxide is the most plentiful, usually has values higher than 60% by mass. The concern for sustainable development takes the direction of research on recycling of waste generated by industries. In this sense, a synthesis route has been proposed for obtaining a mesoporous material SBA-16 type using the SBCA as silicon source, and their use as acid catalyst in oleic acid esterification reaction for biodiesel production. Initially, for the synthesis it was collected from a local mill the SBCA which served as the precursor of silicon source for the SBA-16 obtained. The synthesis carried out with and without hydrothermal treatment. The samples, 0h, 3h, 6h, 12h, 24h and 36h were characterized by low angle X-ray diffraction (XRD), Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy, nitrogen adsorption techniques, scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM). The samples showed textural and structural properties suitable for this type of mesoporous material. The catalytic activity was evaluated after the acidification of the SBA-16 by grafting of sulfonic acid groups onto surface, measured by temperature-programmed desorption of ammonia (TPD-NH₃), followed by oleic acid methyl esterification to produce biodiesel which obtained yield 98.3%, performed by vapor-phase chromatography.

Keywords: Sugarcane bagasse ash, recycling, SBA-16, biodiesel, esterification.

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 Moagem de cana-de-açúcar e produção de açúcar e etanol - safra 2013/2014	12
Tabela 3.2 Propriedades químicas do diesel convencional e do biodiesel	24
Tabela 5.1 Composição química da CBCA e CBCA600	34
Tabela 5.2 Propriedades texturais e estruturais das amostras de SBA-16: (a) 0h, (b) 3h, (c) 6h, (d) 12h, (e) 24h e (f) 36h	39
Tabela 5.3 Propriedades típicas de SBA-16	40
Tabela 5.4 Comparação de conversão de ácido oleico entre diferentes catalisadores ácidos ..	45

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1 Fluxograma do processo de produção de açúcar e álcool	13
Figura 3.2 Representação esquemática da estrutura pillared clay	15
Figura 3.2.3 Mecanismo LCT apresentando os dois caminhos possíveis para a formação do MCM-41: (1) Cristal líquido inicializado, (2) Ânion silicato inicializado.....	17
Figura 3.4 Representação esquemática da organização cooperativa das mesofases silicato-surfactante (mecanismo da auto-organização cooperativa).....	18
Figura 3.5 Modelo estrutural do mesoporo com simetria Im3m	20
Figura 3.6 Reação genérica para produção de biodiesel	24
Figura 3.7 Produção de biodiesel a partir de um óleo vegetal através das reações de esterificação-transesterificação, em meio à catálise ácida.....	25
Figura 4.1 Fluxograma das etapas de síntese e análise das amostras de SBA-16	29
Figura 4.2 Esquema para obtenção de biodiesel a partir da esterificação de ácido oleico	30
Figura 5.1 Difratoograma de raios X para amostras de CBCA e CBCA600	33
Figura 5.2 (Esquerda) Difratoogramas de raios X das amostras calcinadas de SBA-16: (a) 0h, (b) 3h, (c) 6h, (d) 12h, (e) 24h e (f) 36h. (Direita) Ampliação do difratoograma de raios X da amostra (a) 0h.....	34
Figura 5.3 Espectros de FTIR das amostras de SBA-16: (a) 0h, (b) 3h, (c) 6h, (d) 12h, (e) 24h e (f) 36h. Antes (1) e após (2) a calcinação	37
Figura 5.4 Isotermas de adsorção/dessorção de N ₂ (esquerda) e distribuição de tamanho de poros (direita) das amostras de SBA-16: (a) 0h, (b) 3h, (c) 6h, (d) 12h, (e) 24h e (f) 36h	38
Figura 5.5 Micrografia MEV das amostras calcinadas de SBA-16: (a) 0h, (b) 3h, (c) 6h, (d) 12h, (e) 24h e (f) 36h.....	41
Figura 5.6 Micrografia MET das amostras de SBA-16: 0h (a-b) e 36h (c-d)	42
Figura 5.7 TPD-NH ₃ realizada para SBA-16/0h sem funcionalização e funcionalizada com o grupo SO ₃ H.....	43
Figura 5.8 Espectros de FTIR: (a) SBA-16/0h calcinada e (b) SBA-16/0h funcionalizada com grupo SO ₃ H.....	44

LISTA DE ABREVEATURAS E SIGLAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
BET	<i>Brunauer-Emmett-Teller</i>
BJH	Barrett-Joyner-Halenda
CBCA	Cinzas do bagaço da cana-de-açúcar
CCC	Cúbica de face centrada
CFG	Cromatografia em fase gasosa
CTBA	Brometo de cetil-trimetil-amônio
DFT	<i>Density functional theory</i>
DRX	Difração de raios X
FRX	Fluorescência de raios X
FTIR	Espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier
I ⁻	Precursor inorgânico aniônico
I ⁺	Precursor inorgânico catiônico
IUPAC	<i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>
LCT	<i>Liquid Crystal Templating</i>
MAPA	Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento
MET	Microscopia eletrônica de transmissão
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MPTMS	Mercaptopropiltrimetoxisilano
OMC	<i>Ordered Mesoporous Carbon</i>
PCI	Poder calorífico inferior
PIB	Produto Interno Bruto
S ⁻	Surfactante aniônico
S ⁺	Surfactante Catiônico
SBA	<i>Santa Barbara Amorphous</i>
SPV	Superfície de fotovoltaica
TEOS	Ortosilicato de tetraetilo
TPD-NH ₃	Dessorção de amônia à temperatura programada
UNICA	União da Indústria de Cana-de-Açúcar
UR	Umidade relativa
X ⁻	Contra íon aniônico
X ⁺	Contra íon catiônico

SUMÁRIO

RESUMO	2
ABSTRACT	3
LISTA DE TABELAS	4
LISTA DE FIGURAS	5
LISTA DE ABREVEATURAS E SIGLAS	6
SUMÁRIO	7
1 INTRODUÇÃO	9
2 OBJETIVOS	11
2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	11
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	12
3.1 CINZAS DO BAGAÇO DA CANA-DE-AÇÚCAR	12
3.2 MATERIAIS POROSOS	14
3.3 MATERIAIS MESOPOROSOS	15
3.3.1 SÍNTESE DOS MATERIAIS MESOPOROSOS	16
3.3.1.1 Polimerização da sílica	16
3.3.1.2 Mecanismo de formação da mesoestrutura	17
3.3.2 SBA-16	19
3.3.2.1 Síntese de SBA-16	20
3.3.2.2 Aplicações do SBA-16	22
3.4 BIODIESEL	23
3.4.1 Catálise heterogênea para produção de biodiesel	24
4 MATERIAIS E MÉTODOS	27
4.1 MATERIAIS	27
4.2 MÉTODOS EXPERIMENTAIS	27
4.2.1 Síntese da SBA-16	27
4.2.2 Funcionalização da SBA-16/0h com o grupo SO₃H	28
4.2.3 Esterificação	30
4.3 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO	30
4.3.1 Difração de raios X a baixo ângulo	31
4.3.2 Espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier	31
4.3.3 Adsorção física de N₂	31

4.3.4	Microscopia Eletrônica de Varredura	31
4.3.5	Microscopia Eletrônica de Transmissão	32
4.3.6	Dessorção de amônia à temperatura programada (TPD-NH₃)	32
4.3.7	Cromatografia em fase gasosa (CFG)	32
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	33
5.1	CARACTERIZAÇÃO DAS CINZAS	33
5.1.1	Difração de raios X	33
5.1.2	Espectrometria de fluorescência de raios X (FRX)	33
5.2	CARACTERIZAÇÃO DA SBA-16	34
5.2.1	Difração de Raios X a baixo ângulo	34
5.2.2	Espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier	35
5.2.3	Adsorção física de N₂	38
5.2.4	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	40
5.2.5	Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)	41
5.1.6	Dessorção de amônia à temperatura programada (TPD-NH₃)	42
5.1.7	Análise de FTIR para SBA-16 funcionalizada	43
5.1.8	Teste catalítico	44
6	CONCLUSÃO	46
7	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	47
	REFERÊNCIAS	48

1 INTRODUÇÃO

O Brasil tem a maior área de plantação de cana-de-açúcar do mundo e é o principal exportador de seus derivados - açúcar e etanol [1]. De acordo com os dados disponíveis da União da Indústria de Cana-de-Açúcar (UNICA), em 2014, o país processou cerca de 653,5 milhões de toneladas de matéria-prima, produzindo aproximadamente 37,7 milhões de toneladas de açúcar e 27,5 bilhões de litros de etanol [2].

As cinzas do bagaço de cana-de-açúcar (CBCA) é o resíduo gerado a partir da queima da biomassa em usinas de geração energia. Para cada tonelada de bagaço de cana queimada são originados aproximadamente 6,2 kg de CBCA, a qual é composta de vários óxidos, sendo o dióxido de silício o mais abundante, contribuindo com mais de 60% em massa [3,4]. São gerados no Brasil, anualmente, cerca de 105,4 milhões de toneladas de CBCA, sendo que esta quantidade tende a aumentar devido à previsão de expansão do setor sucroenergético relatada pelo Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA) [1].

Pelas características físicas e químicas, a CBCA é classificada como um resíduo sólido de categoria rural e natureza de classe II (não inertes) segundo a ABNT NBR 10004:2004, ou seja, pode ser disposto em aterros sanitários como também pode ser reciclado [5].

Como não existe atualmente no Brasil legislação vigente que trata desse resíduo sólido, normalmente, acaba sendo alocado inadequadamente ou ocupando espaço em aterros sanitários, mesmo sendo de difícil degradação, o que pode gerar maiores impactos ambientais. Alguns estudos mostram que a aplicação da CBCA no solo pode ser favorável ao cultivo neste local, pois as cinzas agregam micronutrientes essenciais e ajuda corrigir o pH do solo [6]. Entretanto, no longo prazo, essa prática pode ocasionar sérios problemas como o acúmulo de metais pesados presentes na composição das CBCA, diminuição de retenção de água e lixiviação dos nutrientes devido à alteração da granulometria causada ao solo.

A preocupação com o desenvolvimento sustentável levou ao direcionamento de pesquisas para a reciclagem das CBCA, sendo que, alguns pesquisadores já relataram o seu uso em cimentos Portland [5,7], em materiais cerâmicos [8], e na síntese de materiais porosos, como as zeólitas microporosas [9].

Como alternativa para o reciclo das CBCA este trabalho tem como proposta a síntese e caracterização de um material mesoporoso do tipo SBA-16 utilizando as CBCA como matéria-

prima. Ademais, após a acidificação da superfície da SBA-16 pela incorporação de grupos de ácido sulfônico, a propriedade catalítica será avaliada usando como reação modelo a esterificação metílica de ácido oleico, visando a produção de biodiesel.

2 OBJETIVOS

Sintetizar o material mesoporoso do tipo SBA-16 utilizando as cinzas do bagaço da cana-de-açúcar como fonte não convencional de silício e, avaliar o potencial de aplicação deste material como catalisador na produção de biodiesel.

2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Caracterizar as amostras de SBA-16 obtidas;
- Funcionalizar e avaliar a atividade de sítios ácidos da SBA-16 com grupos sulfônicos (SO_3H);
- Avaliar a propriedade catalítica da amostra funcionalizada por meio da esterificação de éster metílico (biodiesel).

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 CINZAS DO BAGAÇO DA CANA-DE-AÇÚCAR

O setor sucroenergético compreende a principal atividade agroindustrial no Brasil, são cerca de 400 unidades produtivas responsáveis por cerca de 1,3% dos empregos formais (623.152 trabalhadores – com vínculo empregatício em 31 de dezembro de 2012) e que agregaram, em 2013, aproximadamente 2% do Produto Interno Bruto (PIB) Nacional [10].

Segundo o Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA), o Brasil é o maior produtor mundial de cana-de-açúcar sendo o principal exportador de seus derivados – açúcar e etanol, tendo ainda, uma previsão para que o País produza 47,34 milhões de toneladas de açúcar e 58,8 bilhões de litros de etanol até 2019.

No último levantamento dos valores consolidados de moagem de cana-de-açúcar e produção de açúcar e etanol da safra 2013/14, conforme apresentado na Tabela 3.1, o Brasil obteve uma moagem efetiva total de 653.444 mil toneladas de cana-de-açúcar, 37,7 milhões de toneladas de açúcar e 27,5 bilhões de litros de etanol, sendo que o estado do Paraná está entre os 5 maiores produtores [1].

Tabela 3.1 Moagem de cana-de-açúcar e produção de açúcar e etanol - safra 2013/2014

Estados	Cana-de-açúcar	Açúcar	Etanol (mil m ³)		
	mil toneladas	mil toneladas	Anidro	Hidratado	Total
Espírito Santo	3.770	123	110	72	182
Goiás	62.018	1.891	1.055	2.824	3.879
Mato Grosso	16.989	418	532	572	1.104
Mato Grosso do Sul	41.496	1.368	614	1.618	2.231
Minas Gerais	61.042	3.411	1.246	1.411	2.657
Paraná	42.216	3.037	492	996	1.488
Rio de Janeiro	2.008	84	0	85	85
Rio Grande do Sul	73	0	0	5	5
Santa Catarina	0	0	0	0	0
São Paulo	367.450	23.963	6.958	6.986	13.944
Região Centro-Sul	597.061	34.295	11.008	14.568	25.575
Região Norte-Nordeste	56.383	3.415	1.212	750	1.962
Brasil	653.444	37.709	12.219	15.318	27.537

Fonte: UNICA (União da indústria da cana-de-açúcar)

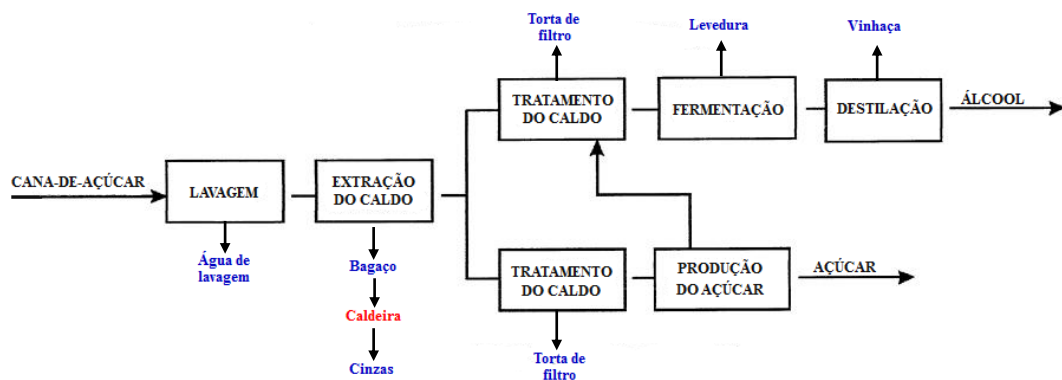
O processamento da cana-de-açúcar pode ser resumido em um fluxograma básico, conforme a Figura 3.1. A cana é transportada das fazendas para a indústria onde é previamente lavada para retirar uma parcela das impurezas minerais provenientes de sua colheita. A água da lavagem segue por um ciclo fechado no qual as impurezas são decantadas em tanques de decantação e a água é novamente bombeada para lavagem da cana. Após isto a cana passa por

uma etapa de extração do caldo, que consiste em seu desfibramento e moagem. É nesta etapa em que se separa o caldo – que contém açúcares utilizados na produção de açúcar e álcool [11] – do bagaço que é usado como combustível em caldeiras que geram vapor utilizado no processo e em sistemas de cogeração de energia elétrica [12].

O caldo da cana segue para uma etapa denominada tratamento do caldo que consiste em sua limpeza, clarificação e correção de pH. Nesta etapa que é extraído o subproduto denominado de torta de filtro, composto preponderantemente de material orgânico, que é utilizado como adubo no próprio plantio da cana [13].

O caldo tratado é concentrado, cristalizado e seco na etapa de produção de açúcar; ou pode ser fermentado e destilado para produção de etanol. O subproduto gerado na fermentação é a levedura que pode ser reutilizada no processo ou vendida para indústrias de ração animal [14]. O subproduto gerado na destilação é a vinhaça, material que é rico em potássio e matéria orgânica, que é utilizado na fertirrigação das lavouras de cana-de-açúcar [15].

