

UNIVERSIDADE DO ESTADO DO RIO GRANDE DO NORTE – UERN
FACULDADE DE CIÊNCIAS EXATAS E NATURAIS – FANAT
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA – DQ
CURSO DE LICENCIATURA EM QUÍMICA

JEFFERSON LHANKASTER TARGINO GUERRA FILHO

**DESENVOLVIMENTO DE CATALISADORES MESOESTRUTURADOS DO TIPO
SBA-16 E AVALIAÇÃO DA ATIVIDADE CATALÍTICA POR ANÁLISE TÉRMICA**

**MOSSORÓ
2022**

JEFFERSON LHANKASTER TARGINO GUERRA FILHO

DESENVOLVIMENTO DE CATALISADORES MESOESTRUTURADOS DO TIPO SBA-16 E AVALIAÇÃO DA ATIVIDADE CATALÍTICA POR ANÁLISE TÉRMICA

Monografia apresentada ao Departamento de Química – DQ da Universidade do Estado do Rio Grande do Norte – UERN como requisito obrigatório para a obtenção do título de Licenciado em Química.

ORIENTADORA: Prof.^a. Dr.^a. Anne Gabriella Dias Santos.

COORIENTADOR: Prof. Dr. Vinicius Patrício Santos Caldeira.

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

Catálogo da Publicação na Fonte.
Universidade do Estado do Rio Grande do Norte.

F481d Filho, Jefferson Lhankaster Targino Guerra
DESENVOLVIMENTO DE CATALISADORES
MESOESTRUTURADOS DO TIPO SBA-16 E AVALIAÇÃO
DA ATIVIDADE CATALÍTICA POR ANÁLISE TÉRMICA. /
Jefferson Lhankaster Targino Guerra Filho. - Mossoró, 2022.
50p.

Orientador(a): Profa. Dra. Anne Gabriella Dias Santos.
Coorientador(a): Prof. Dr. Vinicius Patrício Santos Caldeira.
Monografia (Graduação em Química). Universidade do
Estado do Rio Grande do Norte.

1. SBA-16. 2. Alumínio. 3. Zircônio. 4. Análise Térmica. 5.
Óleo de Dendê. I. Santos, Anne Gabriella Dias. II.
Universidade do Estado do Rio Grande do Norte. III.
Título.

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

JEFFERSON LHANKASTER TARGINO GUERRA FILHO

DESENVOLVIMENTO DE CATALISADORES MESOESTRUTURADOS DO TIPO SBA-16 E AVALIAÇÃO DA ATIVIDADE CATALÍTICA POR ANÁLISE TÉRMICA

Monografia apresentada ao Departamento de Química – DQ da Universidade do Estado do Rio Grande do Norte – UERN como requisito obrigatório para a obtenção do título de Licenciado em Química.

ORIENTADORA: Prof.^a. Dr.^a. Anne Gabriella Dias Santos.

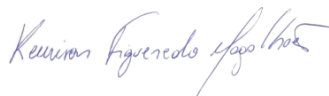
COORIENTADOR: Prof. Dr. Vinicius Patrício Santos Caldeira.

Aprovado em 29/10/2022.

Banca Examinadora



Prof.^a. Dr.^a. Anne Gabriella Dias Santos – Orientadora
Universidade do Estado do Rio Grande do Norte – UERN



Prof. Dr. Keurison Figueredo Magalhães – Convidado
Universidade do Estado do Rio Grande do Norte – UERN



Prof. Me. Kelânia Freire Martins Mesquita – Professora do Componente Curricular
Universidade do Estado do Rio Grande do Norte – UERN

*Dedico esse trabalho a uma pessoa muito especial. Que esteve sempre presente nos maiores conflitos que surgiram, nas maiores dúvidas e nas maiores inseguranças. Essa pessoa demorou muito para enxergar seu potencial, demorou muito para entender o seu lugar neste mundo. Essa pessoa lutou bravamente contra sua ansiedade adquirida e se auto sabotou negando seu sofrimento para que as outras pessoas não se preocupassem. Apesar de tudo, essa pessoa conseguiu. **Dedico este trabalho a mim.***

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a **Deus**, que diferentemente de muitas pessoas, tomo como amigo, companheiro e guia. À Deus toda honra e glória.

Aos meus pais, **Leila Silva e Jefferson Targino**, que me educaram, orientaram e alimentaram a esperança de um futuro diferente dos deles, um futuro com oportunidades e uma melhor qualidade de vida. Agradeço por terem batalhado dia e noite pela minha educação e de meus irmãos, pois sempre acreditaram que ela seria a porta para um futuro de sucesso. Diante disso, tomo os dois como a principal motivação em ser um profissional cada dia um pouco melhor. E que um dia eu possa retribuir tudo o que fizeram e fazem por mim. Amo profundamente vocês.

Aos meus irmãos, **Sterfferson Targino e Ana Júlia Targino**, que logo cedo me ensinaram a dividir a atenção, o zelo e o amor dos meus pais, o que foi determinante para compreender que a vida é sobre compartilhar tudo que há de bom. Vocês são parte de mim e estarei sempre na torcida pelo futuro de vocês.

Aos meus tios, tias, avôs, avós, primos e primas que mesmo indiretamente contribuíram para a realização deste sonho.

Ao meu padrinho de batismo, **João Paulo**, que durante meu pré-vestibular custeou um curso preparatório para o ENEM, obrigado por acreditar no meu potencial e ajudar meu sonho a se tornar realidade. Obrigado imensamente.

A **Lincoln Lopes**, que durante todo este tempo esteve ao meu lado, me ajudando a lidar com todos os problemas que apareciam na minha vida. Você foi capaz de ensinar a ser uma pessoa mais sensível e paciente, sou e sempre serei eternamente grato por ter me ensinado tantas coisas. Obrigado por acreditar em mim muito mais do que eu mesmo. Te amo.

As minhas amigas, **Stefane Duarte, Luiza Souza e Brunna Ferreira** que sempre torceram por mim e estiveram comigo em momentos importantes durante minha vida, que nossa amizade dure para sempre. Amo vocês, meninas.

Falando em amigos, abro o espaço para agradecer a **Chrystiane Souza, Jordany Guimarães, Mayara Natanna e Iran Dantas** por terem caminhado junto comigo durante este curso árduo. Sei que tudo seria mais difícil se não tivéssemos uns aos outros, levarei sempre vocês em meu coração, tenho certeza que serão profissionais de sucesso.

A **Profª. Drª. Anne Gabriella**, a qual tive a honra de ser orientando, por ter me guiado na pesquisa científica, por ter mostrado o quão fascinante e desafiador é ser cientista. Agradeço imensamente por ter me dado a oportunidade de trabalhar contigo, onde apesar de toda insegurança, aceitei o desafio e em troca aprendi coisas que jamais pensei que fosse capaz de aprender. Obrigado por estar ao meu lado em momentos onde pude reafirmar meu lugar na ciência e da docência. Jamais saberei colocar em palavras o quão sou grato por tudo. Você é a profissional que as pessoas ao seu redor buscam e lutam para ser, e comigo não seria diferente, sou extremamente inspirando e luto para um dia ser e possuir o impacto nos meus alunos como você possui nos seus. Eternamente grato.

Ao **Prof. Dr. Vinicius Patrício**, onde tive o prazer ter como coorientador e professor, sempre tive admiração pela pessoa e pelo conhecimento. Tive a oportunidade de ser seu aluno logo no início do curso, e por muitas (muitas vezes) você testou minha autoconfiança com a pergunta que todos conhecem “Você tem certeza?”, e posso dizer que naquele momento, diante de todos os conflitos internos, a incerteza sobre o conteúdo era o que menos me preocupava. Mas foi ali, nas suas aulas, onde pude presenciar um profissional em sua excelência. E como professor, é ali onde eu quero estar. Obrigado por ser espelho.

Aos professores do Departamento de Química, em especial a **Profª. Me. Kelânia Mesquita**, que sempre me mostrou o potencial que tenho, que sempre deu um show sobre didática, empatia e tecnologia. Sou eternamente grato por tudo que me ensinaram durante essa trajetória.

Ao **Prof. Dr. Carlos Henrique Catunda**, que acompanhou de perto a finalização deste ciclo. Obrigado por ter me ensinado e orientado nesse processo de conclusão de curso.

Ao **Prof. Dr. Keurison Figueredo**, que certo dia, durante uma aula da disciplina de Estágio II, jogou na minha cara o quanto eu seria capaz de me tornar um professor competente, disse coisas ao meu respeito que jamais ouvi de outros professores e isso tocou em um lugar muito profundo e sincero do meu coração. Diante do momento em que vivia, estava decido a trancar o curso pois aquela luta já não havia mais sentido, porém com suas palavras eu automaticamente me renovei. Você foi decisivo na conclusão deste ciclo. Meu eterno agradecimento.

Ao grupo de extensão **FANATicos da Química**, que se tornou um escape diante de toda pressão do curso, agradeço pelas risadas, pelos ensinamentos, pelas viagens e por todas as experiências que me proporcionaram, hoje possuo uma didática e desenvoltura em sala de aula

e devo muito disso ao que aprendi com o grupo. Vocês foram um lugar de desenvolvimento pessoal e profissional que jamais imaginei ter. Posso afirmar que durante toda minha vida senti que não me encaixava em lugar nenhum, mas vocês me fizeram sentir parte como nunca antes. Sou muito grato por isso.

Ao LACAM, que me acolheu como uma família, que me ensinou, corrigiu e acompanhou minha evolução. Aqui abro espaço para algumas pessoas que estiveram de perto na minha vivência no Laboratório, **Hígor Costa**, **Jesyka Guedes**, **Ana Cláudia**, **Brenda Sousa** e **Miguel Martins**. Muito obrigado por terem me ensinado tanto. Agradeço ao LAMOp e ao LABPEMOL que auxiliaram nas análises. Eterna gratidão por tudo.

Finalizo agradecendo a mim mesmo, por não ter dado ouvido às pessoas que colocaram sobre mim suas próprias frustrações com intuito de me fazer desistir. Por ter confiando na minha intuição, por ter aceito o desafio e por ter chegado tão longe. Sei que este é apenas o começo da realização de muitos outros sonhos. **Você conseguiu garoto!**

Se você se sentir insignificante, é melhor pensar novamente. É melhor acordar. Porque você é parte de algo muito maior. Porque estamos lutando por algo muito maior. Você nunca irá perder, nós somos vencedores.

(Beyoncé: BIGGER - The Lion King, 2019).

RESUMO

Com a necessidade em desenvolver fontes renováveis de energia, diversas pesquisas buscam a produção de combustíveis oriundos de fontes renováveis. Uma rota viável para produção de biocombustíveis é a utilização de óleos vegetais como matéria-prima, dentre as possibilidades o óleo de dendê possui destaque devido as suas propriedades energéticas e de cultura, viabilizando uma produção em grande escala devido sua perenidade e adaptação ao clima tropical brasileiro. Ademais, a utilização de catalisadores mesoporosos do tipo SBA-16 no processo de craqueamento de óleos tem sido de interesse, uma vez que possuem uma estrutura tridimensional facilitando a passagem de moléculas sem haver bloqueio de poros. Contudo, apesar do SBA-16 possuir boa atividade catalítica, estudos buscam modificações afim de aprimorar este material no âmbito da catálise, sendo uma delas a necessidade de maior acidez de Brønsted nos materiais, podendo ampliar a utilização em diferentes processos. Entretanto, a inserção de óxidos metálicos pode proporcionar mudanças positivas nas estruturas dos materiais e na atividade catalítica, dentre os metais o Zr é celebre na indústria catalítica pois mostra-se como um material versátil. Dessa forma, esse trabalho tem por objetivo desenvolver catalisadores do tipo SBA-16, com inserção de Al e impregnados com Zr e avaliar suas atividades catalíticas frente a degradação do óleo de dendê por análise térmica. Para a síntese do SBA-16 e Al-SBA-16, foi utilizado a metodologia adaptada de Kleitz *et al.* 2006. Contudo foi realizado controle de pH para o aluminossilicato, através de uma solução tampão de KCl/HCl. A impregnação do Zr ocorreu pós síntese com relação de 5%, pelo método de excesso de solvente. Os materiais sintetizados foram caracterizados por DRX e FRX. O teste catalítico foi realizado através da análise térmica (TG/DTG e DSC). Os difratogramas realizados confirmaram a estrutura mesoscópica dos materiais e indicaram a formação de ZrO_2 nos materiais impregnados. O FRX realizado quantificou as porcentagens referentes aos metais presentes na composição química dos materiais, comprovando que a inserção do Al e impregnação do Zr, foram realizados com êxito. Por fim, através do teste catalítico, foi possível perceber que os materiais Zr/SBA-16 e Zr/Al-SBA-16 possuíram maior diminuição na temperatura máxima para degradação e volatilização do óleo de dendê, indicando que a inserção de Al e impregnação de Zr contribuem para maior atividade catalítica destes materiais SBA-16.

Palavras-chave: SBA-16. Alumínio. Zircônio. Análise Térmica. Óleo de Dendê.

ABSTRACT

With the need to develop renewable energy sources, various researches seek the production of fuels originating renewable sources. A viable route for the production of biofuels is the use of vegetable oils as raw material, among the possibilities, palm oil stands out due to its energetic and cultural properties, enabling large scale production due to its perenniality and adaptation to the Brazilian tropical climate. Furthermore, the use of SBA-16 mesoporous catalysts in the oil cracking process has been of interest, since they have a three-dimensional structure facilitating the passage of molecules without blocking pores. However, despite SBA16 having good catalytic activity, studies seek modifications in order to improve this material in the context of catalysis, one of them being the need for greater Brønsted acidity in the materials, which can expand its use in different processes. However, the insertion of metallic oxides can provide positive changes in the structures of the materials and in the catalytic activity, among the metals Zr is famous in the catalytic industry because it shows itself as a versatile material. Thus, this work aims to develop catalysts of the SBA-16 type, with Al insertion and impregnated with Zr, and to evaluate their catalytic activities against the degradation of palm oil by thermal analysis. For the synthesis of SBA-16 and Al-SBA-16, the methodology adapted from Kleitz *et al.* 2006. However, pH control was performed for the aluminosilicate, through a KCl/HCl buffer solution. The Zr impregnation occurred postsynthesis in the proportion of 5%, by the solvent excess method. The synthesized materials were characterized by XRD and XRF. The catalytic test was performed through by thermal analysis (TG/DTG and DSC). The diffractograms performed confirmed the mesoscopic structure of the materials and indicated the formation of ZrO_2 in the impregnated materials. The XRF performed quantified the percentages referring to the metals present in the chemical composition of the materials, proving that the insertion of Al and impregnation of Zr carried successfully. Finally, through the catalytic test, it was possible to perceive that the materials Zr/SBA-16 and Zr/Al-SBA-16 had a greater decrease in the maximum temperature for degradation and volatilization of palm oil, indicating that the insertion of Al and impregnation of Zr contribute to greater catalytic activity of these SBA-16 materials.

Keywords: SBA-16. Aluminium. Zirconium. Thermal Analysis. Palm oil.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Óleo de palma e fruto do dendezeiro	23
Figura 2. Representação de diferentes perfis de curvas obtidas em TGA.....	25
Figura 3. Representação da formação de materiais mesoestruturados	27
Figura 4. Estrutura 3D cúbica do SBA-16.....	28
Figura 5. Representação do mecanismo de síntese do aluminossilicato mesoporoso Al-SBA-16	32
Figura 6. Fluxograma de impregnação do Zr no SBA-16 e Al-SBA-16.....	33
Figura 7. Difratomogramas a baixo ângulo do SBA-16, Zr/SBA-16, Al-SBA-16 e Zr/Al-SBA-16	35
Figura 8. Difratomogramas a alto ângulo do Zr/SBA-16 e Zr/Al-SBA-16	36
Figura 9. Curvas de TG	38
Figura 10. Curvas de DTG	39
Figura 11. Curvas de DSC	39

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Teor de óleo em algumas espécies de plantas oleaginosas.....	22
Tabela 2. Perfil de ácidos graxos da polpa do dendê.....	24
Tabela 3. Reagentes utilizados na síntese do suporte SBA-16.....	31
Tabela 4. Resultados obtidos nos cálculos da distância interplanar e o parâmetro mesoporoso cúbico para os materiais.....	37
Tabela 5. Fluorescência de raios-X	37
Tabela 6. Dados termogravimétricos obtidos a partir da análise térmica do óleo de dendê <i>in natura</i> e na presença dos catalisadores.....	40