Figura 3.1 Fluxograma do processo de produção de açúcar e álcool



Fonte: Adaptado de MOREIRA J.R.; GOLDEMBERG, J. (1999) [16].

De todos os subprodutos da indústria sucroenergética, o bagaço de cana-de-açúcar é um dos mais atrativos, pois apesar de ter cerca de 50% de umidade, possui um alto poder calorífico inferior (PCI) médio (aproximadamente $1850 \text{ kcal kg}^{-1}$) e isso faz com que ele sirva de combustível para geração de vapor e cogeração de energia elétrica [17].

Para cada tonelada de cana moída são gerados cerca 260 kg de bagaço e considerando que todo o bagaço seja queimado, são gerados cerca de 6,2 kg de cinza residual [3]. Portanto, de acordo com a Tabela 3.1, somente para o Estado do Paraná, safra 2013/14, foi gerado cerca

de 261.739 toneladas de cinzas residuais (considerando que todo bagaço gerado foi incinerado em caldeiras).

A cinza do bagaço-de-cana apresenta em sua composição diversos tipos óxidos entre os quais o dióxido de silício é o mais abundante, normalmente possui valores acima de 60% em massa [7]. O silício presente nas cinzas é proveniente do ácido monossílico (H_4SiO_4) absorvido pelas raízes da cana durante seu estágio evolutivo [18]. Outra fonte de silício é proveniente da areia (quartzo) trazida da lavoura e que não é totalmente removida durante a etapa de lavagem no processamento da cana-de-açúcar [11].

Pelas características físicas e químicas, a CBCA é classificada como um resíduo sólido de categoria rural e natureza de classe II (não inertes) segundo a ABNT NBR 10004:2004 [5]. Significa que este resíduo pode ser alocado em aterros sanitários mesmo sendo de degradação lenta, ou como alternativa, pode ser reciclado.

3.2 MATERIAIS POROSOS

A *International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC) classifica os materiais porosos em: i) microporosos com diâmetro de poros menor que 2,0 nm; ii) mesoporosos com diâmetro de poros entre 2,0 nm e 50,0 nm; e macroporosos que possuem diâmetro de poros maior que 50,0 nm [19].

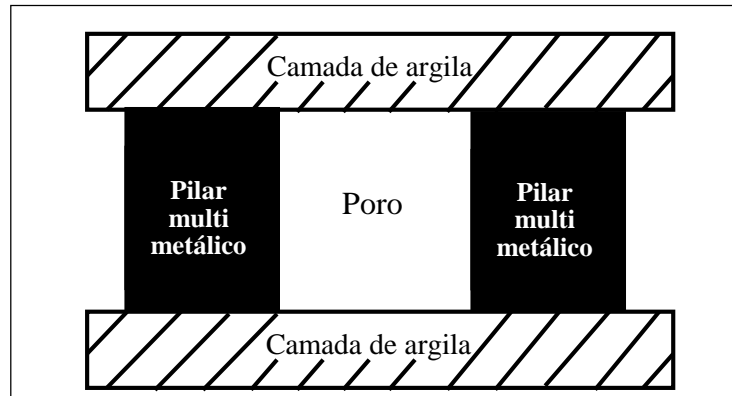
Estes materiais, também denominados peneiras moleculares, têm atraído grande interesse de pesquisadores por sua potencial aplicação em diversas áreas, tais como, tecnologia de adsorção, separação molecular, catálises, sistemas de liberação de fármacos, sensores a gás e nanotecnologia [20].

Historicamente, entre os precursores dos materiais porosos, estão as zeólitas microporosas, que são materiais que possuem excelentes propriedades catalíticas, de troca iônica, de adsorção e de separação de gases em virtude de sua rede cristalina de aluminossilicato e por possuírem poros ordenados e regulares [21]. Entretanto, quando há necessidade de se processar moléculas grandes através de catálise e adsorção, os materiais microporosos apresentam uma limitação quanto ao seu tamanho de poro (menor que 2 nm), sugerindo que as pesquisas se direcionassem para o desenvolvimento de materiais com poros que conseguissem processar moléculas maiores, tais como os materiais mesoporosos [21-23].

3.3 MATERIAIS MESOPOROSOS

Materiais mesoporosos são estudados desde a década de 1980 com o material denominado *pillared clay* que possui poros retangulares em sua estrutura (Figura 3.2). Contudo seus poros não puderam ser totalmente abertos, além de possuir um arranjo de poros desordenado [24].

Figura 3.2 Representação esquemática da estrutura pillared clay



Fonte: Adaptado de KLOPROGGE, J. T. (1998) [25].

Somente em 1992 que pesquisadores da *Mobil Corporation*, desenvolveram uma peneira molecular mesoporosa ordenada com estrutura de silicato e aluminosilicato que foi designada como sendo da família M41S [26]. Um membro dessa família, o MCM-41, foi obtido utilizando o método sol-gel onde um surfactante iônico, também chamado de *template*, é usado como agente direcionador da estrutura do material mesoporoso. Obteve-se uma estrutura mesoporosa com um arranjo hexagonal e uniforme, com tamanho de poros variando de 1,6 nm a 10,0 nm, possuindo uma área específica acima de $700 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ e capacidade de sorção para hidrocarbonetos de $0,7 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ [27].

Mais tarde Chen *et al.* (1993) [28] investigaram mais profundamente a estrutura do MCM-41 e responderam algumas questões que não tinham sido esclarecidas no trabalho realizado pela *Mobil*, como: i) se o MCM-41 é hidrofílico ou hidrofóbico; ii) qual é sua estabilidade térmica e hidrotérmica; iii) quantidade de alumínio que pode ser incorporado a esse material; e iv) qual é a acidez do MCM41 contendo alumínio. Os resultados demonstraram que a estrutura do MCM-41 é hidrofóbica. O MCM-41 com puro silicato pode ser aquecido até $850 \text{ }^\circ\text{C}$ ao ar seco e $800 \text{ }^\circ\text{C}$ ao vapor de água antes de sua estrutura começar a colapsar conferindo assim boa estabilidade térmica. Quanto ao resultado de incorporação de alumínio à estrutura do MCM-41, obteve-se as melhores razões de Si/Al para valores entre 18 a 29. E para

esses aluminosilicatos na estrutura do MCM-41 mostrou-se que a acidez é semelhante ao do aluminosilicato amorfo, porém menor do que a zeólita ZSM-5 [28].

Após o desenvolvimento dos M41S uma nova classe de materiais mesoporosos foi descoberta por um grupo de pesquisadores da Universidade da Califórnia em Santa Barbara, foi denominada SBA (*Santa Barbara Amorphous*). Conseguiu-se obter uma sílica mesoporosa com tamanho de poros de até 30,0 nm, possuindo poros maiores que os da família M41S. Utilizou-se para a síntese um copolímero tribloco anfifílico, não iônico, de baixo custo comercial, não tóxico e biodegradável como agente direcionador de estrutura [29].

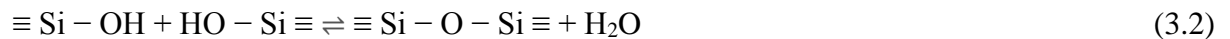
3.3.1 Síntese dos materiais mesoporosos

3.3.1.1 Polimerização da sílica

O caminho para se obter materiais porosos ordenados é muito similar ao processo sol-gel onde a polimerização é realizada em solução aquosa pela adição de um catalisador e uma fonte de sílica. Fontes moleculares de sílica que são comumente utilizadas são os alcoxisilanos como o ortosilicato de tetraetilo (TEOS) ou o silicato de sódio. Fontes não moleculares de silicato são, por exemplo, materiais que já estão polimerizados em processo sol-gel conduzindo para uma solução não homogenia. O primeiro passo da polimerização é a formação de grupos silanol pela hidrólise da fonte de silício precursora, o gel, em solução aquosa conforme indicado na equação (3.1):



A polimerização pode ocorrer através da água (oxilação) – conforme indicado na equação (3.2) –, ou por meio do álcool (alcoxilação) – conforme indicado na equação (3.3) –, produzindo as condensações:

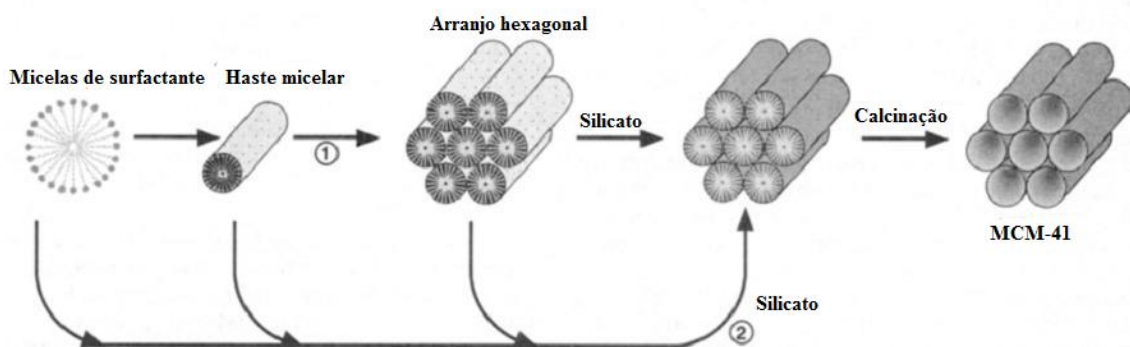


Essas reações de policondensação conduzem a um reticulado de polisilicatos o qual é precipitado durante a reação – essa dispersão é chamada de sol. Todas as reações são fortemente dependentes do pH e elas podem ser catalisadas por ácido ou base – com formação catiônica (sob condições ácidas) ou espécies de silicatos aniônicos [30].

3.3.1.2 Mecanismo de formação da mesoestrutura

O primeiro mecanismo usado para explicar a formação da estrutura dos materiais da família M41S foi proposto pelos pesquisadores da *Mobil Oil Corporation* [26]. Eles sugeriram que a estrutura é definida pela organização das moléculas de surfactante em cristais líquidos micelares que servem como moldes para a formação da estrutura MCM-41. Os resultados de microscopia e difração apresentados pelo material MCM-41 foram muito similares àqueles obtidos a partir das fases micelar e de cristal líquido de uma solução surfactante/água, o que acabou permitindo a proposta de um mecanismo para a formação dos mesoporos, denominado de mecanismo de molde cristal líquido ou “*Liquid Crystal Templating*” (LCT). Este modelo admite dois caminhos possíveis para a formação das estruturas mesoporosas (Figura 3.3). O primeiro caminho sugere a formação de uma fase de cristal líquida intacta antes da adesão das espécies de silicato, ou seja, o encapsulamento ocorre quando espécies inorgânicas aniônicas entram na região do solvente para equilibrar as superfícies hidrófilas catiônicas das micelas do surfactante. A segunda rota acontece quando a introdução das próprias espécies inorgânicas medeia o ordenamento dos cristais líquidos, ou seja, a adição de silicato resulta em um ordenamento subsequente do envolto das micelas do surfactante.

Figura 3.2.3 Mecanismo LCT apresentando os dois caminhos possíveis para a formação do MCM-41: (1) Cristal líquido inicializado, (2) Ânion silicato inicializado



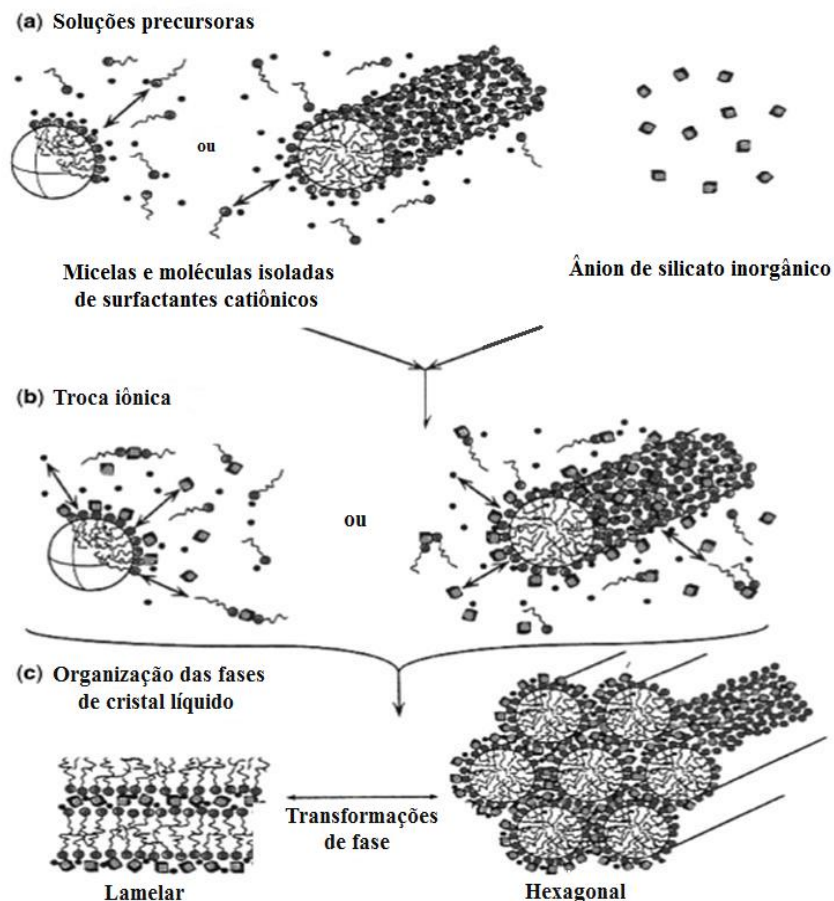
Fonte: Adaptado de BECK et al. (1992) [26].

Muitos pesquisadores investigaram o mecanismo de formação do MCM-41, pois embora os pesquisadores da *Mobil* tivessem proposto um modelo para a formação do material, este não especificava os detalhes desse mecanismo e também sabe-se que a fase cristal líquida não se forma com baixa concentração de surfactante o que torna inconsistente a formação do MCM-41 a partir da rota 1 (Figura 3.3). Contudo o caminho 2 (Figura 3.3) e a interação eletrostática entre as cargas positivas do surfactante e as cargas negativas dos silicatos hidrolisados explicam o êxito na formação do material [21,31].

Segundo Wan e Zhao (2007) [24] este mecanismo inicialmente proposto pelos cientistas da *Mobil* é essencialmente admitido como verdadeiro, porque essas duas vias incluem basicamente todas as possibilidades de formação dos materiais mesoporosos. A razão para os diferentes caminhos de reação resulta das mudanças entre as propriedades dos surfactantes, depende da sua concentração em solução e da presença de outros íons [31].

Stucky e colaboradores (*apud* CORMA 1997) [20] desenvolveram um modelo que explicasse a organização cooperativa entre as moléculas orgânicas e inorgânicas. Dividiu-se o processo global em três passos: i) ligação multidentada de oligômeros de silicato e os surfactantes catiônicos; ii) polimerização preferencial na região surfactante-silicato; e iii) balanço de densidade de cargas entre o surfactante e o silicato (Figura 3.4).

Figura 3.4 Representação esquemática da organização cooperativa das mesofases silicato-surfactante (mecanismo da auto-organização cooperativa).



Fonte: Adaptado de CORMA, A. (1997) [20].

De fato, os autores propuseram uma síntese generalizada cuja interação entre a mesofase e a reação de policondensação da fonte de sílica é conduzida por quatro rotas sintéticas, que são

S^+I^- , S^+I^+ , $S^+X^-I^-$ e $S^-X^+I^+$, onde, (S^+) surfactante catiônico, (S^-) surfactante aniônico, (I^+) precursor inorgânico catiônico, (I^-) precursor inorgânico aniônico, (X^+) contra íon catiônico e (X^-) contra íon aniônico. A ideia desse método é que haverá a condensação da espécie inorgânica no surfactante quando existir uma complementariedade eletrostática na interface do composto inorgânico/orgânico. Portanto, poderá haver formação de materiais generalizados, como exemplo, a possibilidade de formação de mesoestruturas a partir de óxidos de metais de transição [32].