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

GEE	Gases de Efeito Estufa
CO ₂	Dióxido de Carbono
SBA	<i>Santa Barbara Amorphous</i>
SBA-1	SBA com arranjo cúbico
SBA-11	SBA com arranjo cúbico
SBA-12	SBA com arranjo hexagonal com sistema de poro tridimensional
SBA-15	SBA com arranjo hexagonal com sistema de poro bidimensional
SBA-16	SBA com arranjo cúbico de corpo centrado
Al-SBA-16	Aluminossilicato mesoporoso
Zr/Al-SBA-16	Aluminossilicato mesoporoso impregnado com zircônio
3D	Sistema tridimensional
Si	Silício
Hf	Háfnio
K	Potássio
Ca	Cálcio
Fe	Ferro
Ti	Titânio
Al	Alumínio
Zr	Zircônio
ZrO ₂	Dióxido de Zircônio

DRX	Difração de Raios-X
STA	<i>Simultaneous Thermal Analyses</i>
TGA	Termogravimetria
DTG	Termogravimetria Derivada
DSC	Calorimetria Exploratória Diferencial
FRX	Fluorescência de Raios-X
%	Porcentagem
XVI	16
IUPAC	<i>International Union of Pure Applied Chemistry</i>
Nm	Nanômetros
TEOS	Tetraetoxisilano
EO ₁₀₆ -PO ₇₀ -EO ₁₀₆	Bloco de copolímero extenso
HCl	Ácido Clorídrico
Pluronic F-127	Direcionador Orgânico
H ₂ O	Molécula da água
BuOH	Butanol
Sn-SBA-16	SBA-16 com Selênio inserido
Si ⁴⁺	Cátions polivalentes de silício
Al ³⁺	Cátions trivalentes de alumínio
Ga ³⁺	Cátions trivalentes de Gálio
Fe ³⁺	Cátions trivalentes de Ferro
B ³⁺	Cátions trivalentes de Boro
°C	Grau Celsius
pH	Potencial hidrogeniônico
°C/min	Grau Celsius por minuto

UERN	Universidade do Estado do Rio Grande do Norte
UFRN	Universidade Federal do Rio Grande do Norte
LACAM	Laboratório de Catálise, Ambiente e Materiais
LAMOp	Laboratório de Análises Magnéticas e Ópticas
LABPMOL	Laboratório de Peneiras Moleculares
CuK α	Feixe de radiação monocromada
Λ	Comprimento de onda
2θ	2 theta
d	Distância interplanar
a_0	Parâmetro mesoporoso cubico
sin	Seno
$\sqrt{\quad}$	Raiz quadrada
$Im\bar{3}m$	Grupo espacial cúbico de corpo centrado
$Fm\bar{3}m$	Grupo espacial cúbico
ICSD	<i>Inorganic Crystal Structure Database</i>

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	18
2. OBJETIVOS	20
2.1 GERAL.....	20
2.2 ESPECÍFICOS	20
3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	21
3.1 BIOCOMBUSTÍVEIS	21
3.1.1. Gerações de biocombustíveis.....	21
3.2 BIOCOMBUSTÍVEIS A PARTIR DE ÓLEOS VEGETAIS	22
3.3 ÓLEO DE DENDÊ	23
3.4 ANÁLISE TÉRMICA DE ÓLEOS VEGETAIS <i>IN NATURA</i> E NA PRESENÇA DE CATALISADORES	24
3.5 CATALISADORES.....	26
3.5.1. Peneiras moleculares.....	26
3.6 MATERIAIS MESOPOROSOS DA FAMÍLIA SBA.....	27
3.6.1. SBA-16.....	28
3.6.2. Incorporação do alumínio no SBA-16 (Al-SBA-16)	29
3.6.3. Impregnação de Zircônio no SBA-16 e Al-SBA-16.....	30
4. METODOLOGIA	31
4.1 SÍNTESE DAS PENEIRAS MOLECULARES	31
4.1.1. Síntese do SBA-16 e Al-SBA-16.....	31
4.2 IMPREGNAÇÃO DO ZIRCÔNIO NAS PENEIRAS MOLECULARES.....	32
4.3 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÕES FÍSICO-QUÍMICAS.....	33
4.3.1. Difração de Raios-X.....	33
4.3.2. Fluorescência de Raios-X	34
4.4 TESTE CATALÍTICO.....	34
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	35

5.1	DIFRAÇÃO DE RAIOS-X.....	35
5.2	FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X	37
5.3	TESTE CATALÍTICO (TG/DTG E DSC)	38
6.	CONSIDERAÇÕES FINAIS	41
7.	REFERÊNCIAS	42

1. INTRODUÇÃO

O crescimento populacional e a utilização de energias oriundas de fontes finitas são diretamente proporcionais, fator este que contribui para o agravamento do efeito estufa, resultando em graves impactos ambientais. A demanda acerca da utilização de combustíveis fósseis tem sido intensificada e deve aumentar cerca de 5% ao ano até 2030 (WHY *et al.*, 2019). Por conseguinte, grandes são os impactos negativos que as emissões de gases de efeito estufa (GEE) possuem sobre a biosfera, um desses é o aquecimento global (SANTOS, 2009). Diante disso, a bioenergia surge com visibilidade nos cenários mais recentes para atuar sobre as mudanças climáticas (REID *et al.*, 2019). Dessa forma, pesquisas ao redor do mundo possuem como objetivo produzir fontes de energias que contribuam para a manutenção do meio ambiente.

Nesse sentido, os biocombustíveis surgem como uma alternativa para a produção de energia renovável, auxiliando na redução significativa dos gases que contribuem com o agravamento do efeito estufa (GONZÁLEZ-GONZÁLEZ *et al.*, 2018). Para tanto, a queima de biocombustíveis também libera CO₂ na atmosfera, porém, diferentemente de combustíveis fósseis o combustível verde é considerado neutro em carbono, uma vez que o carbono será consumido pelas plantas, que serão utilizadas como matéria-prima produção do biocombustível (SUBRAMANIAM E MASRON, 2020). Contudo, existem diferentes tipos de biocombustíveis em diferentes etapas de processamento, são exemplos: o bioetanol, biodiesel, biometano, combustíveis a base de lignocelulose, óleos e gorduras vegetais hidrotratadas (HAJILARY *et al.*, 2018).

A produção de biocombustíveis através de óleos vegetais tem sido aclamada, uma das possibilidades existentes é a utilização do óleo de dendê como matéria-prima (KURNIA *et al.* 2016). Segundo Aguiar (2021) o dendê se destaca pela alta produtividade de óleo por hectare e por possuir menor custo de produção, apresentando-se como uma boa alternativa para produção de biodiesel em relação a outras oleaginosas.

Dentre as técnicas para obtenção de biocombustível, Zhao *et al.* (2017) apontam que o craqueamento catalítico e o hidroprocessamento são duas rotas viáveis para transformar o óleo vegetal em biocombustível. No entanto, pouco ainda se possui na literatura quanto a aplicação em processos de otimização para os suportes mesoporosos.

Contudo, grandes são os desafios em obter catalisadores que sejam promissores e supram as necessidades estabelecidas para produção de hidrocarbonetos verdes. Kumar e Srinivas

(2012) apontam que, há uma pertinência em desenvolver catalisadores sólidos mais eficientes e reutilizáveis, que sejam mais ativos em baixas temperaturas e que evitem o uso excessivo de solvente.

Nesse sentido, os materiais da família SBA em diversos estudos são apontados como materiais que possuem boa atividade catalítica, porém, novas abordagens são necessárias para otimizar este suporte. Segundo López-Mendonza *et al.* (2015), estudos têm focado na modificação/funcionalização da superfície dos suportes do tipo SBA pela incorporação de metais de transição como titânia, zircônia e alumina, podendo resultar em uma melhor atividade catalítica.

Ademais, materiais mesoporosos são suportes interessantes para grupos funcionais de origem orgânica devido à sua alta área de superfície, tamanho de poro grande e uniforme, além de sua distribuição estreita de tamanho de poros (ZEID *et al.* 2012). A estrutura 3D presente no SBA-16 é viável para as moléculas hóspedes, facilitando a passagem de reagentes e produtos sem haver bloqueio de poros (GRUDZIEN *et al.*, 2007). No tocante a aplicações, Fekri *et al.* (2022) apontam que devido à estabilidade físico-químicas do SBA-16, o mesmo possui amplas aplicações em cromatografia, imagem molecular, indústrias farmacêuticas e catálise.

Para tanto, o dióxido de zircônio (ZrO_2) é célebre por ser o único óxido de metal puro que contém quatro propriedades químicas diferentes em sua superfície: ácida, básica, oxidante e redutora. Assim, torna-se um material versátil com aplicações em diversas reações, como a hidrogenação, desidrogenação, na formação de alquenos de álcoois e no craqueamento (SACRAMENTO, 2019).

Neste trabalho, catalisadores à base de óxido de metal de transição (Zr), suportados em sílicas mesoporosas (SBA-16 e Al-SBA-16), foram sintetizados e caracterizados utilizando diferentes técnicas físico-químicas para avaliar suas atividades catalíticas através da análise térmica.

2. OBJETIVOS

2.1 GERAL

Obter materiais mesoporosos do tipo SBA-16 e Al-SBA-16, modificados com zircônio e avaliar a atividade catalítica para degradação do óleo de dendê por análise térmica.

2.2 ESPECÍFICOS

- Obter o material mesoporoso do tipo SBA-16;
- Obter o aluminossilicato mesoporoso do tipo Al-SBA-16;
- Impregnar os suportes mesoporosos SBA-16 e Al-SBA-16 com óxido de Zircônio;
- Caracterizar os materiais sintetizados por Difração de raios-X (DRX) e Fluorescência de Raios-X (FRX).
- Realizar o teste catalítico do óleo de dendê por análise termogravimétrica.

3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Neste capítulo serão abordados conceitos pertinentes para melhor compreensão do trabalho.

3.1 BIOCOMBUSTÍVEIS

O Biocombustível é uma fonte de energia renovável, podendo ser obtido através de produtos agrícolas, como cana-de-açúcar, plantas oleaginosas, biomassa florestal e outras fontes de matéria orgânica. É utilizado isoladamente ou em adição a combustíveis fósseis, possibilitando a diminuição de gases poluentes na atmosfera, contribuindo para o equilíbrio da natureza (SANTOS, 2010).

Outrossim, existem diferentes tipos de biocombustíveis, sendo os principais: o etanol, que pode ser produzido através da cana-de-açúcar, beterraba ou milho; o biodiesel, sendo obtido através de óleos vegetais, resíduos e gordura animal; o biometano produzido a partir de resíduos orgânicos; biogás, sendo o mesmo formado por uma mistura de gases oriundos da decomposição biológica da matéria orgânica; o bioetanol, que é o etanol produzido através de biomassa, como milho, cana-de-açúcar e celulose; o biometanol, que é o metanol obtido por meio de biomassas que também pode ser utilizado como solvente (REIS, 2018).

Dessa forma, a produção de biocombustíveis tem sido incentivada, podendo contribuir de forma positiva para indústrias responsáveis por grandes emissões de CO₂, como a indústria da aviação. Ademais, a obtenção de hidrocarbonetos através de ácidos graxos atrai atenção, pois demandam poucos insumos e podem ser realizados utilizando materiais orgânicos.

3.1.1. Gerações de biocombustíveis

De acordo com Mota e Monteiro (2013), os biocombustíveis podem ser divididos em três gerações:

- i. Primeira geração: são aqueles cujo processo de obtenção encontra-se bem estabelecido e são produzidos a partir de matérias-primas de origem alimentícia. Fazem parte desta categoria o etanol de fermentação de açúcares e o biodiesel produzido através de óleos vegetais e gorduras animais.
- ii. Segunda geração: os biocombustíveis de segunda geração utilizam como matéria-prima a biomassa a base de lignocelulose, podendo ser obtida através de resíduos agrícolas e do processamento da madeira. Destacam-se, o etanol celulósico e a produção de hidrocarbonetos na faixa de combustíveis líquidos por processos de conversão termoquímica.

iii. Terceira geração: são oriundos de biomassa cultivada exclusivamente para esta finalidade, não possuindo nenhuma competição com a produção de alimentos, como as algas. Embora o cultivo de algas, devido seu alto rendimento em lipídios, ser tratado como a matéria-prima que evidencia a competitividade de biocombustíveis em substituição aos combustíveis fósseis, outras substâncias de alto valor comercial pode ser produzido, como produtos farmacêuticos e cosméticos.

3.2 BIOCOMBUSTÍVEIS A PARTIR DE ÓLEOS VEGETAIS

O uso de óleos vegetais como combustível para motores surgiu juntamente com a invenção do motor a diesel, Rudolf Diesel em 1893 utilizou o óleo de amendoim e desenvolveu o primeiro motor (MOREIRA, 2016). Óleos vegetais atraem atenção para produção de combustíveis devido aos benefícios para a natureza, pois são obtidos de forma natural e renovável. Sendo assim, a partir de 1980 houve uma emergente discussão sobre a utilização de óleos vegetais como matéria-prima para produção de biocombustíveis (MA e HANNA, 1999).

Óleos vegetais estão presentes em plantas oleaginosas, os mesmos podem ser utilizados desde alimentação até a produção de combustíveis. Os óleos mais utilizados para essa finalidade são provenientes do dendê, pinhão manso, soja, amendoim, algodão, girassol, gergelim, mamona, linhaça, canola, babaçu, entre outros. Na Tabela 1, está descrito o teor de óleo (%) em algumas plantas oleaginosas.

Tab. 1 - Teor de óleo em algumas espécies de plantas oleaginosas.

Espécie	Teor de Óleo (%)	Espécie	Teor de Óleo (%)
Amendoim	40 – 50	Girassol	35 – 52
Algodão	15 – 25	Linhaça	30 – 48
Babaçu	55 – 65	Mamona	40 – 50
Canola	40 – 50	Nabo Forrageiro	35 – 50
Cártamo	35	Soja	18 – 22
Dendê	45 – 50	Tungue	30 – 35
Gergelim	50 - 55	Pinhão Manso	38 – 45

Fonte: GUERRA E FUCHS, 2009.

3.3 ÓLEO DE DENDÊ

O dendezeiro (*Elaeis guineenses*), é uma palmeira oleaginosa de origem africana, que se adapta em regiões tropicais onde o clima é úmido e quente. Essa oleaginosa foi trazida para o Brasil no século XVI, pelos escravos que eram vítimas do tráfico negreiro, e encontra-se bastante adaptada no litoral baiano (LEBID e HENKES, 2022). Outro fator pertinente, é a perenidade do dendezeiro onde contribui para um cultivo que se estende por todo o ano, fomentando geração de renda uma vez que o Brasil é o quinto maior produtor e possui o maior potencial mundial para produção de óleo de dendê (BIODIESEL, 2016).

O fruto do dendê pode ser usado para a produção de dois tipos de óleos diferentes, sendo esses obtidos por meio de processos físicos distintos, são: o óleo de palma, conhecido como óleo de dendê, sendo extraído da parte externa do fruto (mesocarpo), representando cerca de 22 a 24% do peso dos cachos; o óleo de palmiste, que é extraído da amêndoa do dendê, sendo este mais utilizado na indústria de cosméticos (SILVA, 2005).

O óleo de dendê, possui uma cor vermelho escuro devido sua rica presença de carotenoides, que são pigmentos frequentemente encontrados em animais e plantas, sendo semi-sólido em temperatura ambiente em razão de possuir ácidos graxos saturados palmíticos como principal componentes de seus glicerídeos (KOUSHKI, NAHIDI e CHERAGALI, 2015). O óleo e o fruto do dendezeiro podem ser observados na Figura 1.

Fig. 1 - Óleo de dendê e fruto do dendezeiro.



Fonte: META A COLHER, 2021.

Ácido palmítico, ácido oléico e ácido linoléico são os principais componentes do óleo de dendê, enquanto o óleo de amêndoa de palma é rico em ácido láurico, sendo semelhante ao óleo de coco (FEROLDI, CREMONEZ e ESTEVAM, 2014). A porcentagem de ácidos graxos presentes na polpa do fruto do dendê pode ser visualizada na Tabela 2.

Tab. 2 - Perfil de ácidos graxos da polpa do dendê.

Ac. Graxo	SAMBANTHAMURTHI et al. (2000)	ROGÉRIO et al. (2012)
	%	
12:0	0,3	-
14:0	1,1	0,5
16:0	43,5	34,0
16:1	0,2	0,1
18:0	4,3	8,2
18:1	39,8	44,3
18:2	10,2	11,8
18:3	0,3	0,3
20:0	0,2	0,4

Fonte: Adaptado de SAMBANTHAMURTHI et al. 2000 e ROGÉRIO *et al.* 2012 apud FEROLDI, CREMONEZ e ESTEVAM, 2014.

Diante dos pontos positivos a respeito do óleo de dendê, Beltrão e Oliveira (2008) apontam que o óleo de dendê se apresenta como uma das matérias-primas mais promissoras na produção de biocombustíveis, uma vez que possui no Brasil condições de solo e clima ideais para o seu desenvolvimento. Outrossim, Lopes e Sampaio (2020) descrevem que o óleo de dendê é uma fonte de energia renovável que possui diversas vantagens sociais, econômicas e ecológicas. Ademais, os resíduos sólidos gerados no processamento dos frutos do dendê podem ser utilizados para geração de energia térmica ou elétrica.