Em contrapartida, Pinnavaia *et al.* (1995) [33], preparou uma sílica mesoporosa através da hidrólise do tetraetilortossilicato (TEOS) na presença de um surfactante neutro, de baixo custo, não tóxico, não iônico e biodegradável. A mesoestrutura formada entre o surfactante neutro e o precursor inorgânico ocorreu através de ligações de hidrogênio na interface da superfície hidrofílica das micelas do agente direcionador de estrutura e dos produtos da hidrólise do TEOS.

Entre todos os mecanismos para formação da mesoestrutura discutidos anteriormente é necessário realizar uma etapa posterior, que irá conferir ao material sua porosidade característica. Esta é obtida com a remoção do molde (*template*) do composto entre as fases inorgânicas e orgânicas tal como foram sintetizadas. O método mais comum para remover o *template* é a calcinação. A temperatura de calcinação deve ser mais baixa que a temperatura de estabilidade térmica do material mesoporoso e maior do que 350 °C para remover completamente o *template* [34].

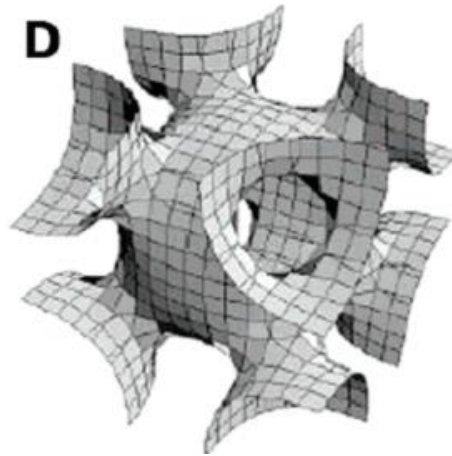
3.3.2 SBA-16

Com o avanço e o desenvolvimento dos mecanismos de síntese, uma grande variedade de materiais mesoporosos com diferentes mesoestruturas tem sido sintetizados. Tais com arranjo bidimensional (hexagonal do grupo espacial $p6mm$), com arranjo tridimensional (cúbica dos grupos espaciais $Pm3m$, $Pm3n$, $Fd3m$, $Im3m$ e etc.), e também com diferentes composições (sílica, óxidos de metais de transição e até mesmo polímeros e carbono) [35-39].

Entre os diversos tipos de materiais, o SBA-16 da família *Santa Barbara Amorfa* destaca-se por ter um processo de síntese de fácil execução e utilizar matéria prima de fácil obtenção e baixo custo, além de ter uma estrutura mesoporosa com um arranjo de mesoporos tridimensional (3D) e morfologia esférica, correspondendo ao grupo espacial $Im3m$ (Figura 3.5), que possui um arranjo cúbico de corpo centrado em que cada mesoporo está

conectado a oito mesoporos vizinhos através de aberturas para formar um sistema de rede mesoporosa multidirecional [24].

Figura 3.5 Modelo estrutural do mesoporo com simetria $Im\bar{3}m$



Fonte: Adaptado de WAN, Y.; ZHAO, D. (2007) [24].

Em comparação com outros materiais de sílica mesoporosas, tais como, MCM-41 e MCM-48, os materiais SBA-16 apresentam algumas vantagens importantes como paredes mais espessas, geometria de poros e canais maiores, maior estabilidade térmica e transferência de massa mais favorável do que os arranjos bidimensionais dos materiais mesoporosos hexagonais devido à conectividade tridimensional dos canais. Esta última propriedade é muito importante, uma vez que o SBA-16 minimiza os problemas de transferência de massa em reagentes e produtos volumosos o que pode ser encontrados em outros materiais mesoporosos [34].

3.3.2.1 Síntese de SBA-16

A maneira comumente utilizada para sintetizar SBA-16 é descrita por Zhao *et al.* (1998) [29]. Em uma preparo típico, 4,0 g de Pluronic F127 ($EO_{106}PO_{70}EO_{106}$) é dissolvido sob agitação em 30 g de água e 120 g de solução de HCl (2 mol L^{-1}). São adicionados 8,50 g de TEOS e a mistura é agitada em temperatura ambiente por 20 horas. Logo após, a mistura é envelhecida em um tratamento hidrotérmico a $80 \text{ }^\circ\text{C}$ por um dia sem agitação. Então o produto sólido é filtrado e lavado com água destilada e depois é seco em temperatura ambiente. Por fim a calcinação é realizada aumentando temperatura a partir da temperatura ambiente por 8 horas até $500 \text{ }^\circ\text{C}$, e mantendo aquecido nesta temperatura por mais 6 horas.

No entanto, a partir dessa rota básica de síntese, diversos autores estudaram variações desse método, alterando o pH da solução, a temperatura de síntese, a fonte de sílica e sua concentração, tempo de agitação, a quantidade de surfactante e a adição de um co-surfactante.

Essas melhorias possibilitaram a alteração da morfologia do material, o parâmetro de rede, a espessura da parede dos poros, o tamanho dos poros e propriedades de microporosidade, dentre os quais podem ser citados:

- i. Efeito da concentração de sílica: alteração no tamanho do poro (3,1-4,0 nm), espessura de parede (8,57-9,14 nm), e microporosidade (44-67%) foram obtidas com a simples variação da concentração de sílica na síntese de SBA-16. Concluiu-se que quanto maior o teor de sílica o tamanho do poro é reduzido, e a microporosidade e a espessura de parede aumentada [40].
- ii. Efeito sobre o tempo de agitação: SBA-16 foi sintetizada por irradiação de micro-ondas e sua morfologia foi controlada pelo tempo de agitação e pelo tempo de irradiação de micro-ondas. O material exibiu uma morfologia a partir de uma forma esférica desordenada até assumir uma estrutura rombododecaédrica ou decaoctaedral [41].
- iii. Efeito sobre a temperatura de síntese: SBA-16 foi sintetizado com variação da temperatura de síntese de 1 °C até 40 °C, obteve-se, a partir das amostras sintetizadas, uma variação no tamanho das partículas esféricas de SBA-16 (0,5-8 µm) sendo que as partículas diminuíram em tamanho à medida que a temperatura de síntese foi aumentada [42].
- iv. Efeito do uso de um co-surfactante: SBA-16 foi sintetizada com a adição de um co-surfactante, brometo de cetil-trimetil-amônio (CTBA). Obteve-se uma estrutura mesoporosa altamente ordenada, com morfologia esférica e com excelentes propriedades térmicas, hidrotérmicas e mecânica, além de ter o tempo de tratamento hidrotérmico reduzido de 48 horas para 8 horas [43].
- v. Uso de fontes alternativas de sílica: com a finalidade de criar uma rota sustentável para a síntese de materiais mesoporosos, através do uso de uma fonte de sílica ambientalmente amigável, como a casca de arroz, SBA-16 foi preparada e sua atividade catalítica foi estudada quando estanho foi incorporado à estrutura do SBA-16 [44]. De modo análogo SBA-16 foi produzido a partir de uma fonte de sílica extraída do tronco da cana, posteriormente o SBA-16 foi modificado com Ni(II) e preparado para ser aplicado na oxidação eletrolítica de metanol [45].

3.3.2.2 Aplicações do SBA-16

A facilidade do método de preparação, a estrutura ordenada e o controle sobre o tamanho e a forma de seus poros, torna o SBA-16 um material versátil, potencialmente aplicável em muitas áreas da ciência e engenharia dos materiais.

Nos últimos anos tem-se desenvolvido um grande número de pesquisas sobre as potenciais aplicações do SBA-16 nas mais diversas áreas, das quais pode-se destacar:

- i. Em adsorção: na adsorção de biomoléculas, como albumina de soro bovino, lisozima e celulase se mostrando muito eficaz [46]; na adsorção de dióxido de carbono, SBA-16 foi impregnado com 50% de polietilenoimina, e obteve-se um comportamento reversível de adsorção/dessorção com uma recuperação maior que 99% [47].
- ii. Em catálise: em processos de epoxidação do ciclohexeno através do tungstênio incorporado ao SBA-16 [48]; na hidrodessulfurização realizado com o ternário Co-Mo-W aderido a estrutura do SBA-16, o qual apresentou melhores resultados quando comparado com as mesmas modificações realizadas em suporte de SBA-15 [49]; para a reação de cianosilação onde finos filmes de SBA-16 foram formados dentro de um microreator que serviu como suporte para a catálise [50]; em hidrotreamento de subprodutos da produção de óleo de oliva, catalisadores de SBA-16 contendo Co-Mosulfurados foram utilizados, demonstrando ser mais ativo que os catalisadores comerciais de NiMo/Al₂O₃, sendo que, o CoMo/SBA-16 se mostrou mais apropriado na formação de produtos e na remoção de funções que contém oxigênio em relação aos outros tipos de materiais mesoporosos neste tipo de catálise [51].
- iii. Em sensores: um filme de sílica mesoporosa tipo SBA-16 foi fabricado como um dispositivo baseado em um sistema de superfície fotovoltaica (SPV) e aplicado como sensor de gás NO e NO₂. Obteve-se uma resposta recuperável muito maior do que um sensor SPV comum sem o filme da sílica mesoporosa. Este ganho foi atribuído às características da estrutura em 3D do SBA-16 [52, 53]; SBA-16 dopado com Li e tratada pelo método de digestão por micro-ondas, sendo estudada sua sensibilidade à umidade em temperatura ambiente, na faixa de 11 a 95% UR, o qual foi obtido uma alteração de impedância em mais que

três ordens de magnitude sob quase toda faixa de umidade relativa, provando ser amplamente aplicável para este uso [54, 55].

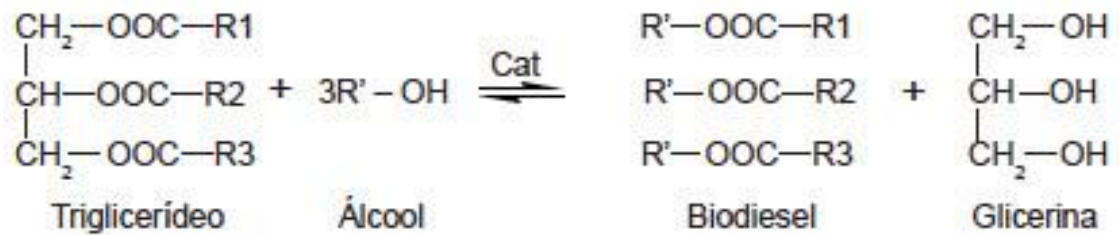
- iv. Em sistemas de liberação de fármacos: um simplificado método foi desenvolvido para sintetizar SBA-16 com morfologia esférica e tamanho de poro controlado com a adição do copolímero brometo de cetil-trimetil-amônio (CTAB). Seu uso além de obter um bom controle da morfologia do material também reduziu consideravelmente o tempo de síntese. O controle da temperatura de síntese, por si só, também foi eficaz no controle do tamanho dos poros do material. Por fim, este material foi aplicado como meio condutor de um medicamento pouco solúvel em água, o anti-inflamatório indometacina. Concluiu-se que o medicamento pode ser efetivamente carregado nos mesoporos do SBA-16 e sua taxa de dissolução foi melhorada quando comparada com outros cristais que fazem a mesma função [56].

3.4 BIODIESEL

A lei 11.097/2005 dispõe sobre a introdução do biodiesel na matriz energética brasileira e define o biodiesel como sendo um biocombustível derivado de biomassa renovável para uso em motores a combustão interna ou, conforme regulamento, para outro tipo de geração de energia, que possa substituir parcial ou totalmente combustíveis de origem fóssil [57]. E a lei 13.033/2014 define uma adição obrigatória de biodiesel ao óleo diesel derivado do petróleo em 7% medidos em volume, deixando um limite de 27,5% ao qual essa mistura poderá ser elevada [58].

Quimicamente o biodiesel pode ser definido como um combustível composto de ésteres monoalquílicos sintetizados através de reações de transesterificação e/ou esterificação de ácidos graxos de cadeia longa, a partir de fontes renováveis, tais como óleos vegetais e gorduras animais, que são constituídos principalmente de moléculas de triglicerídeos e menores quantidades de mono e diglicerídeos [59]. O meio mais comum de se obter o biodiesel consiste na transesterificação de óleos vegetais e/ou gorduras animais, usando um álcool de cadeia curta e um catalisador. A reação ocorre entre um lipídeo (mono, di e triglicerídeos) e um álcool de cadeia curta (metanol ou etanol), produzindo ésteres e um subproduto, o glicerol ou glicerina, conforme a reação demonstrada na Figura 3.6.

Figura 3.6 Reação genérica para produção de biodiesel



O biodiesel é considerado um combustível verde, pois é produzido a partir de recursos renováveis que não interfere no ciclo do carbono, ou seja, o dióxido de carbono gerado a partir da queima do biodiesel é capturado pela área verde que o gerou, ao contrário da queima do diesel derivado do petróleo. Portanto, o biodiesel é apontado como uma alternativa bastante promissora ao diesel derivado de petróleo na redução do efeito estufa.

A norma Europeia EN 14214 estipula que o biodiesel uma percentagem mínima de ésteres metílicos de 96,5% em massa, e apesar de poder ser derivado de diferentes fontes de matéria-prima, o biodiesel apresenta propriedades físico-químicas similares ou superiores à do diesel derivado do petróleo, conforme indicado na Tabela 3.2 [60].

Tabela 3.2 Propriedades químicas do diesel convencional e do biodiesel

	Diesel	Biodiesel
Gravidade Específica	0,85	0,88
Ponto de Fulgor (K)	333-353	373-473
Ponto de turvação (K)	258-278	270-285
Água (vol%)	0,05	0,05
Carbono (vol%)	87	77
Enxofre (vol%)	0,05	0,05
Número de Cetano	40-55	48-60

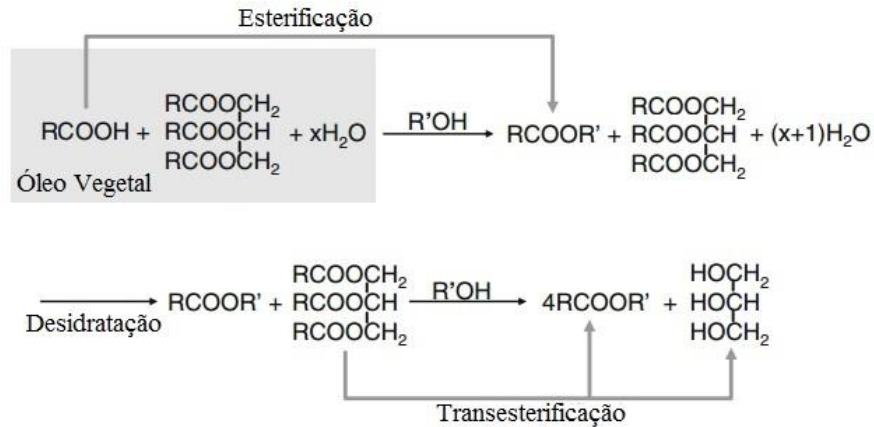
Fonte: Adaptado de HELWANI et al. (2009) [60].

3.4.1 Catálise heterogênea para produção de biodiesel

Um processo para produção de biodiesel a partir de óleo vegetal pode ser representado conforme a Figura 3.6. As reações ocorrem na presença de um catalisador ácido e de um álcool, normalmente o metanol ou o etanol, sendo que, os ésteres monoalquílicos são formados através

da esterificação de ácidos graxos e da transesterificação de moléculas de triglicerídeos que estão presentes no óleo vegetal, gerando ainda glicerol e água como subproduto [61].

Figura 3.7 Produção de biodiesel a partir de um óleo vegetal através das reações de esterificação-transesterificação, em meio à catálise ácida



Fonte: Adaptado de Hara, M. (2010) [61].

O processo para obtenção de biodiesel pode ser realizado via catálise homogênea ou heterogênea, sendo que a primeira permite obter velocidades de reação superiores, em comparação à catálise heterogênea, uma vez que não há limitações difusionais que ocorrem em catalisadores porosos. Contudo, a recuperação do catalisador é muito mais difícil ou impossível, o que torna o processo mais moroso e economicamente dispendioso [62].

Em geral, processos de produção de biodiesel por catálise heterogênea têm menos etapas de operações unitárias, processos de neutralização não são requeridos, a separação do produto é simples e o catalisador pode ser reutilizado [63]. Ainda, catalisadores heterogêneos ácidos têm algumas vantagens sobre os catalisadores sólidos básicos, como o fato desses materiais poderem realizar a esterificação de ácidos graxos de cadeia longa e por serem menos afetados pela água durante a conversão dos ésteres [64].

A esterificação de ácidos carboxílicos de cadeia longa, tais como o ácido oleico, é importante no contexto da produção de biodiesel, pois ele está presente em grandes quantidades na grande maioria de óleos vegetais, como os de soja, de girassol, de jatrofa, de colza, de pongamia entre outros [65].

Neste contexto, diversos catalisadores ácidos mesoporosos tem sido desenvolvidos, devido ao seu diâmetro de poros ser favorável no processamento de moléculas grandes presentes nos ácidos graxos, dos quais podem-se destacar:

- i. Titânio ancorado a SBA-12 e SBA-16 foram utilizados pela primeira vez na esterificação metílica de ácido oleico, atingindo uma conversão máxima de 90% em 8 horas de reação a 160 °C [66].
- ii. Zircônia sulfatada mesoporosa nanocristalina foi utilizada na esterificação metílica de ácido oleico presente no óleo de soja, obtendo uma conversão máxima de 85% em 80 minutos de reação a 60 °C [67].
- iii. *Ordered Mesoporous Carbon* (OMC) funcionalizado com o grupo SO₃H foi utilizado na esterificação metílica ou etílica de ácido oleico e ácido palmítico com uma conversão máxima de 86% para o ácido oleico com 2 horas de reação a 70 °C [68].
- iv. Ácido silicotungstico ancorado na sílica mesoporosa KIT-6 foi utilizado na conversão de diversos ácidos graxos através da esterificação, obtendo uma conversão máxima de 99% para o ácido palmítico em 3 horas de reação a 70 °C [69].

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 MATERIAIS

Para a síntese da SBA-16, sua funcionalização e reação de esterificação foram utilizados os seguintes materiais:

- Cinzas do bagaço da cana-de-açúcar coletada de uma usina localizada na região de Maringá, Paraná, Brasil;
- Hidróxido de Sódio (FMaia, 97%);
- Ácido Clorídrico (FMaia, 37%);
- Pluronic F-127[®](Sigma Aldrich);
- Água deionizada.
- Mercaptopropiltrimetoxissilano (Sigma Aldrich);
- Tolueno (FMaia, 99,5%)
- Peróxido de hidrogênio (Anidrol, 35%)
- Cloreto de sódio (FMaia, 99,5%)
- Ácido Oleico PA (Synth)
- Metanol PA (FMaia)

4.2 MÉTODOS EXPERIMENTAIS

4.2.1 Síntese da SBA-16

Primeiramente, com a finalidade de remover a umidade e matéria orgânica remanescente das cinzas, a CBCA foi aquecida em mufla por 4 horas a 600 °C, com taxa de 20 °C min⁻¹. O material resultante, denominado CBCA600, foi então usado como precursor de sílica na síntese da SBA-16, onde 4 gramas de CBCA600 foi misturada com 6 gramas de NaOH (razão mássica CBCA600:NaOH de 1:1,5 m/m) em um cadinho de níquel, obtendo-

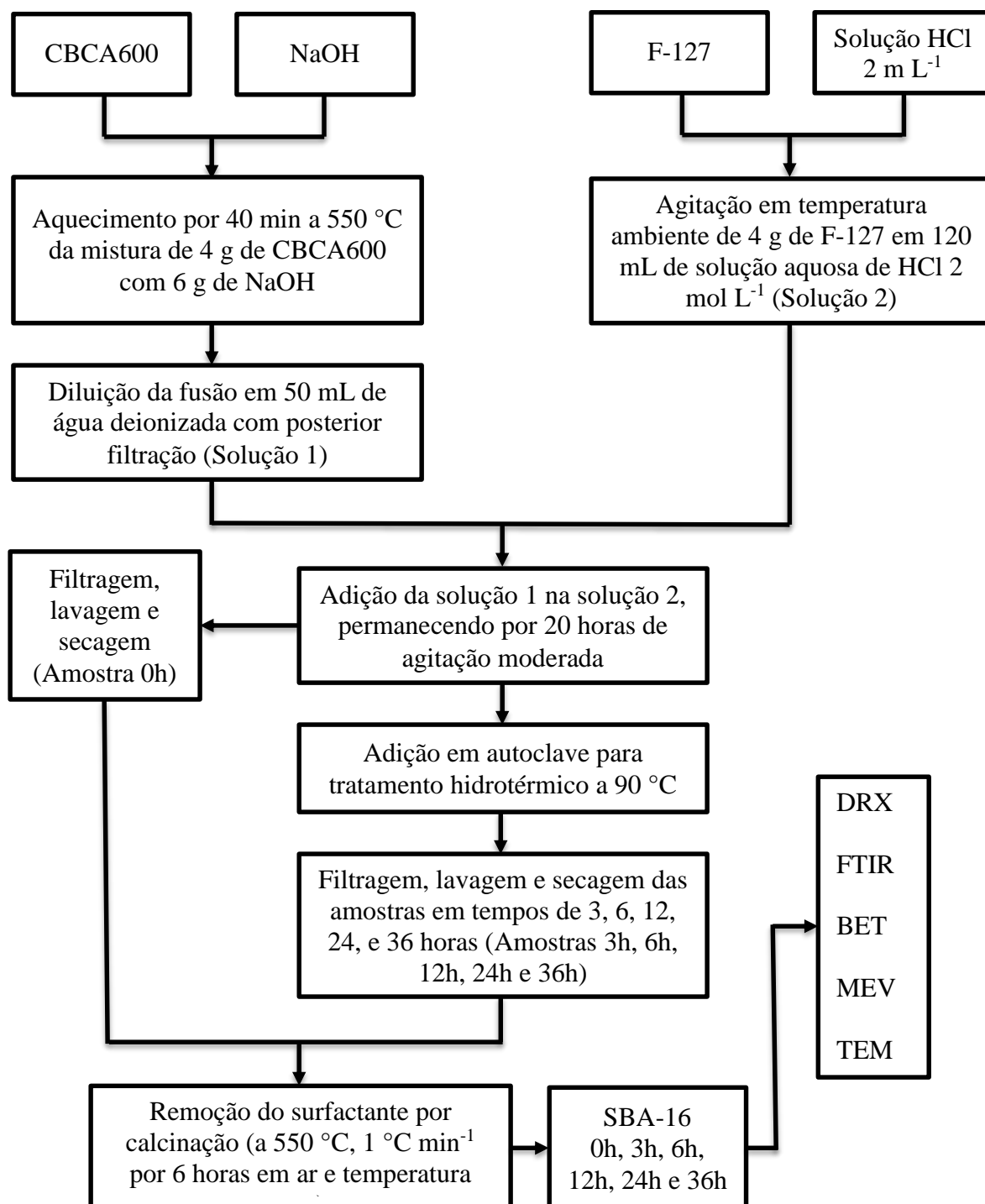
se uma mistura homogênea. Então, essa mistura foi fundida em uma mufla por 40 minutos a 550 °C em ar e pressão atmosférica. O resultado dessa fusão alcalina foi dissolvida em 50 mL de água deionizada, posteriormente filtrada formando a *solução 1*.

Paralelamente, 4 gramas do surfactante Pluronic F-127 (EO₁₀₆PO₇₀EO₁₀₆, EO = poli- (óxido etileno), PO = poli- (óxido propileno); Sigma Aldrich) foram adicionadas em 120 mL de solução aquosa de HCl (2 mol L⁻¹). A mistura foi agitada sob temperatura ambiente até a formação de uma solução homogênea (*solução 2*). Então a *solução 1* foi adicionada lentamente na *solução 2* e mantida em agitação moderada por 20 horas em temperatura ambiente. Após esse período, houve a formação de um precipitado que foi filtrado, lavado com água deionizada e seco a 80 °C por 4 horas (**amostra 0h**). O gel restante foi transferido para uma autoclave de inox com copo de teflon, sendo então, submetida a um tratamento hidrotérmico a 90 °C por 3, 6, 12, 24 e 36 horas (**amostras 3h, 6h, 12h, 24h e 36h**). As amostras obtidas foram filtradas, lavadas e secas em estufa a 80 °C por 4 horas. O direcionador de estrutura (Pluronic F-127[®]) foi removido via calcinação em ar atmosférico a 550 °C, taxa de 1 °C min⁻¹, por 6 horas. Este procedimento experimental está representado esquematicamente no fluxograma da Figura 4.1.

4.2.2 Funcionalização da SBA-16/0h com o grupo SO₃H

A amostra SBA-16/0h selecionada foi funcionalizada com o grupo SO₃H conforme o método descrito por Pirez *et al.* (2014) [70]. O método consistiu em adicionar 1,0 g de SBA-16/0h em solução contendo 1,0 mL de mercaptopropiltrimetoxisilano (MPTMS) e 30 mL de tolueno. Essa solução ficou em refluxo a 60 °C com contínua agitação por 24 horas. O material foi filtrado lavado com água deionizada e seco em temperatura ambiente, resultando em um sólido funcionalizado com o grupo tiol (R-SH). Então os grupos tiol foram convertidos em grupos SO₃H através da oxidação por 24 horas em 30 mL de peróxido de hidrogênio sob agitação e à temperatura ambiente.

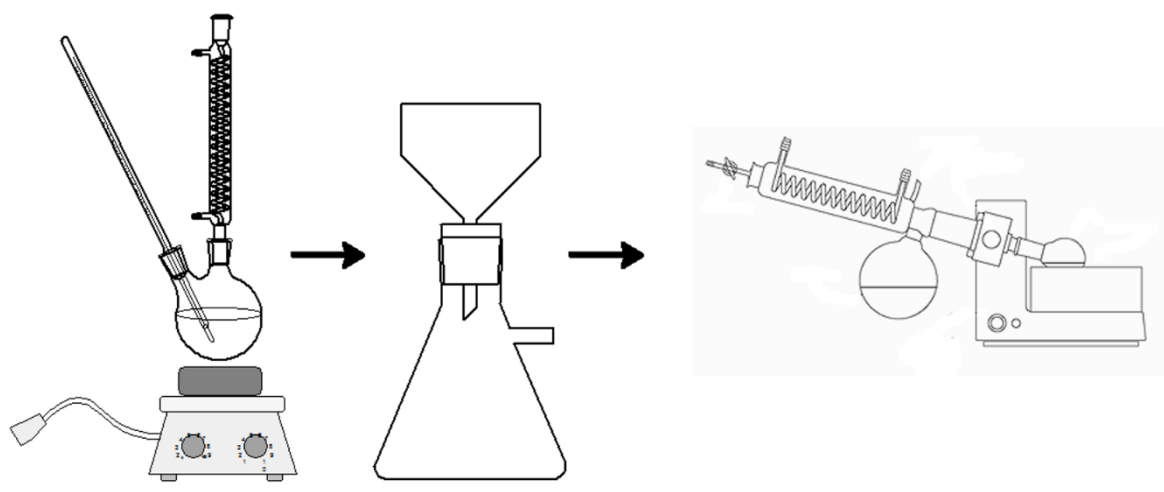
Figura 4.1 Fluxograma das etapas de síntese e análise das amostras de SBA-16



4.2.3 Esterificação

As reações foram realizadas em batelada, usando um balão de 100 mL equipado com um agitador magnético, uma chapa de aquecimento, um termômetro e um condensador de refluxo, conforme descrito na Figura 4.2. Uma mistura reacional contendo 5,0 g de ácido oleico, 14,17 g de metanol e 0,5 g de catalisador SBA-16/0h funcionalizado. A razão molar de álcool para ácido oleico foi de 25:1 e a quantidade de catalisador foi de 10% em massa (massa de catalisador pela massa de ácido oleico). O teste catalítico consistiu em três reações, sendo as duas primeiras à temperatura fixa de 110 °C com tempo reacional de 2 e 6 horas. Um terceiro teste ocorreu à temperatura e tempo intermediário de 100 °C e 4 horas. Após o término das reações o catalisador foi separado da fase líquida por filtração, o balão foi lavado com cerca de 20 mL de metanol e o produto foi recuperado após ficar cerca de 20 minutos em um evaporador rotativo a 80 °C.

Figura 4.2 Esquema para obtenção de biodiesel a partir da esterificação de ácido oleico



4.3 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

Os sinais característicos da célula unitária da SBA-16 foram investigado através da técnica de difração por raios X à baixo ângulo (DRX), as bandas de absorção referentes às vibrações fundamentais da rede de sílica mesoporosa foram avaliados por meio da espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR). As propriedades texturais como porosidade, área específica e tamanho de poros foram calculadas pelas isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio a 77 K, e a análise da morfologia da SBA-16 foi realizada pela microscopia eletrônica de varredura (MEV) e

microscopia eletrônica de transmissão (MET). A atividade catalítica da SBA-16/0h funcionalizada com o grupo SO_3H foi investigada através da técnica de dessorção de amônia à temperatura programada (TPD). O rendimento da reação de esterificação metílica de ácido oleico foi avaliada por cromatografia em fase gasosa (CFG).

4.3.1 Difração de raios X a baixo ângulo

A estrutura das amostras de SBA-16 foi confirmada pela técnica de difração de raios X a baixo ângulo (DRX), em equipamento *Bruker D8-Advance* utilizando fonte de $\text{Cu-K}\alpha$, tensão de 40 kV, corrente de 35 mA, com amplitude de passo de $0,01^\circ$ e ângulo de incidência entre $0,5^\circ < 2\theta < 5,0^\circ$.

4.3.2 Espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier

As bandas de absorção referentes às vibrações fundamentais da rede de sílica mesoporosa foram avaliadas por meio da técnica da espectroscopia na região do infravermelho por transformada de *Fourier* (FTIR), em equipamento *BOMEM-Michelson MB-100* no intervalo de $400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ com resolução de 4 cm^{-1} utilizando a metodologia das pastilhas de KBr.

4.3.3 Adsorção física de N_2

As propriedades texturais da SBA-16 foram obtidas pelas isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio a 77 K no equipamento *Quanta Chrome NOVA-1200E Surface and Poro Analyzer*, provido do software *NovaWin*, versão 11.02, que ajustou o método de *Brunauer-Emmett-Teller* (BET), o volume de poros pelo método *Barrett-Joyner-Halenda* (BJH) e a distribuição de tamanho foi avaliada pelo método *Density functional theory* (DFT).

4.3.4 Microscopia Eletrônica de Varredura

A morfologia das partículas da SBA-16 foi analisada através de microscopia eletrônica de varredura (MEV) com ampliação de 1000 a 4500 vezes, em equipamento *Shimadzu SSX-550 Superscan*.

4.3.5 Microscopia Eletrônica de Transmissão

A microscopia eletrônica de transmissão (MET) foi realizada no equipamento *Shimadzu JEOL-JEM 1400* operado a 120 kV. Uma pequena quantidade da amostra foi colocada em suspensão em 10mL de álcool isopropílico e dispersa em aparelho de ultrassom. Uma gota dessa suspensão foi depositada sobre um suporte seco (diâmetro de 2 a 3 mm) constituído de uma face reticulada de cobre recoberta por um filme de carbono.

4.3.6 Dessorção de amônia à temperatura programada (TPD-NH₃)

A análise TPD-NH₃ foi realizada em um equipamento modelo *AutoChem II 2920*, marca *Micromeritics*, com adsorção de amônia realizada a 100 °C e dessorção na faixa de 100 °C até 600 °C.