Nesse sentido, Messias *et. al* (2020) realizaram análises físico-químicas no óleo de dendê para produção de biocombustível e observou o alto teor de lipídeos presente, indicando um destaque na produtividade da oleaginosa, como também sua estabilidade oxidativa, promovendo um armazenamento por mais tempo. Assim, outras características como densidade relativa e teor de água, apresentaram resultados que satisfazem as especificações determinadas pelas normas vigentes no Brasil (ANP, ASTM e prEN 14214).

3.4 ANÁLISE TÉRMICA DE ÓLEOS VEGETAIS *IN NATURA* E NA PRESENÇA DE CATALISADORES

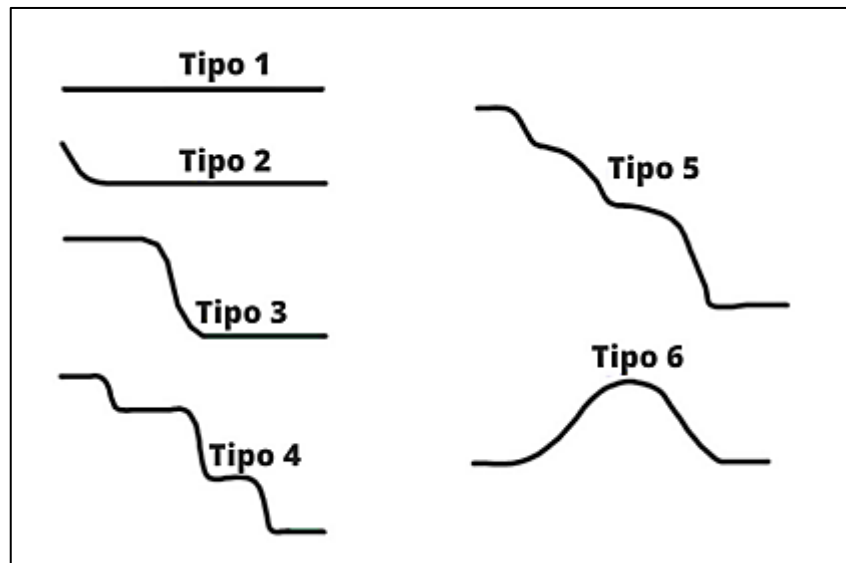
O estudo sobre a estabilidade de oleaginosas, que é determinada pela composição química, é pertinente uma vez que possibilita um maior controle de qualidade. A análise térmica de óleos vegetais *in natura* proporciona um leque de aplicações para medidas de propriedades

físicas, avaliação da estabilidade térmica, reações químicas e determinação da composição de materiais (FARIA *et al.*, 2002).

Nesse sentido, utiliza-se para esta finalidade um *Simultaneous Thermal Analyses* (STA), composto basicamente por um forno e uma balança, onde a amostra é degradada e os valores obtidos geram as curvas de Termogravimetria (TGA), Termogravimetria Derivada (DTG) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), podendo analisar as perdas de massa e fluxo de calor em função da temperatura. Contudo, é possível realizar este mesmo procedimento com a adição de catalisadores e avaliar a atividade catalítica dos mesmos frente a temperatura de degradação e volatilização do óleo em estudo.

Contudo, em ambas possibilidades os fatores como massa, formato e volume da amostra, a natureza do porta-amostra, a taxa de varredura e o gás utilizado influenciam nos resultados da análise. As curvas de TGA obtidas relacionam a variação da massa versus temperatura ou tempo. Na Figura 2 está a representação de curvas típicas obtidas em TGA.

Fig. 2 – Representação de diferentes perfis de curvas obtidas em TGA.



Fonte: QUEIRÓZ e CALDEIRA, 2022.

Nesse sentido, curvas do tipo 1 são indicativas da não variação de massa no intervalo na qual a análise foi realizada, onde pode concluir que o material apresentasse termicamente estável. As curvas do tipo 2, são típicas de amostras que apresentam uma rápida perda de massa nos primeiros instantes da análise, podendo indicar a dessorção deste material. Ademais, as curvas do tipo 3 são as mais comuns em análises de TGA, onde apresentam a decomposição e

degradação da amostra em um único evento. As curvas tipo 4 indicam que houve a presença de mais de um evento para degradação do material no intervalo de análise (QUEIRÓZ e CALDEIRA, p. 48 - 50, 2022).

Ainda na perspectiva de Queiróz e Caldeira (2022), as curvas do tipo 5 são semelhantes as curvas tipo 4, porém não há formação de intermediários, uma vez que os eventos iniciam antes do término dos eventos anteriores, este tipo de curva possui uma alta complexidade. A curva do tipo 6 é a menos comum, pois apresenta um processo de ganho de massa em seguida de perda, sendo estes indicativas da interação com a atmosfera e o material formado não se apresentou estável em maiores temperaturas, respectivamente.

3.5 CATALISADORES

Em 1836, Berzelius observou que seria possível alterar o curso de reações químicas se fosse inserido pequenas substâncias, que denominou este processo como “catálise”. Posteriormente, em 1894, Oswald conseguiu aumentar os horizontes e apontou que catalisadores são substâncias que tornam a reação mais rápida, sem serem consumidos no processo (COSTA, 2016). Ademais, a catálise pode ser dividida em três tipos:

1. Homogênea: É um catalisador que está na mesma fase dos reagentes. Se os reagentes são gases, o catalisador também se encontra na fase gasosa. Se os reagentes estão na fase líquida, o catalisador se encontra na mesma fase (ATKINS, JONES, LAVERMAN, 2018).
2. Heterogênea: É a catálise onde o catalisador e os reagentes se encontram em fases distintas. Os catalisadores mais comuns são sólidos finamente divididos ou porosos, usados em reações em fase gasosa ou líquida (ATKINS, JONES, LAVERMAN, 2018).
3. Enzimática: As enzimas são catalisadores biológicos cuja função é modificar moléculas de substrato e promover reações (ATKINS, JONES, LAVERMAN, 2018).

3.5.1. Peneiras moleculares

As peneiras moleculares foram denominadas por McBrain em 1932, ele as classificou como sólidos capazes de adsorver moléculas, sendo seletivos. As peneiras podem ser divididas em três classes, de acordo com seus diâmetros de poros. Segundo a *International Union of Pure Applied Chemistry* (IUPAC) são classificadas em:

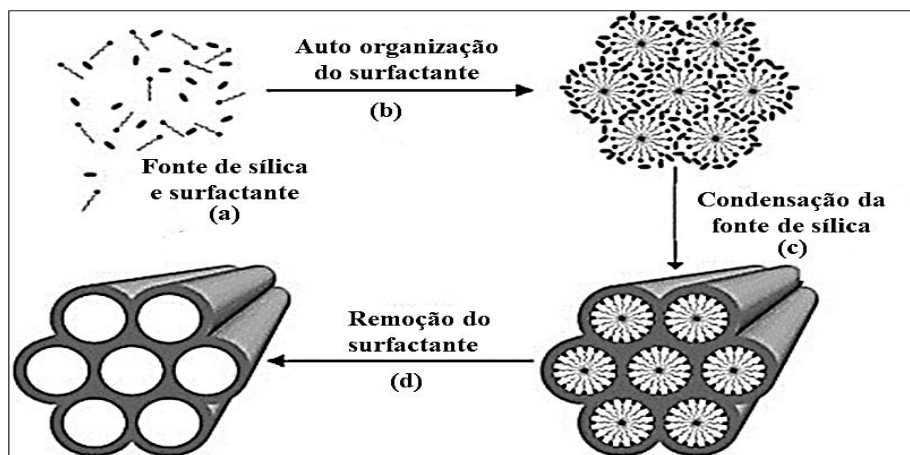
- I. Microporoso: diâmetro de poros < 2 nm;
- II. Mesoporoso: $2 <$ diâmetro de poros < 50 nm;
- III. Macroporoso: diâmetro de poros > 50 nm.

A descoberta de sólidos mesoporosos foi em 1992, sendo um grande avanço para a engenharia de materiais, possibilitando um crescimento de sólidos mesoporosos com bases nos mecanismos de modelagem desenvolvidos (CALVILLO *et al.*, 2008). Dentre estes materiais, a família *Santa Barbara Amorphous* (SBA) é de grande interesse devido suas propriedades, e estudos buscam possibilitar modificações e caracterizações destes materiais. Dessa forma, uma variedade de materiais SBA são estudados na literatura, dentre eles SBA-1, SBA-11, SBA-12, SBA-15 e SBA-16.