4.3.7 Cromatografia em fase gasosa (CFG)

A análise foi feita em cromatógrafo gasoso acoplado a um detector por ionização de chama (FID), marca *Thermos®* modelo 3300, equipado com um injetor automático e coluna capilar de sílica fundida CP-7420 SELECT-FAME (100 m comprimento x 0,25 mm de diâmetro interno, e espessura do filme 0,39 μm). As temperaturas do injetor e da coluna foram de 230 e 240 °C, respectivamente. Inicialmente, a temperatura da coluna foi mantida a 165 °C por 18 minutos. Então foi elevada a 235 °C a uma taxa de 4 °C min⁻¹. Os fluxos dos gases ultrapuros (*White Martins, Brasil*) utilizados foram 1,2 mL min⁻¹ para gás de arraste (H₂); 30 mL min⁻¹ para o gás auxiliar (N₂); 30 mL min⁻¹ para o H₂ e 300 mL min⁻¹ para o ar sintético. O tempo total de teste cromatográfico foi de 32,5 minutos. Para cada análise foi injetada 1mL da amostra no equipamento com Split de 1/80. O tempo de retenção e a percentagem do pico da área foram processados pelo *software Chromquest 5.0*.

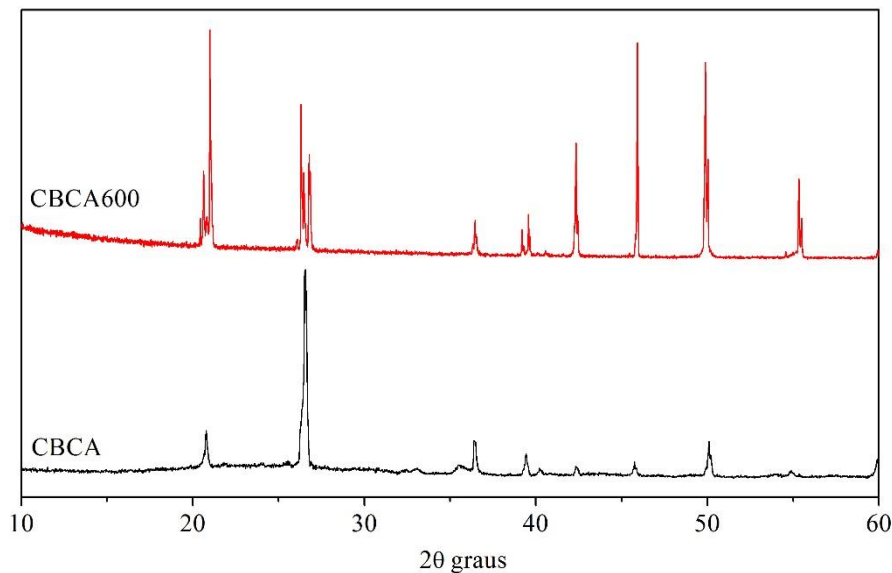
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 CARACTERIZAÇÃO DAS CINZAS

5.1.1 Difração de raios X

As cinzas de bagaço de cana-de-açúcar utilizadas na síntese da SBA-16 foram previamente caracterizadas por MOISÉS (2014) [71]. A Figura 5.1 apresenta os difratogramas de raios X para as amostras CBCA e CBCA600. Os sinais de difração para as amostras CBCA e CBCA600 indica as fases cristalinas de quartzo (padrão 07-0346). O estreitamento e aumento na contagem dos sinais demonstram o aumento da cristalinidade das cinzas após a calcinação a 600 °C.

Figura 5.1 Difratograma de raios X para amostras de CBCA e CBCA600



Fonte: Adaptado de MOISÉS, M. P. (2014) [71].

5.1.2 Espectrometria de fluorescência de raios X (FRX)

A composição química das cinzas, CBCA e CBCA600, são apresentadas na Tabela 5.1. Nesta análise é possível notar os valores de SiO₂ para CBCA e CBCA600 de 86,2% e 92,0%, respectivamente, o que é desejável já que o silício é o principal constituinte da SBA-16. Também verifica-se que houve a diminuição da percentagem mássica dos óxidos da CBCA600 em relação a CBCA, o que é desejável, pois em grandes quantidades podem precipitar na forma de hidróxidos devido à alta basicidade do meio reacional.

Tabela 5.1 Composição química da CBCA e CBCA600

	CBCA	CBCA600
	% massa	
Al ₂ O ₃	2,8	1,6
SiO ₂	86,2	92,0
K ₂ O	2,4	1,0
CaO	1,5	0,8
Fe ₂ O ₃	2,9	1,5
P ₂ O ₅	1,6	1,1
TiO ₂	1,9	0,6
Outros elementos	0,7	1,4

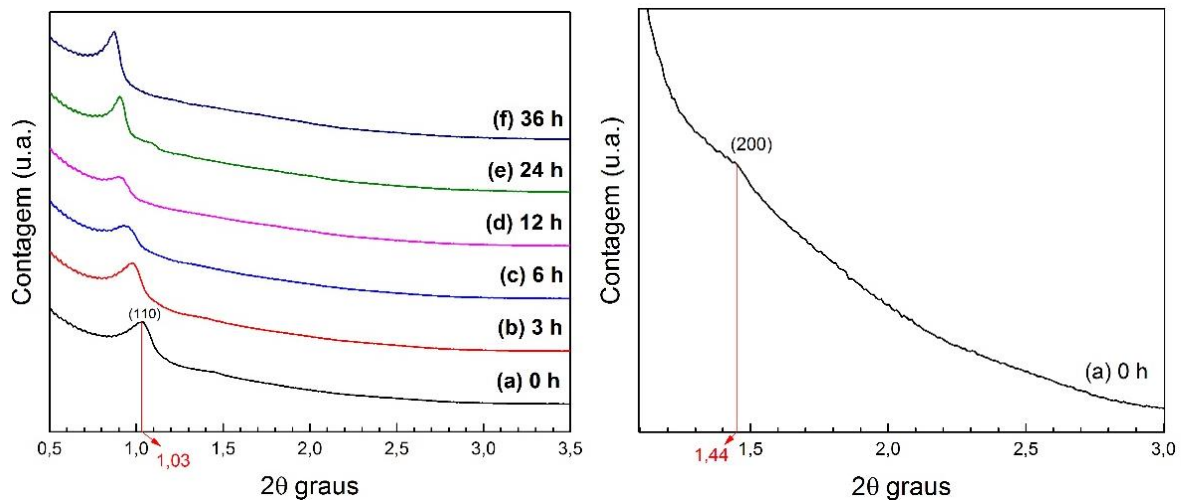
Fonte: Adaptado de MOISÉS, M. P. (2014) [71].

5.2 CARACTERIZAÇÃO DA SBA-16

5.2.1 Difração de Raios X a baixo ângulo

No gráfico apresentado na Figura 5.2 estão ilustrados os difratogramas de raios X das amostras de SBA-16. Todas as amostras apresentaram o mesmo padrão de difração, exceto por uma ligeira mudança na posição do primeiro sinal de difração, que se desloca em ângulos 2θ decrescente à medida que há o aumento do tempo de tratamento hidrotérmico. Como consequência há o aumento do diâmetro dos poros e o aumento da espessura da parede da estrutura da SBA-16 [24]. Esse resultado também é explicado pelo aumento de tamanho da célula unitária da SBA-16, dado o incremento do parâmetro de rede a_0 , concordando com os resultados obtidos referentes às propriedades texturais e estruturais da Tabela 5.2.

Figura 5.2 (Esquerda) Difratogramas de raios X das amostras calcinadas de SBA-16: (a) 0h, (b) 3h, (c) 6h, (d) 12h, (e) 24h e (f) 36h. (Direita) Ampliação do difratograma de raios X da amostra (a) 0h



Os sinais característicos da SBA-16 devem corresponder aos planos de uma estrutura cúbica de corpo centrado (CCC), ou seja, para indexar a estrutura da SBA-16 como pertencente ao grupo espacial $Im\bar{3}m$, deve-se verificar sinais de difração nos planos (1 1 0), (2 0 0) e (2 1 1) [29]. Para avaliar os planos apresentados utiliza-se das equações da Lei De Bragg (Equação 5.1 e 5.2), e do parâmetro de rede de estruturas cúbicas (Equação 5.3).

$$(n \cdot \lambda) = 2 \cdot d_{hkl} \cdot \text{sen}(\theta) \quad (5.1)$$

$$d_{hkl} = \frac{a_0}{\sqrt{h^2+k^2+l^2}} \quad (5.2)$$

$$a_0 = \sqrt{2} \cdot d_{110} \quad (5.3)$$

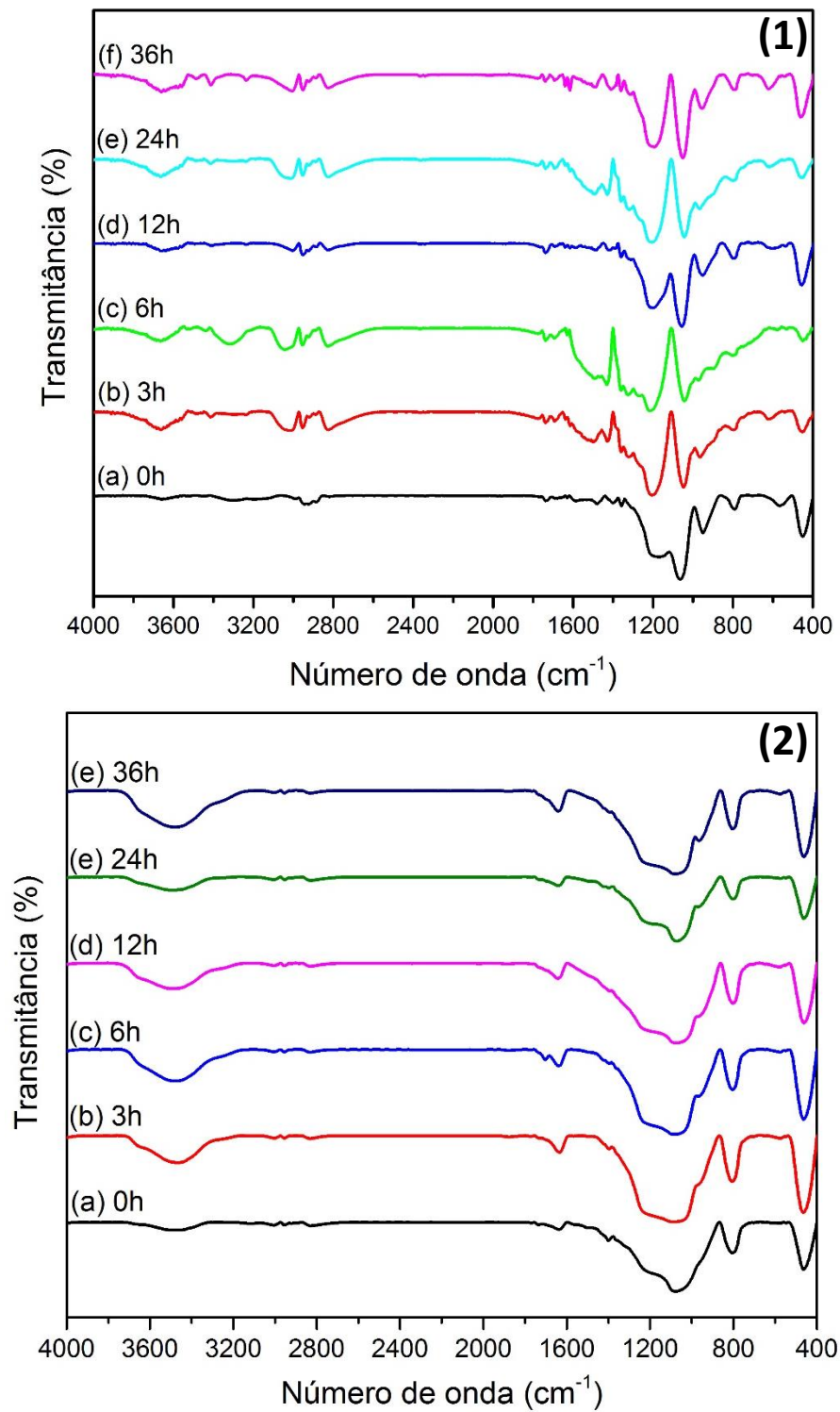
Com essas equações supracitadas pode-se adotar, por exemplo, o difratograma da amostra 0h para avaliação dos planos característicos da estrutura CCC. Este apresenta um intenso pico de difração 2θ em $1,03^\circ$. Se o primeiro pico pertence ao plano (1 1 0) da fase cúbica, então os planos (2 0 0) e (2 1 1) devem aparecer em $2\theta = 1,456^\circ$ e $1,784^\circ$, respectivamente. O difratograma ampliado da amostra 0h apresenta um pico em $2\theta = 1,44^\circ$ o que representa bem o plano (2 0 0) entre o resultado teórico e o experimental. Logo o padrão de DRX apresentado pelas amostras podem ser indexadas aos planos (1 1 0), (2 0 0) e (2 1 1) correspondente a estrutura cúbica $Im\bar{3}m$ [29,41].

5.2.2 Espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier

A Figura 5.3 apresenta o espectro na região de infravermelho por transformada de Fourier das amostras de SBA-16 antes e após serem calcinadas. Para ambos os espectros é possível notar as vibrações fundamentais da rede de sílica, em torno de 460, 810, 960, 1080-1200, 1640, 3100-3700 cm^{-1} . A banda em torno de 460 cm^{-1} está relacionada ao modo de vibração de deformação Si-O-Si, a banda em torno de 810 cm^{-1} é relativa ao estiramento simétrico da ligação Si-O-Si, a banda em 960 cm^{-1} é atribuída ao estiramento da ligação silanol Si-OH. A região de 1080-1200 cm^{-1} é relativa ao estiramento assimétrico da ligação Si-O-Si, a banda em torno de 1640 cm^{-1} refere-se a vibração de deformação da ligação O-H da água e a banda larga na região de 3100-3700 cm^{-1} , relaciona-se aos modos de estiramento da ligação O-H da água ou do grupo silanol (SiO-H) [43,72,73]. Também estão presentes as banda de estiramento dos átomos de hidrogênio ligados a átomos de carbono localizadas na região entre 2800-3000 cm^{-1} , o que corresponde as ligações C-H de carbono sp^3 das cadeias do surfactante, e a banda em torno de 1470 cm^{-1} refere-se à deformação das ligações C-H, de carbono sp^2 ,

relativa ao direcionador de estrutura [74]. Os espectros antes e após a calcinação mostram que a estrutura da sílica mesoporosa está presente em todas as amostras analisadas, e que o Pluronic F-127[®] foi parcialmente removido com a calcinação, pois manteve-se os sinais característicos, com menor intensidade, das ligações C-H do surfactante na região de 2800-3000 cm^{-1} e a banda entorno de 1470 cm^{-1} . Entretanto essas bandas podem ser atribuídas à saturação do agente direcionador de estrutura durante a calcinação, fato que, pode ocorrer mas que não prejudica as propriedades texturais do material.

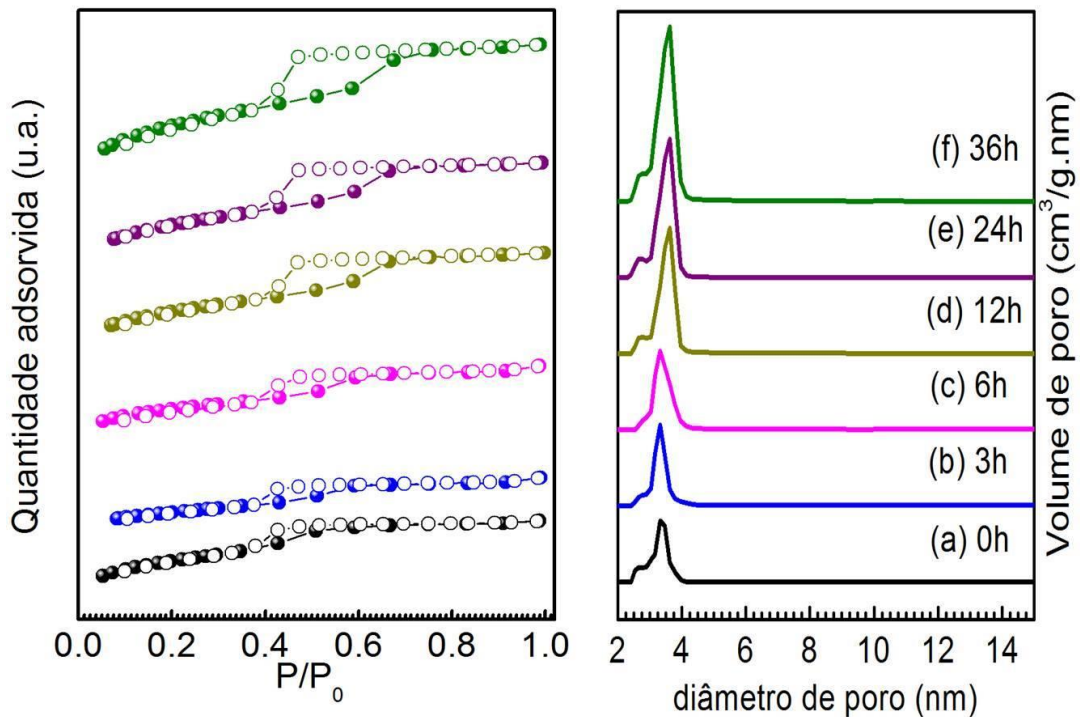
Figura 5.3 Espectros de FTIR das amostras de SBA-16: (a) 0h, (b) 3h, (c) 6h, (d) 12h, (e) 24h e (f) 36h. Antes (1) e após (2) a calcinação



5.2.3 Adsorção física de N₂

As isotermas de adsorção/dessorção de N₂ e a distribuição de tamanho de poros das amostras de SBA-16 sintetizadas em diferentes tempos de tratamento hidrotérmico são apresentadas na Figura 5.4. À esquerda é apresentado as isotermas de adsorção/dessorção de N₂, as quais atribui-se isotermas de tipo IV, com histerese adsorção/dessorção do tipo H2 segundo classificação da IUPAC, que é característico de materiais mesoporosos com arranjo estrutural do tipo da SBA-16 [75]. À direita é observado, para todas as amostras, uma estreita distribuição de poros, sendo que as amostras a-c apresentam diâmetro médio em torno de 3,2 nm e as amostras d-e diâmetro médio de 3,6 nm, medidas que estão de acordo com o que é encontrado na literatura para o material SBA-16 [40, 42, 43, 45].

Figura 5.4 Isotermas de adsorção/dessorção de N₂ (esquerda) e distribuição de tamanho de poros (direita) das amostras de SBA-16: (a) 0h, (b) 3h, (c) 6h, (d) 12h, (e) 24h e (f) 36h



As propriedades texturais e estruturais das amostras da SBA-16 estão dispostas na Tabela 5.2. A espessura da parede da estrutura da SBA-16 foi calculada através da Equação 5.4 [42]:

$$W = \frac{\sqrt{3}a_0}{2} - D_p \quad (5.4)$$

O aumento da espessura da parede contribui diretamente para o aumento da estabilidade térmica do material mesoporoso, sendo que, o aumento da parede é obtido com o tratamento hidrotérmico, onde há uma maior interação dos oligômeros de sílica com a superfície das micelas do surfactante [24]. Da mesma maneira, com a organização da estrutura há um ganho em área específica, volume de poros e diâmetro de abertura de poros. Comparando com a literatura [40,42,76], as propriedades texturais e estruturais estão bem representativas. A Tabela 5.3 apresenta alguns resultados comparativos em que a SBA-16 foi sintetizada utilizando o ortosilicato de tetraetilo (TEOS) como fonte de silício.

Quando são comparados os valores obtidos com condições de síntese similares os resultados ficaram muito próximos [76], já quando a comparação é feita com procedimentos que variaram outros parâmetros de síntese os resultados obtidos ficaram superiores ou mesmo muito próximo dos encontrados nas referências [42] e [40]. A razão volume de microporos pelo volume total (V_u/V_t) calculada para amostras de SBA-16 mostra que a fase mesoporosa predomina sobre a fase microporosa, onde percebe-se um mesmo padrão para as amostras de 0h até 12h (aproximadamente 29%), e, comparando com as amostras 24h (27%) e 36h (23%) é possível perceber que houve uma melhora gradual da fase mesoporosa. Esse fato pode ser atribuído ao tempo de tratamento hidrotérmico. Ademais, comparando com a literatura, onde se encontram razões (V_u/V_t) entre 8 a 59% [42], e 35 a 67% [40], pode-se dizer que resultados obtidos foram satisfatórios.

Tabela 5.2 Propriedades texturais e estruturais das amostras de SBA-16: (a) 0h, (b) 3h, (c) 6h, (d) 12h, (e) 24h e (f) 36h

	0 h	3 h	6 h	12 h	24 h	36 h
<i>Espaçamento interplanar d_{110}(nm)</i>	8,57	9,00	9,39	9,80	9,80	10,07
<i>Parâmetro de rede, a_0 (nm) ($a_0 = \sqrt{2}d_{110}$)</i>	12,11	12,73	13,28	13,87	13,87	14,25
<i>Espessura da parede (nm) ($W = \sqrt{3}a_0/2 - D_p$)</i>	7,24	7,79	8,28	8,41	8,41	8,74
<i>Área específica S_{BET} ($m^2 g^{-1}$)</i>	576,71	502,99	612,05	695,13	748,97	877,25
<i>Volume total de poros V_t ($cm^3 g^{-1}$)</i>	0,34	0,34	0,40	0,49	0,54	0,67
<i>Volume de microporo S_{t-plot} ($cm^3 g^{-1}$)</i>	0,10	0,11	0,12	0,15	0,16	0,16
<i>Razão V_u/V_t (%)</i>	29	29	29	30	27	23
<i>Volume de Mesoporo B_{JH} ($cm^3 g^{-1}$)</i>	0,24	0,23	0,28	0,34	0,38	0,51
<i>Diâmetro médio de poro D_p (nm)</i>	3,24	3,23	3,22	3,60	3,59	3,60

Tabela 5.3 Propriedades típicas de SBA-16

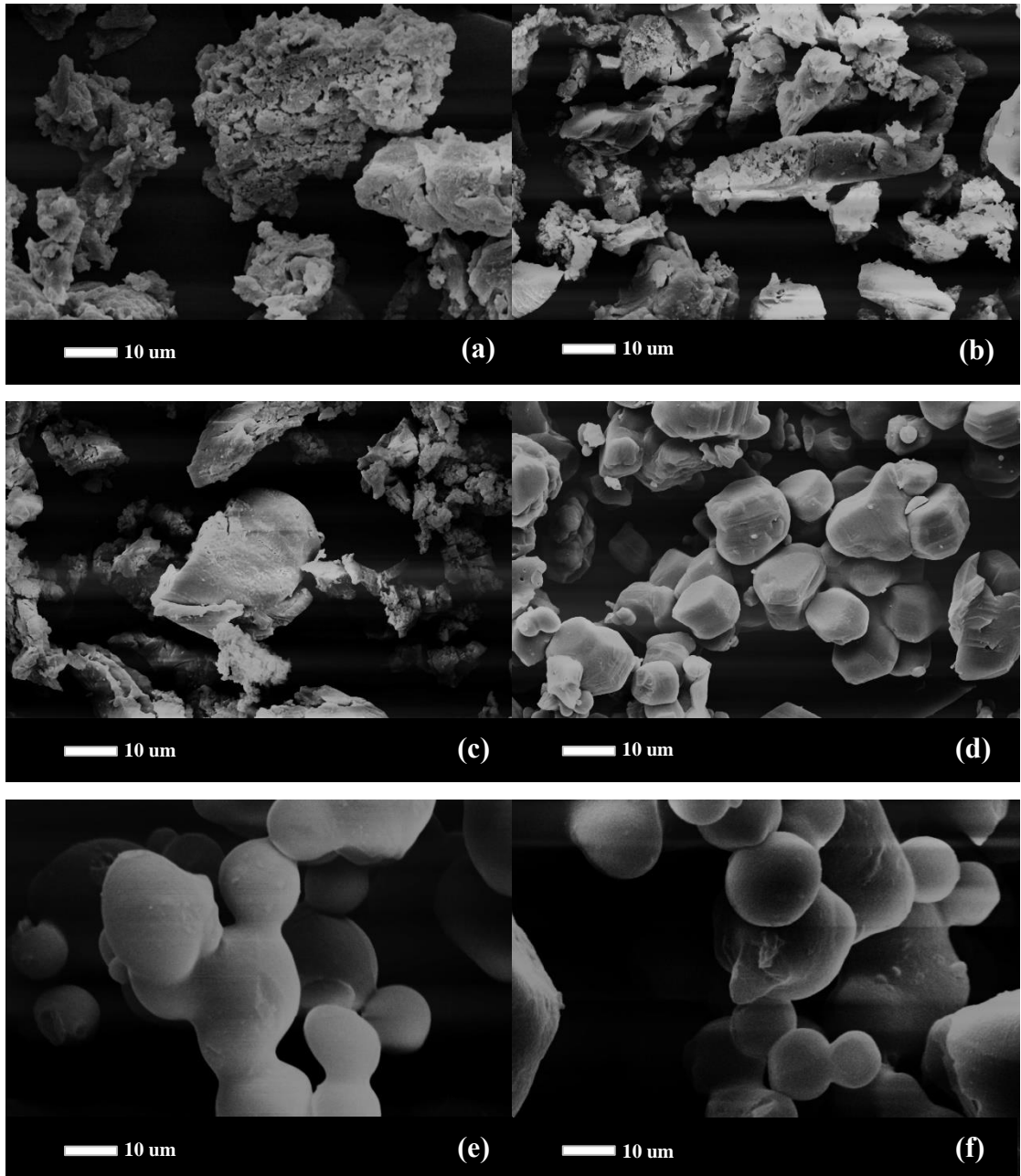
Material	a_0 (nm)	S_{BET} ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	V_t ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	D_p (nm)	Ref.
	16,80	681	0,69	3,6	[40]
SBA16	13,77-14,52	395-515	0,22-0,34	3,0-4,0	[42]
	14,58-16,70	338-525	0,17-0,48	3,8-4,1	[76]

Legenda: a_0 : parâmetro de rede; S_{BET} : área específica; V_t : volume total de poros; D_p : diâmetro de poros.

5.2.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As imagens de MEV das amostras de SBA-16 estão apresentadas na Figura 5.5, onde é possível observar o desenvolvimento da morfologia das partículas conforme o tempo de tratamento hidrotérmico. As amostras 0h, 3h e 6h (Figuras a-c) apresentaram morfologia de partícula bastante irregular, isto é devido ao pouco tempo de tratamento hidrotérmico que atua como um mecanismo de auto organização entre os oligômeros de sílica e as micelas do surfactante fazendo com que ocorra a reorganização, o crescimento e a cristalização da estrutura do material mesoporoso [24]. Já as amostras com maiores tempos de tratamento hidrotérmico, 12h, 24h e 36h (Figuras d-f), apresentaram partículas mais organizadas tendendo a forma esférica, característico do material mesoporoso do tipo SBA-16 [42].

Figura 5.5 Micrografia MEV das amostras calcinadas de SBA-16: (a) 0h, (b) 3h, (c) 6h, (d) 12h, (e) 24h e (f) 36h

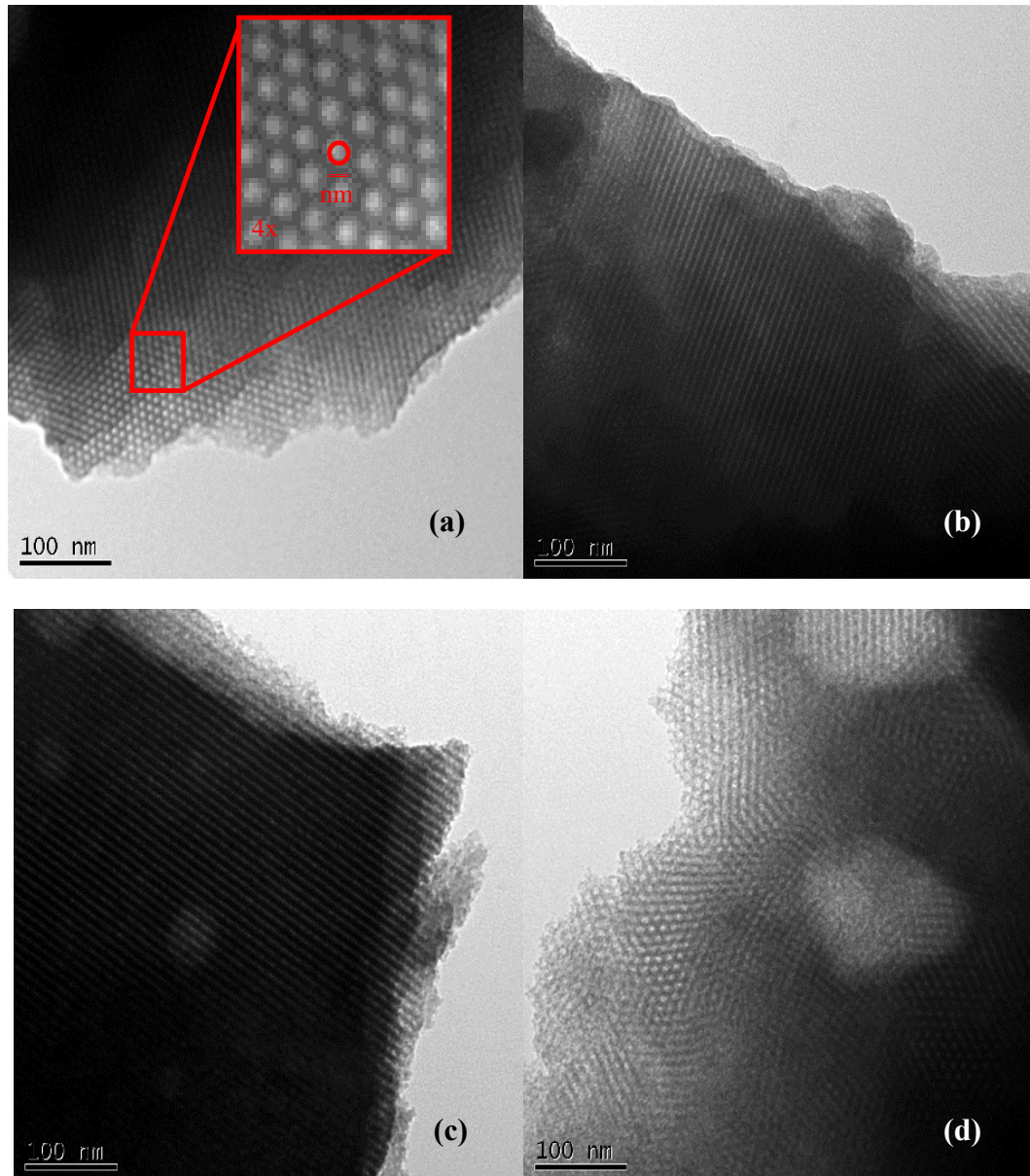


5.2.5 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

A micrografia de MET das amostras de SBA-16 sintetizadas das amostras 0h e 36h estão apresentadas na Figura 5.6. Como pode ser observado, ambas as amostra obtiveram o mesmo padrão de imagens de micrografia. Isto é atribuído a pequena variação de dimensões estruturais existentes entre as amostras avaliadas. Nas figuras a e d é possível observar os poros ao longo do plano (1 1 1), e a vista longitudinal correspondente ao plano (1 0 0) em b e c, das amostras 0h e 36h, respectivamente [41]. Além disso, é possível perceber que há poros de tamanho até

5 nm, como representado esquematicamente para a Figura 4.6(a), o que valida o tamanho o perfil médio de tamanhos de poros calculados pelas técnica de adsorção de nitrogênio (Tabela 5.2).