3.6 MATERIAIS MESOPOROSOS DA FAMÍLIA SBA

É desenvolvida em 1998 a classe denominada *Santa Barbara Amorphous* (SBA), por pesquisadores da Universidade da Califórnia, Santa Bárbara (IGA, 2021). Diante de todos os materiais da família SBA, o SBA-15 e SBA-16 possuem destaque devido a suas características estruturais e desempenho catalítico. Para a obtenção de destes materiais é utilizado um copolímero como agente direcionador de estrutura e tetraortosilicato (TEOS) como fonte de Si (SEMIÃO, 2016). A representação da formação de materiais mesoestruturados está exposto na Figura 3.

Fig. 3 – Representação da formação de materiais mesoestruturados. (a) Fonte de sílica e surfactante; (b) auto-organização do surfactante; (c) condensação da fonte de sílica; (d) remoção do surfactante.



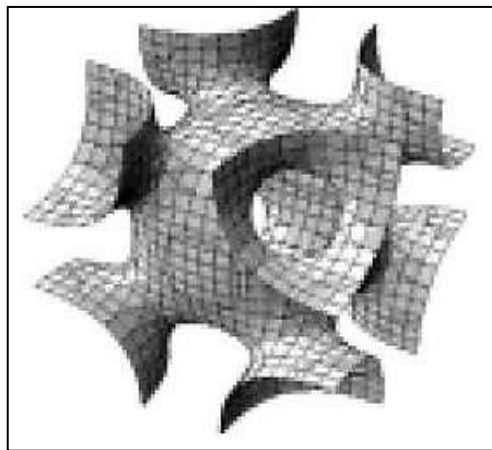
Fonte: Adaptado de HOFFMANN *et. al* 2006.

Para tanto, os materiais SBA-16 são uma das maiores formas de sílica, devido à sua grande área superficial, distribuição de poros estreita e de grande diâmetro, havendo também a presença de poros ordenados facilitando a hospedagem de moléculas na superfície interna do material, tornando-os candidatos promissores na área de adsorção (ENSHIRAH e ABDELHAMID, 2012).

3.6.1. SBA-16

O SBA-16 é um material mesoporoso, utilizando copolímeros com extensos blocos de óxido de polietileno ($\text{EO}_{106}\text{-PO}_{70}\text{-EO}_{106}$), podendo ser formado em condições ácidas. A difração de raios-X da SBA-16 aponta uma estrutura tridimensional cúbica de corpo centrado, como mostrado na Figura 4.

Fig. 4 – Estrutura 3D cúbica do SBA-16.



Fonte: WAN e ZHAO, 2007.

O butanol foi sugerido como um agente co-surfactante para formar as micelas, quando o HCl foi utilizado em baixas concentrações. Contudo, pode-se esperar que um sistema de copolímero- H_2O -BuOH seja uma possibilidade para a síntese usando Pluronic F-127 como direcionador de estrutura (LIMA, 2010). O butanol inserido promove a diminuição da taxa de condensação de inorgânicos e produz a estrutura ordenada (KIM, KLEITZ e PAUL, 2005).

No tocante a aplicações, o SBA-16 mostra-se como um material versátil, como aponta a literatura. Nesse sentido, Chebat (2022) utilizou o SBA-16 para adsorção e liberação controlada do fármaco curcumina, concluindo que pelo fato dos poros do SBA-16 serem maiores, ele consegue adsorver e incorporar mais moléculas nos poros de forma que a área superficial sofra menos modificações se comparado ao seu irmão hexagonal SBA-15.

Ademais, GOMES (2021) desenvolveu adsorventes à base de sílicas do tipo SBA-16 e avaliou seu desempenho na remoção de contaminantes orgânicos em meios aquosos, obtendo como resultado que este material desempenhou uma boa performance na adsorção de Azul de metileno e Dipirona, evidenciando que este material é promissor na área de adsorção, tendo em vista que possui uma síntese simples, com ausência de subprodutos e que tais características fomentam a utilização do SBA-16 em reparações ambientais de sistemas aquosos.

No âmbito da produção de biocombustíveis, BOZA (2015) sintetizou catalisadores do tipo SBA-16 utilizando cinzas do bagaço da cana-de-açúcar para aplicação na produção de biodiesel e concluiu que o material obtido possuiu uma elevada acidez e apresentou uma boa atividade catalítica se comparado a outros catalisadores ácidos, onde a mesmo foi avaliado através da esterificação metílica do ácido oleico.

Ainda no âmbito de catálise, a modificação de materiais SBA-16 torna-se uma via interessante como apontam SY-THANG HO *et al.*, (2011), uma vez que desenvolveram catalisadores do tipo SBA-16 modificados com Sn para avaliação da atividade catalítica, podendo concluir que o Sn-SBA-16 atuou como um catalisador de benzilação ativo com alta seletividade para o difenilmetano, o que amplia os horizontes para a modificação e aprimoração destes materiais.

3.6.2. Incorporação do alumínio no SBA-16 (Al-SBA-16)

O SBA apresenta-se como suporte interessante para inserção de metais, gerando sítios ativos, aumentando sua acidez e estabilidade térmica e hidrotérmica, promovendo sua aplicação como catalisador para reação de transesterificação para biocombustíveis (RODRIGUES, 2021).

Segundo Jing Ma *et al.* (2011), o Al é um material atraente em relação a sua ampla aplicação em reações catalíticas, sendo objeto de estudo de diversos pesquisadores que buscam a preparação e aplicação de materiais mesoestruturados contendo Al para a produção de um catalisador ácido sólido. Ainda segundo Jing Ma *et al.* (2011), poucos estudos relatam o SBA-16 incorporado com Al como catalisador ácido, o que aponta uma necessidade do desenvolvimento e estudo sobre essa possibilidade de aprimoração.

Ademais, os materiais puramente siliciosos não possuem acidez de Brønsted, sendo assim a substituição isomorfa de Si^{4+} por cátions trivalentes como Al^{3+} , Ga^{3+} , Fe^{3+} e B^{3+} torna-se pertinente, propiciando em processos para reações catalisadas por ácido, como isomerização, craqueamento, hidrotratamento e alquilação. Contudo, a substituição por Al^{3+} mostra destaque

para inserção no quadro de sílica devido sua capacidade de induzir acidez com a formação de ácidos de Brønsted, (HUIRACHE-ACUÑA *et al.*, 2015).

Diante das aplicações, Suek Joo Choi *et al.* (2011) desenvolveram mesoporos do tipo SBA-16 e Al-SBA-16 para estudos sobre degradação catalítica de polietilenos e concluíram que o Al-SBA-16 possuiu um alto desempenho catalítico frente a outros catalisadores testados, podendo este feito ser indicativo da presença de sítios de ácidos fracos.

3.6.3. Impregnação de Zircônio no SBA-16 e Al-SBA-16

O dióxido de zircônio (ZrO_2), é um material promissor para a área da catálise, pois apresenta propriedades com vastas aplicações, uma de suas características principais é possuir sítios ácidos e básicos, podendo ser utilizado em reações como desidrogenação e desidratação de álcoois (TYAGI *et al.*, 2006 apud GONÇALVES *et al.*, 2015).

Segundo Sendeep Badoka *et al.* (2014), heteroátomos como Zr são ácidos de Lewis por natureza, promovendo a geração de maior acidez, resultando em uma maior interação metal-suporte em níveis fracos e moderados. Nesse contexto, materiais mesoporoso contendo Zr recebem atenção na catálise heterogênea devido aos seus potenciais ácidos.

Nesse sentido, Zhengkai Cao *et al.* (2020) desenvolveram uma série de catalisadores mesoestruturados contendo Zr para aplicação em hidrodessulfurização de dibenzotiofeno, possuindo como resultado que os materiais contendo Zr não danificou a estrutura mesoscópica do suporte, promoveu um alto grau de ordem estrutural, tamanho e volume de poros.

4. METODOLOGIA

4.1 SÍNTESE DAS PENEIRAS MOLECULARES

As sínteses das peneiras ocorreram em três etapas, respectivamente: obtenção da peneira molecular do tipo SBA-16; inserção do Al no SBA-16 (Al-SBA-16) e impregnação do Zr em todos os materiais obtidos.