Figura 5.6 Micrografia MET das amostras de SBA-16: 0h (a-b) e 36h (c-d)

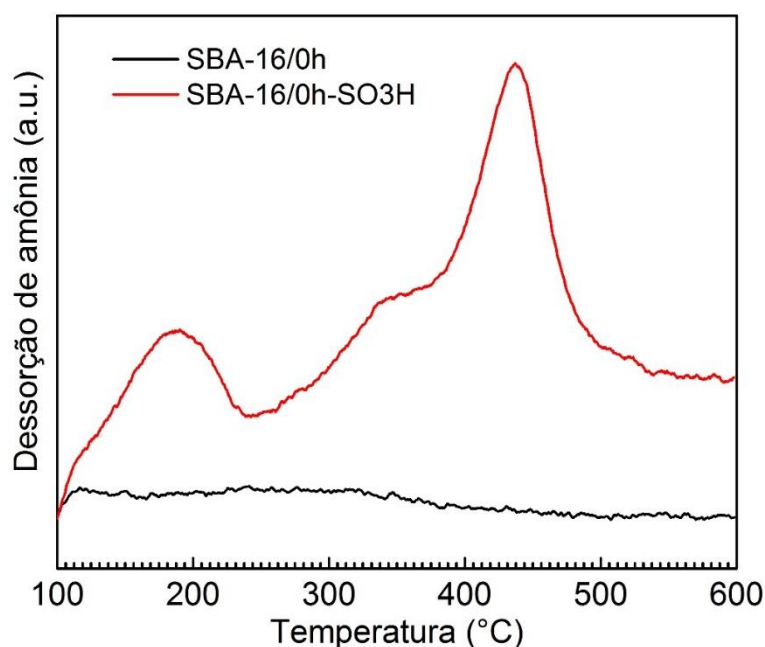


5.1.6 Dessorção de amônia à temperatura programada (TPD-NH₃)

O material escolhido para funcionalização e aplicação no processo de esterificação do ácido oleico foi o material SBA-16/0h, devido área específica maior do que 500 m² g⁻¹ e menor custo de produção, tendo em vista a síntese à temperatura ambiente.

Portanto, a acidez do catalisador SBA-16/0h funcionalizado com o grupo SO_3H foi avaliado e comparado com o mesmo material sem a funcionalização por meio do perfil de dessorção de amônia obtido pela análise de TPD- NH_3 (Figura 5.7). Constatou-se que a SBA-16/0h sem o grupo SO_3H não apresentou acidez elevada, e já a SBA-16/0h com a presença do grupo SO_3H apresentou uma acidez comparável ao que foi encontrado na literatura a partir da mesma metodologia de funcionalização utilizada [70], com um pico de dessorção de amônia em torno de 190°C contra um pico de aproximadamente 200°C na referência citada. O segundo pico presente na figura em torno de 437°C pode ser atribuído a degradação do grupo funcional orgânico SO_3H que se degradam à temperaturas maiores que 200°C [77].

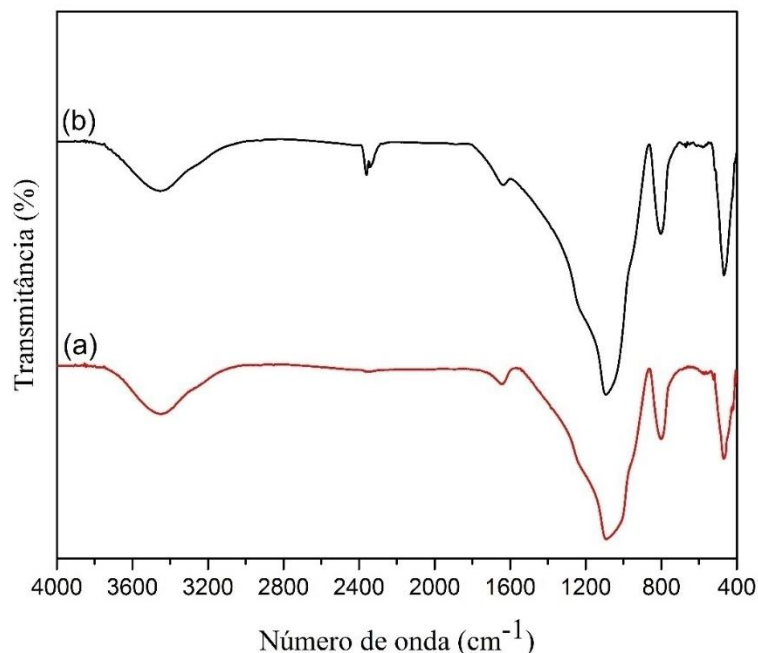
Figura 5.7 TPD- NH_3 realizada para SBA-16/0h sem funcionalização e funcionalizada com o grupo SO_3H



5.1.7 Análise de FTIR para SBA-16 funcionalizada

A Figura 5.8 apresenta os espectros de FTIR das amostras de SBA-16/0h e da amostra de SBA-16/0h após a funcionalização. Os sinais característicos do grupo ácido sulfônico estão presentes nas bandas de vibração em 920 cm^{-1} ($\nu_{\text{S-O}}$), 1425 cm^{-1} ($\nu_{\text{asS=O}}$), entre $3000\text{--}3222\text{ cm}^{-1}$ ($\nu_{\text{(O-H)}}$), os quais estão sobrepostos com relação às vibrações características da rede de sílica [45,72,73], entretanto a presença da banda em torno de $2340\text{--}2360\text{ cm}^{-1}$ (Figura 5.8, espectro (b)) é descrita como o modo de vibração da ligação de O-H dos grupos $\text{SO}_3\text{-H}$ através de ligações hidrogênio, o que comprova a presença de grupos sulfônicos na rede de sílica da amostra funcionalizada [78].

Figura 5.8 Espectros de FTIR: (a) SBA-16/0h calcinada e (b) SBA-16/0h funcionalizada com grupo SO_3H



5.1.8 Teste catalítico

A propriedade catalítica da SBA-16/0h funcionalizada foi avaliada por meio da esterificação do ácido oleico utilizado como referência. A Tabela 5.4 compara os rendimentos da SBA-16 funcionalizada com outros catalisadores ácidos em reações de esterificação de ácido oleico. As entradas de 1 a 4 são referentes a outros catalisadores ácidos enquanto que as entradas 5 a 7 são referentes aos testes obtidos neste trabalho. Das entradas 5 e 6, pode-se verificar a influência do tempo para a conversão do ácido oleico em oleato de metila, em que para 2 horas de reação obteve-se 71,9% de conversão e com 6 horas de reação obteve-se 96,3% de conversão à temperatura de 110 °C em ambos os teste. A entrada 7 apresenta uma conversão superior de 98,3%, partindo de um condição intermediária, à temperatura de 100 °C e tempo de 4 horas, sugerindo que processo de síntese possa ser otimizado e que o tempo tem uma influência maior no rendimento da reação do que a temperatura.

Comparando os resultados obtidos com outros catalisadores ácidos, o maior rendimento é atribuído ao catalisador carbono amorfo modificado com o grupo $\text{SO}_3\text{-H}$ (99,9% de conversão), entretanto foi utilizado maior quantidade de catalisador e de metanol, 17% (m/m) e 27:1 (mols de metanol/ácido oleico), respectivamente. Os materiais $\text{TPA}_3/\text{H}\beta$ e amido modificado obtiverem rendimentos máximos de 84,0% e 96,0%, respectivamente, operando em temperaturas mais baixas e utilizando menores quantidades de catalisadores e metanol,

entretanto foi preciso maior tempo de reação (6 horas), sendo que, esses percentuais de conversão (84,0% e 96,0%) não atendem, por exemplo, a especificação Europeia EN 14214 que define um percentual mínimo de ésteres metílicos no biodiesel de 96,5%. Analisando os catalisadores mesoporosos, o IL/Fe-SBA-15 e a SBA-16/0h obtiveram conversão máxima de 87,7% e 98,3%, respectivamente, sendo que, apesar do primeiro ter utilizado menores quantidades de catalisador (5% m/m) e metanol (6:1 de metanol/ácido oleico), o rendimento de apenas 87,7% não atende a norma EN 14214.

Tabela 5.4 Comparação de conversão de ácido oleico entre diferentes catalisadores ácidos

Entrada	Catalisador	Condições Reacionais ¹	Conversão (%)	Referência
1	Carbono-SO ₃ H	17:27:95:4	99,9	Hara, M. (2010)
2	TPA ₃ /H β	3,5:20:60:6	84,0	Patel, A. (2012)
3	IL/Fe-SBA-15	5:6:90:3	87,7	Cui, L. et al (2012)
4	Amido modificado	5:10:80:6	96,0	Cheng, G. (2011)
5	SBA-16/0h func.	10:25:110:2	71,9	Autor
6	SBA-16/0h func.	10:25:110:6	96,3	Autor
7	SBA-16/0h func.	10:25:100:4	98,3	Autor

¹ Condições reacionais = quantidade de catalisador (% m/m em relação ao ácido oleico): razão molar de metanol/ácido oleico: temperatura reacional (°C): tempo reacional (h).

Um ponto positivo para o catalisador SBA-16/0h em comparação com os outros catalisadores comparados pela Tabela 5.4 é a sua conversão máxima de 98,3%, valor maior que o mínimo requerido na EN 14214, sendo que, somente o catalisador utilizado na entrada 1 atingiu uma conversão maior que o mínimo requerido pela norma Europeia (conversão de 99,9%), porém este utilizou maior quantidade de catalisador e metanol.

6 CONCLUSÃO

A utilização das cinzas do bagaço de cana-de-açúcar como matéria prima para produção de um produto com alto valor agregado é uma solução sustentável em face a simples tratativa de descartá-la como um resíduo industrial. As cinzas, por ter em sua composição grande percentagem mássica de dióxido de silício, justifica o uso na síntese de materiais siliciosos como a SBA-16.

A síntese de SBA-16 utilizando as cinzas do bagaço da cana-de-açúcar foi realizada e caracterizada com êxito, ao passo que, obtiveram-se propriedades textuais e estruturais próximas ao que é encontrado na literatura. Ainda uma amostra de fácil obtenção e que dispensa tratamento hidrotérmico foi obtida preservando as características da estrutura da SBA-16. Outras amostras, já com tratamento hidrotérmico, foram obtidas com propriedades superiores o que torna possível uma flexibilização na produção deste material.

A amostra de SBA-16/0h foi funcionalizada com o grupo SO_3H apresentando uma elevada acidez, aferida pela técnica de TPD- NH_3 . Sua propriedade catalítica foi avaliada através da esterificação metílica de ácido oleico, a qual apresentou um bom rendimento, comparável a outros catalisadores ácidos, o que torna o material promissor para aplicações no campo de catálise.

Portanto, acredita-se que a utilização das cinzas do bagaço de cana-de-açúcar para síntese de SBA-16 seja uma alternativa sustentável como meio de reciclo desse resíduo industrial, e viável do ponto de vista tecnológico, devido sua versatilidade no campo de aplicações como também em face suas boas propriedades apresentadas.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Com o conhecimento adquirido através da realização deste trabalho bem como os resultados até aqui obtidos é possível propor, como trabalhos futuros as seguintes atividades:

- Otimização das condições de esterificação através da abordagem estatística, como a metodologia de superfície de resposta;
- Funcionalizar a amostra de SBA-16/36h e estudar seu rendimento na produção de biodiesel;
- Estudar um processo de síntese adequado para utilização do catalisador obtido na produção de biodiesel a partir de óleo vegetal bruto;
- Estudar a viabilidade do reuso dos catalisadores.

REFERÊNCIAS

- [1] MAPA. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. **Cana-de-açúcar**. Disponível em: <<http://www.agricultura.gov.br/vegetal/culturas/cana-de-acucar>>. Acesso em: 05 out. 2014.
- [2] ÚNICA. **Setor Sucroenergético – Mapa de Produção – Safra 2013/14**. Disponível em: <<http://www.unicadata.com.br/historico-de-producao-e-moagem.php>>. Acesso em: 05 out. 2014.
- [3] FIESP/CIESP. **Ampliação da oferta de energia através da biomassa**. São Paulo: FIESP/CIESP, p. 54, 2001. Disponível em: <www.fiesp.com.br/arquivo-download/?id=4505>. Acesso em: 05 out. 2014.
- [4] CORDEIRO, G. C.; TOLEDO FILHO, R. D.; FAIRBAIRN, E. M. R. **Effect of calcination temperature on the pozzolanic activity of sugar cane bagasse ash**. Construction and Building Materials, v. 23, p. 3301-3303, 2009.
- [5] VANDERLEI, R. D.; PEINADO, H. S.; NAGANO, M. F.; MOLIN FILHO, R. G. **Cinza do bagaço de cana-de-açúcar como agregado em concretos e argamassas**. Revista Eletrônica de Engenharia Civil, v. 8, n. 1, p. 21-31, 2014.
- [6] BRUNELLI, A. M. M. P.; PISANI JUNIOR, R. **Proposta de disposição de resíduo gerado a partir da queima de bagaço de cana em caldeiras como fonte de nutriente e corretivo de solo**. CONGRESO ITERAMERICANO DE INGENIERIA SANITARIA Y AMBIENTAL, 30º, Punta Del Este. Anais, p. 6-9, 2006.
- [7] CORDEIRO, G. C.; TOLEDO FILHO, R. D.; TAVARES, L. M.; FAIRBAIRN, E. M. R. **Experimental characterization of binary and ternary blended-cement concretes containing ultrafine residual rice husk and sugar cane bagasse ashes**. Construction and Building Materials, v. 29, p. 641-646, 2012.
- [8] SOUZA, A. E.; TEXEIRA, S. R.; SANTOS, G. T.; COSTA, F. B.; LONGO, E. **Reuse of sugarcane bagasse ash (SCBA) to produce ceramic materials**. J. Environ Manage, v. 92, n. 10, p. 2774–2780, 2011.
- [9] MOISÉS, M. P.; SILVA, C. T. P.; MENEGUIN, J. G.; GIROTTO, E. M.; RADOVANOVIC, E. **Synthesis of zeolite NaA from sugarcane bagasse ash**. Materials Letters, v. 108, p. 243-246, 2013.
- [10] SIMPRINI, E. S.; RODRIGUES, J. M.; CÔNSOLI, M. H.; KALAKI, R. B.; GERBASSI, T.; TROMBIN, V. G. **A Dimensão do Setor Sucroenergético - Mapeamento e Quantificação da Safra 2013/14**. Ribeirão Preto: Markestrat, Fundace, FEA-RP/USP, 2014.

- [11] ALBUQUERQUE, F. M. **Processo de fabricação de açúcar**. 3. ed. Editora Universitária UFPE, Recife-PE, 2011.
- [12] KAMATE S. C.; GANGAVATI, P. B. **Exergy analysis of cogeneration power plants in sugar industries**. Applied Thermal Engineering, v. 29, p. 1187-1194, 2009.
- [13] FERREIRA, E. S.; ZOTARELLI, E. M. M.; SALVIATI, L. **Efeitos da utilização da torta de filtro na produtividade da cana-de-açúcar**. Seminário de Tecnologia Agrônômica, COPERSUCAR, p. 321-331, Piracicaba-SP, 1986.
- [14] CORTEZ, L.; MAGALHÃES, P.; HAPP, J. **Principais subprodutos da agroindústria canavieira e sua valorização**. Revista Brasileira de Energia, v. 2, n. 2, p. 12-18, 1992.
- [15] MAIORELLA, B. L.; BLANCH, H. W.; WILKE, C. R. **Distillery effluent treatment and byproduct recovery**. Process Biochemistry, v. 18, n. 8, p. 5-8, 1983.
- [16] MOREIRA, J. R.; GOLDEMBERG, J. **The alcohol program**. Energy Policy, v. 27, p. 229-245, 1999.
- [17] COELHO, S. T. **Mecanismos para implementação da cogeração de eletricidade a partir de biomassa – Um modelo para o Estado de São Paulo**. Tese de Doutorado, Universidade de São Paulo, São Paulo-SP, 1999.
- [18] BARBOZA FILHO, M. P.; PRABHU, A. S. **Aplicação de silicato de cálcio na cultura do arroz**. Circular Técnica 51, Santo Antônio de Goiás: EMBRAPA, 2002. Disponível em: <<http://www.infoteca.cnptia.embrapa.br/bitstream/doc/210626/1/circ51.pdf>>. Acesso em: 05 out. 2014.
- [19] IUPAC. **Manual of Symbols and Terminology for physicochemical quantities and units – Appendix 2, Pt. II: Heterogeneous Catalysis**. Pure Appl. Chem., v. 46, p. 79, 1975.
- [20] CORMA, A. **From Microporous to Mesoporous Molecular Sieve Materials and Their Use in Catalysis**. Chemical Reviews, v. 97, n. 6, p. 2373-2419, 1997.
- [21] CUNDY, S. C.; COX, A. P. **The Hydrothermal Synthesis of Zeolites: History and Development from the Earliest Days to the Present Time**. Chem. Rev., v. 103, p. 663-771, 2003.
- [22] BARRER R. M. **Hydrothermal Chemistry of Zeolites**. Academic Press: London, 1982.

- [23] SZOSTAK, R. **Molecular Sieves-Principles of Synthesis and Identification**. 2^o ed. Blackie: London, 1998.
- [24] WAN, Y.; ZHAO, D. **On the controllable soft-templating approach to mesoporous silicates**. Chem. Rev., v. 107, n. 7, p. 2821-2860, 2007.
- [25] KROPLOGGE, J. T. **Synthesis of Smectites and Porous Pillared Clay Catalysts: A Review**. Journal of Porous Materials, v. 5, p. 5-41, 1998.
- [26] BECK, J. S.; VARTUL, J. C.; ROTH, W. J.; LEONOWICZ, M. E.; KRESGE, C. T.; SCHMITT, K. D.; CHU, C. T.; OLSEN, 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**. J. Am. Chem. Soc., v. 114, p. 10834-10843, 1992.
- [27] KRESGE, C. T.; LEONOWICZ, M. E.; ROTH, W. J.; VARTUL, J. C.; BECK, J. S. **Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism**. Nature, v. 359, p. 710-712, 1992.
- [28] CHEN, Y. C.; LI, X. H.; DAVIS, E. M. **Studies on mesoporous materials – I. Synthesis and characterization of MCM-41**. Microporous Materials, v. 2, p. 17-26, 1993.
- [29] ZHAO, D.; FENG, J.; HUO, Q.; MELOSH, N.; FREDRICKSON, G. H.; CHMELKA, B. F.; STUCKY, G. D. **Triblock Copolymer Syntheses of Mesoporous Silica with Periodic 50 to 300 Angstrom Pores**. Science, v. 279, p. 548-552, 1998.
- [30] GOBIN, O. C. **SBA-16 Materials Synthesis, Diffusion and Sorption Properties**. Seminar Thesis, Laval University: Quebec, Canada, 2006.
- [31] CIESLA, U.; SCHÜTH, F. **Ordered mesoporous materials**. Microporous and Mesoporous Materials, v. 27, p. 131-149, 1999.
- [32] HUO, Q. S.; MARGOLESE, D. I.; CIESLA, U.; FENG, P. Y.; GIER, T. E.; SIEGER, P.; LEON, R.; PETROFF, P. M.; SCHUTH, F.; STUCKY, G. D. **Generalized synthesis of periodic surfactant/inorganic composite materials**. Nature, v. 368, p. 317-321, 1994.
- [33] PINNAVAIA, T. J.; BAGSHAW, S. A.; PROUZET, E. **Templating of mesoporous molecular sieves by nonionic polyethylene oxide surfactants**. Science, v. 269, p. 1242-1244, 1995.
- [34] RIVERA-MUÑOZ, E. M.; HUIRACHE-ACUÑA, R. **Sol Gel-Derived SBA-16 Mesoporous Material**. Int. J. Mol. Sci., v. 11, p. 3079, 2010.

- [35] KIMURA, T.; KAMATA, T.; FUZIWARA, M.; TAKANO, Y.; KANEDA, M.; SAKAMOTO, Y.; TERASAKI, O.; SUGAHARA, Y.; KURODA, K. **Formation of Novel Ordered Mesoporous Silicas with Square Channels and Their Direct Observation by Transmission Electron Microscopy.** *Angew Chem. Int. Ed.*, v. 39, n. 21, p. 3855-3859, 2000.
- [36] LANDSKRON, K.; OZIN, G. A. **Periodic mesoporous dendrisilicas.** *Science*, v. 306, p. 1529-1532, 2004.
- [37] SAKAMOTO, Y.; KIM, T. W.; RYOO, R.; TERASAKI, O. **Three-Dimensional Structure of Large-Pore Mesoporous Cubic Ia3d Silica with Complementary Pores and Its Carbon Replica by Electron Crystallography.** *Angew Chem. Int. Ed.*, v. 43, n. 39, p. 5231-5234, 2004.
- [38] YOON, S.; KANG, E.; KIM, J. K.; LEE, C. W.; LEE, J. **Development of high-performance supercapacitor electrodes using novel ordered mesoporous tungsten oxide materials with high electrical conductivity.** *Chemical Communications*, v. 47, p. 1021-1023, 2011.
- [39] BAIKOUSI, M.; DAIKOPOULOS, C.; GEORGIU, Y.; BOURLINOS, A.; ZBORIL, R.; DELIGIANNAKIS, Y.; KARAKASSIDES, M. A. **Novel Ordered Mesoporous Carbon with Innate Functionalities and Superior Heavy Metal Uptake.** *Journal Physical Chemistry*, v. 117, p. 16961-16971, 2013.
- [40] CHENG, C. F.; LIN, Y. C.; CHENG, H. H.; CHEN, Y. C. **The effect and model of silica concentrations on physical properties and particle sizes of three-dimensional SBA-16 nanoporous materials.** *Chemical Physics Letters*, v. 382, p. 496-501, 2003.
- [41] HWANG, Y. K.; CHANG, J. S.; KWON, Y. U.; PARK, S. E. **Microwave synthesis of cubic mesoporous silica SBA-16.** *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 68, p. 21-27, 2004.
- [42] BALLEM M. A.; CÓRDOBA, J. M.; ODÉN, M. **Influence of synthesis temperature on morphology of SBA-16 mesoporous materials with a three-dimensional pore system.** *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 129, p. 106-111, 2010.
- [43] SUN, H.; TANG, Q.; DU, Y.; LIU, X.; CHEN, Y.; YANG, Y. **Mesostructured SBA-16 with excellent hydrothermal, thermal and mechanical stabilities: Modified synthesis and its catalytic application.** *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 333, p. 317-323, 2009.
- [44] HO, S. T.; DINH, Q. K.; TRAN, T. H.; NGUYEN, H. P.; NGUYEN, T. D. **One-Step Synthesis of Ordered Sn-Substituted SBA-16 Mesoporous Materials Using Prepared Silica Source of Rice Husk and Their Selectively Catalytic Activity.** *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, v. 91, p. 34-46, 2013.

- [45] AZIZI, S. N.; GHASEMI, S.; YAZDANI-SHELDARREI, H. **Synthesis of mesoporous silica (SBA-16) nanoparticles using silica extracted from stem cane ash and its application in electrocatalytic oxidation of methanol.** *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 38, p. 12774-12785, 2013.
- [46] SANTOS, S. M. L.; NOGUEIRA, K. A. B.; GAMA, M. D.; LIMA, J. D. F.; SILVA, I. J.; AZEVEDO, D. C. S. **Synthesis and characterization of ordered mesoporous silica (SBA-15 and SBA-16) for adsorption of biomolecules.** *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 180, p. 284-292, 2013.
- [47] SON, W. J.; CHOI, J. S.; AHN, W. S.; **Adsorptive removal of carbon dioxide using polyethyleneimine-loaded mesoporous silica materials.** *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 113, p. 31-40, 2008.
- [48] MAHESWARI, R.; PACHAMUTHU, M. P.; RAMANATHAN, A.; SUBRAMANIAM, B. **Synthesis, Characterization, and Epoxidation Activity of Tungsten Incorporated SBA-16 (W-SBA-16).** *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2014.
- [49] HUIRACHE-ACUÑA, R.; PAWELEC, B.; RIVERA-MUÑOZ, E. M.; NAVA, R.; ESPINO J.; FIERRO, J. L. G. **Comparison of the morphology and HDS activity of ternary Co-Mo-W catalysts supported on P-modified SBA-15 and SBA-16 substrates.** *Appl. Catal. B: Environ.*, v. 92, p. 168-184, 2009.
- [50] KATAOKA, S.; ENDO, A.; HARADA, A.; INAGI, Y.; OHMORI, T. **Characterization of mesoporous catalyst supports on microreactor walls.** *Appl. Catal. A: Gen.*, v. 342, p. 107-112, 2008.
- [51] NAVA, R.; PAWELEC, B.; CASTAÑO, P.; ÁLVAREZ-GALVÁN, M. C.; LORICERA, C. V.; FIERRO, J. L. G. **Upgrading of bio-liquids on different mesoporous silica-supported CoMo catalysts.** *Appl. Catal. B: Environ.*, v. 92, p. 154-167, 2009.
- [52] YAMADA, T.; ZHOU, H. S.; UCHIDA, H.; TOMITA, M.; UENO, Y.; HONMA, I.; ASAI, K.; KATSUBE, T. **Application of a cubic-like mesoporous silica film to a surface photovoltage gas sensing system.** *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 54, p. 269-276, 2002.
- [53] YAMADA, T.; ZHOU, H.S.; UCHIDA, H.; HONMA, I.; KATSUBE, T.; **Experimental and Theoretical NO_x Physisorption Analyses of Mesoporous Film (SBA-15 and SBA-16) Constructed Surface Photo Voltage (SPV) Sensor.** *J. Phys. Chem. B*, v. 108, p. 13341-13346, 2004.
- [54] TU, J.; WANG, R.; GENG, W.; LAI, X.; ZHANG, T.; LI, N.; YUE, N.; LI, X.; **Humidity sensitive property of Li-doped 3D periodic mesoporous silica SBA-16.** *Sensors and Actuators B*, v. 136, p. 392-398, 2009.

- [55] TU, J.; LI, N.; GENG, W.; WANG, R.; LAI, X.; CAO, Y.; ZHANG, T.; LI, X.; QIU, S. **Study on a type of mesoporous silica humidity sensing material.** *Sensors and Actuators B*, v. 166-167, p. 658-664, 2012.
- [56] HU, Y.; WANG, J.; ZHI, Z.; JIANG, T.; WANG, S. **Facile synthesis of 3D cubic mesoporous silica microspheres with a controllable pore size and their application for improved delivery of a water-insoluble drug.** *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 363, p. 410-417, 2011.
- [57] D.O.U. de 14.01.2005. *Lei nº 11.097/2005*, Disponível em: <https://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_Ato2004-2006/2005/Lei/L11097.htm>. Acesso em: 19 nov. 2014.
- [58] D.O.U. de 24.10.2014. *Lei nº 13.033/2014*, Disponível em: <https://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2011-2014/2014/lei/113033.htm>. Acesso em: 19 nov. 2014.
- [59] MATH, M. C.; KUMAR, S. P.; CHETTY, S. V. **Technologies for biodiesel production from used cooking oil – a review.** *Energy for Sustainable Development*, v. 14, p. 339–45, 2010.
- [60] HELWANI, Z.; OTHMAN, M. R.; AZIZ, A.; KIM, J.; FERNANDO, W. J. N. **Solid heterogeneous catalysts for transesterification of triglycerides with methanol: A review.** *Appl. Catal., A: General*, v. 363, p. 1-10, 2009.
- [61] HARA, M. **Biodiesel Production by Amorphous Carbon Bearing SO₃H, COOH and Phenolic OH Groups, a Solid Brønsted Acid Catalyst.** *Topics in Catalysis*, v. 53, p. 805-810, 2010.
- [62] SCHUCHARDT, U.; SERCHELI, R.; VARGAS, R. M. **Transesterification of Vegetable Oils: a review.** *J. Braz. Chem. Soc.*, v. 9, p. 199-210, 1998.
- [63] JANAUN, J.; ELLIS, N. **Perspectives on biodiesel as a sustainable fuel.** *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v.14, p. 1312–20, 2010.
- [64] LOTERO, E.; LIU Y.; LOPEZ, D. E.; SUWANNAKARN, K.; BRUCE, D. A.; GOODWIN, J. J. G. **Synthesis of biodiesel via acid catalysis.** *Industrial and Engineering Chemistry Research*, v. 44, p. 5353–5363, 2005.
- [65] PATEL, A.; NARKHEDE, N. **12-Tungstophosphoric Acid Anchored to Zeolite H β : Synthesis, Characterization, and Biodiesel Production by Esterification of Oleic Acid with Methanol.** *Energy & Fuels*, v. 26, p. 6025, 2012.
- [66] KOTWAL, M.; KUMAR, A.; DARBHA, S. **Three-dimensional, mesoporous titanosilicates as catalysts for producing biodiesel and biolubricants.** *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 377, p. 65-73, 2013.

- [67] DESHMANE, V. G.; ADEWUYI, Y. G. **Mesoporous nanocrystalline sulfated zirconia synthesis and its application for FFA esterification in oils.** *Applied Catalysis A: General*, v. 462-463, p. 196-206, and 2013.
- [68] CHANG, B.; FU, J.; TIAN, Y.; DONG, X. **Multifunctionalized Ordered Mesoporous Carbon as an Efficient and Stable Solid Acid Catalyst for Biodiesel Preparation.** *J. Physical Chemistry C*, v. 117, p. 6252-6258, 2013.
- [69] BALA, D. D.; SOUZA, K.; MISRA, M.; CHIDAMBARAM, D. **Conversion of a variety of high free fatty acid containing feedstock to biodiesel using solid acid supported catalyst.** *Journal of Cleaner Production*, v. 104, p. 273-281, 2015.
- [70] PIREZ, C.; LEE, A. F.; MANAYIL, J. C.; PARLETT, M. A.; WILSON, K. **Hydrothermal saline promoted grafting: a route to sulfonic acid SBA-15 silica with ultra-high acid site loading for biodiesel synthesis.** *Green Chemistry: The Royal Society of Chemistry*, 2014.
- [71] MOISÉS, M. P. **Síntese de zeólitas a partir de resíduos sólidos e sua aplicação como material bioativo e adsorvente de gases.** Tese de Doutorado, Universidade Estadual de Maringá, Maringá-PR, 2014.
- [72] EL-SAYED, M. A.; ZOU, B.; WANG, J. **Comparison between the polarized Fourier-transform infrared spectra of aged porous silicon and amorphous silicon dioxide films on Si (100) surface.** *Journal of Molecular Structure*, v. 508, p. 87-96, 1999.
- [73] KIRK, C. T. **Quantitative analysis of the effect of disorder-induced mode coupling on infrared absorption in silica.** *Physical Review B*, v. 38, n. 2, p. 1255-1273, 1988.
- [74] COLTHUP, N.B.; DALY, L.H.; WIBERLEY, S.E. **Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy**, 2nd ed.; Academic Press: New York, p. 220-234, 1975.
- [75] SING, K.S.W. **Reporting Physisorption Data For Gas/Solid Systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity.** *Pure Appl. Chem.*, v. 54, n. 11, p. 2201-2218, 1982.
- [76] ZHANG, P.; WU, Z.; XIAO, N.; REN, L.; MENG, X.; WANG, C.; LI, F.; LI, Z.; XIAO, FS. **Ordered Cubic Mesoporous Silicas with Large Pore Sizes Synthesized via High-Temperature Route.** *Langmuir*, v. 25, n. 22, p. 13169-13175, 2009.

- [77] SHIMIZU K.; HAYASHI, E., HATAMACHI, T., KODAMA, T., HIGUCHI, T., SATSUMA, A., KITAYAMA, Y. **Acidic properties of sulfonic acid-functionalized FSM-16 mesoporous silica and its catalytic efficiency for acetalization of carbonyl compounds.** Journal of Catalysis, v. 231, p. 131-138, 2005.
- [78] KUMAR, G. G., UTHIRAKUMAR, P., NAHM, K. S., ELIZABETH, R. M., **Fabrication and electro chemical properties of poly vinyl alcohol/para toluene sulfonic acid membranes for the applications of DMFC.** Solid State Ionics, v. 180, p. 282-287, 2009.
- [79] CUI, L. Z. Y.; ZHANG, C.; WANG, L.; WAN, H.; GUAN, G. **Biodiesel Production by Esterification of Oleic Acid over Brønsted Acidic Ionic Liquid Supported onto Fe-Incorporated SBA-15.** Industrial & Engineering Chemistry Research, v. 51, p. 16590-16596, 2012.
- [80] CHEN, G.; FANG, B.; **Preparation of solid acid catalyst from glucose–starch mixture for biodiesel production.** Bioresource Technology, v. 102, p. 2635-2640, 2011.