4.1.1. Síntese do SBA-16 e Al-SBA-16

A metodologia utilizada para realizar a síntese do SBA-16 foi a adaptação de Kleitz e seus colaboradores, 2006. As sínteses foram realizadas em uma quantidade de 50 gramas de gel, no qual o direcionador orgânico Pluronic - F127 foi dissolvido em água e ácido clorídrico (HCl). O meio ficou sob agitação por 15 minutos para que o direcionador orgânico fosse dissolvido em uma temperatura de 45 °C. Posteriormente, foi adicionado o n-butanol e o gel de síntese permaneceu nas mesmas condições de temperatura e agitação por mais uma hora. Em seguida, foi introduzido no meio reacional a fonte de silício tetraetoxissilano (TEOS), ficando por mais 24 horas nas mesmas condições de temperatura e agitação. Então, o gel de síntese foi levado para uma autoclave de teflon revestido com uma estrutura de aço inoxidável e transferido para a estufa (previamente aquecida a 100 °C) permanecendo por mais 24 horas. Então, o material foi lavado, seco, e calcinado a 550 °C por 6 horas para retirada do material orgânico presente. Os reagentes e suas respectivas funções para síntese do SBA-16 estão descritos na Tabela 3.

Tab. 3 - Reagentes utilizados na síntese do suporte SBA-16.

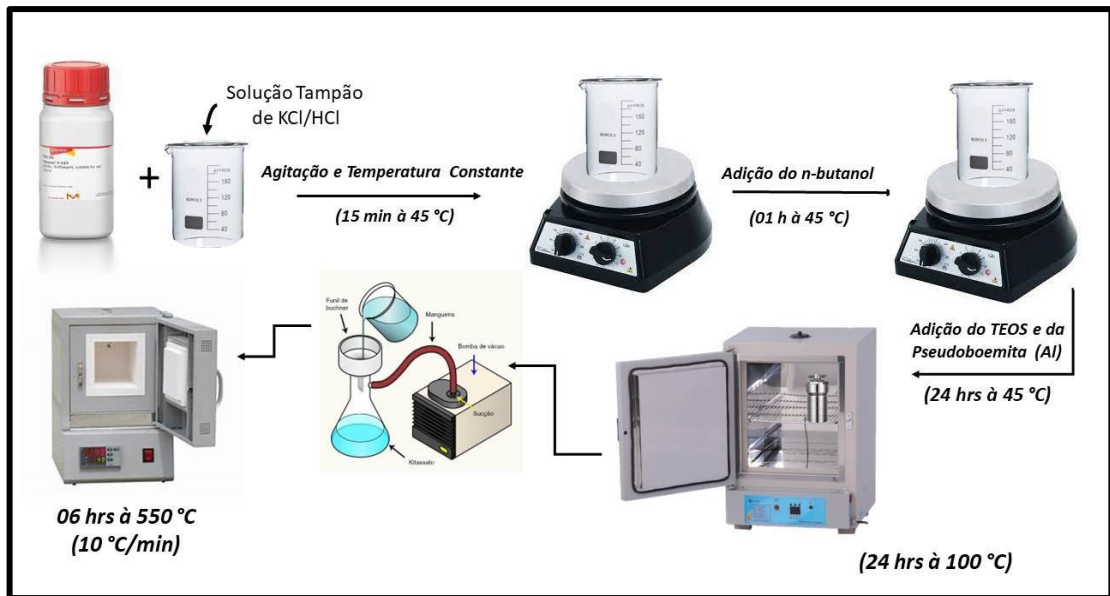
Reagente	Função
Pluronic F-127	Direcionador orgânico
Ácido clorídrico (HCl)	Fonte de Ácido
Tetraetoxissilano (TEOS)	Fonte de sílica
n-butanol	Agente co-surfactante
Água destilada	Solvente

Fonte: Própria.

Na inserção do alumínio e obtenção do Al-SBA-16 também foi usado o método hidrotérmico semelhante ao descrito para síntese do SBA-16. A diferença foi que logo após a

inserção do TEOS adicionou-se sais precursores de alumínio e foi feito o controle de pH no processo, sendo este feito através de uma solução de ajuste de pH. A razão molar de Al/Si foi de 75. O fluxograma de síntese do Al-SBA-16 está presente da Figura 5.

Fig. 5 – Representação do mecanismo de síntese do aluminossilicato mesoporoso Al-SBA-16.



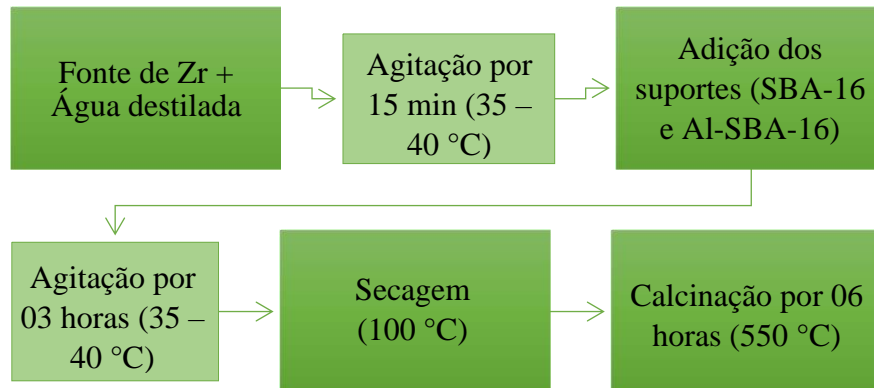
Fonte: Própria.

4.2 IMPREGNAÇÃO DO ZIRCÔNIO NAS PENEIRAS MOLECULARES

Após a obtenção dos catalisadores foi realizado a inserção do óxido de zircônio aplicando o método de excesso de solvente (PINNA, 1998) e foi utilizado o nitrato de zircônio como sal precursor. Cabe destacar que as impregnações se processaram de forma separada, com isso se obteve o Zr/SBA-16 e Zr/Al-SBA-16. A porcentagem de óxido de zircônio inserido foi de 5% em relação a massa das peneiras moleculares.

Inicialmente, foi posto a fonte de zircônio e água para que houvesse a dissolução total, este processo durou 15 minutos à 40 °C, em sequência foi colocado separadamente os suportes no meio reacional, permanecendo em agitação por mais 3 horas, nas mesmas condições de temperatura. Posteriormente, os materiais foram colocados na estufa onde seriam secos à 100 °C. Por fim, foi calcinado à 550 °C durante 06 horas, rampa de aquecimento de 10 °C/min, para retirada do material orgânico presente e conversão do sal em óxido. O fluxograma de impregnação pode ser observado na Figura 6.

Fig. 6 - Fluxograma de impregnação do Zr no SBA-16 e Al-SBA-16.



Fonte: Própria.

4.3 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÕES FÍSICO-QUÍMICAS.

As caracterizações foram realizadas no Laboratório de Catálise, Ambiente e Materiais (LACAM), Laboratório de Análises Magnéticas e Ópticas (LAMOp) da Universidade do Estado do Rio Grande do Norte (UERN) e no Laboratório de Peneiras Moleculares (LABPMOL) da Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN).

4.3.1. Difração de Raios-X

Os difratogramas foram obtidos usando radiações de $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,15418 \text{ nm}$), por meio de equipamento da Rigaku, modelo Miniflex II 6000. Os dados foram coletados a baixo ângulo na faixa de 2θ de $0,5$ a 5° e a alto ângulo na faixa de 2θ de 5 a 80° .

Os cálculos dos valores de d distância interplanar e a célula unitária referente ao parâmetro mesoporoso cúbico (α_0) para materiais do tipo SBA-16 foram calculados, respectivamente, a seguir:

Distância interplanar

$$\lambda \text{CuK}\alpha = 2d_{(110)} \sin \theta \quad \text{EQUAÇÃO 1}$$

Parâmetro mesoporoso cúbico

$$\alpha_0 = d_{110} \sqrt{2} \quad \text{EQUAÇÃO 2}$$

4.3.2. Fluorescência de Raios-X

Na técnica de FRX as amostras foram colocadas em um suporte, sendo o fundo do mesmo um polímero transparente, onde ocorre a passagem dos raios-x na amostra presente, o modelo do equipamento foi o EDX7000 da Shimadzu.

4.4 TESTE CATALÍTICO

Com o intuito de avaliar o comportamento térmico do óleo de dendê puro e catalisado, foram realizados testes através de análises termogravimétricas TGA/DTG E DSC. Através dessas técnicas, determinou-se a estabilidade térmica das amostras e temperatura inicial e final do processo de decomposição e/ou volatilização do óleo *in natura* e catalisado.

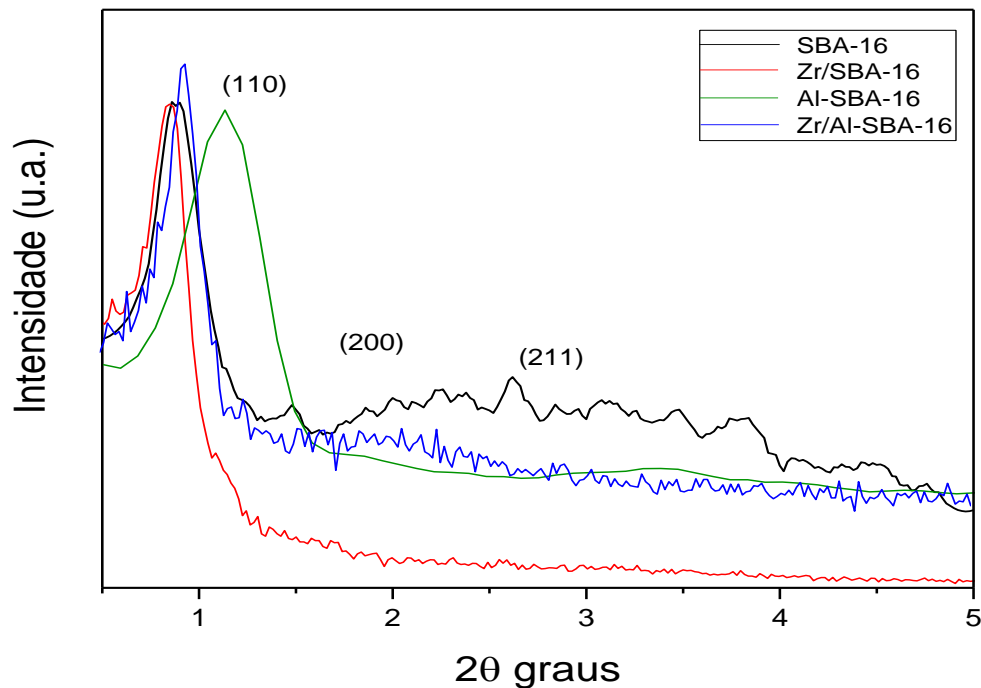
As análises térmicas (TGA/DTG e DSC) foram realizadas no equipamento Netzsch, modelo STA 449 F3 Jupiter. Foi utilizada uma razão de aquecimento de 10 °C/min, na temperatura de 25 a 900 °C em atmosfera de nitrogênio. A porcentagem de catalisador utilizado foi de 20% em relação a massa do óleo. Ademais, os materiais foram analisados separadamente, para fins comparativos.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

Os padrões de difração de raios-x à baixo ângulo (2θ de 0,5 a 5°) para o SBA-16, Zr/SBA-16, Al-SBA-16 e Zr/Al-SBA-16 são mostrados na Figura 7.

Fig. 7 – Difratomogramas a baixo ângulo do SBA-16, Zr/SBA-16, Al-SBA-16 e Zr/Al-SBA-16.



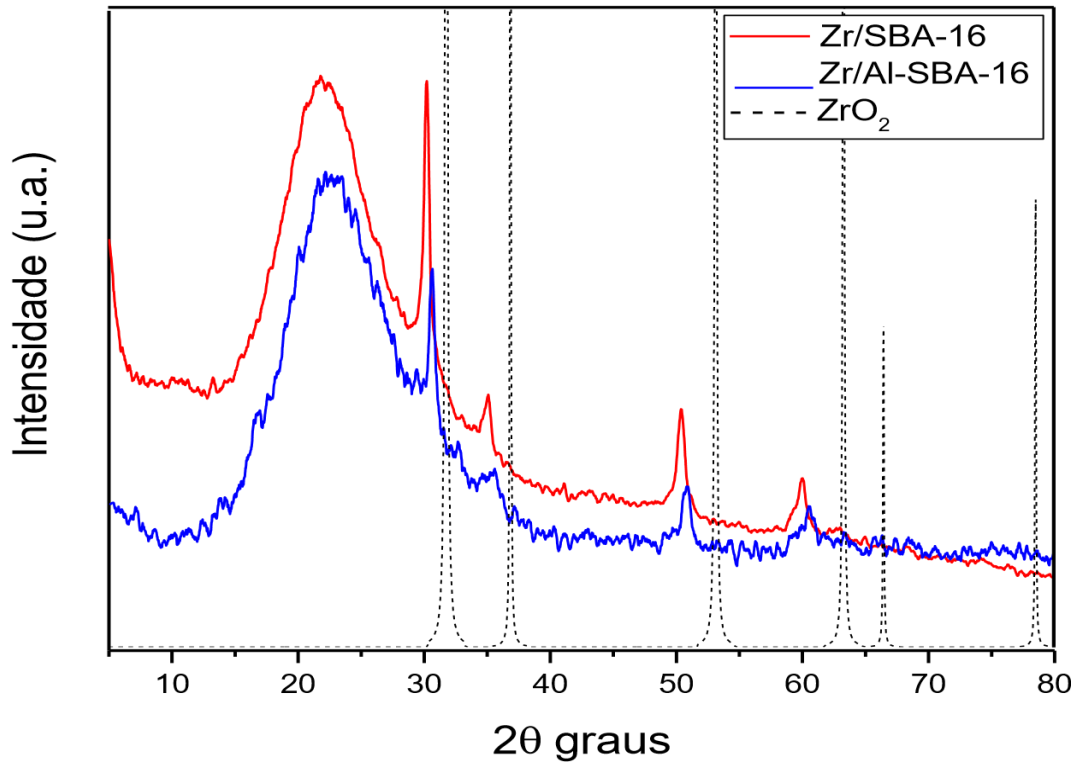
Fonte: Própria.

Na figura 7, é possível visualizar a partir dos difratogramas de raios-X a presença da reflexão principal d_{110} , indicativo da formação de materiais mesoporosos do tipo SBA-16. Os padrões de DRX para os materiais do tipo SBA-16 exibem várias reflexões menores ao lado da primeira reflexão intensa, e todas elas podem ser indexadas a estrutura $Im\bar{3}m$ do SBA-16 (MESA *et al.*, 2005). Nesse sentido, é identificado os índices de Miller (110), (200) e (211) que indicam a presença de uma estrutura cúbica de corpo centrado (GRUDZIEN, GRABICKA e JARONIEC, 2007). Ademais, o Al-SBA-16 apresenta um pequeno deslocamento para direita, podendo ser indicativo da inserção do alumínio na estrutura do material.

De acordo com a Figura 7, pode-se evidenciar que a impregnação não alterou a estrutura e organização mesoscópica dos materiais, sendo este ponto positivo, uma vez que a impregnação com êxito não modifica as características típicas do material em estudo.

Os padrões de Difração de Raios-X a alto ângulo (2θ de 5 a 80°) para os materiais impregnados estão dispostos na Figura 8.

Fig. 8 – Difratomogramas a alto ângulo do Zr/SBA-16 e Zr/Al-SBA-16.



Fonte: Própria.

É possível observar as reflexões características da formação de ZrO_2 , indicadas na presença das reflexões com valores de 2θ iguais à $31,8^\circ$; $37,0^\circ$; $53,2^\circ$; $63,2^\circ$; $66,5^\circ$ e $78,5^\circ$, com pontos característicos referentes aos índices de Miller (111), (200), (220), (311), (222) e (400), compreendendo ao grupo espacial $Fm\bar{3}m$, sendo esses identificados utilizando o programa *Mercury* através da ICSD – 36709. Os resultados obtidos nos cálculos da distância interplanar (Equação 1) e do parâmetro mesoporoso cúbico (Equação 2) estão descritos na tabela 4.

Tab. 4 – Resultados obtidos nos cálculos da distância interplanar e o parâmetro mesoporoso cúbico para os materiais.

AMOSTRAS	d₁₁₀(nm)	a₀(nm)
SBA-16	10,3	14,6
Zr/SBA-16	10,3	14,6
Al-SBA-16	10,2	14,4
Zr/Al-SBA-16	9,6	13,6

Fonte: Própria.

De acordo com a Tabela 4, é possível perceber que a inserção de Al e impregnação de Zr realizados separadamente no SBA-16 não promoveu mudanças significativas na distância interplanar e no parâmetro mesoporoso cúbico. Contudo, quando inserido Al alumínio durante a síntese e impregnado o Zr pós-síntese o material apresenta uma diminuição nos valores de distância interplanar e parâmetro mesoporoso cúbico, podendo estes serem referentes a modificação realizada.

5.2 FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X

Na Tabela 5 contém os resultados quantitativos obtidos através da técnica de fluorescência de raios-X, podendo-se observar a composição química elementar dos materiais sintetizados.

Tab. 5 - Fluorescência de raios-X

AMOSTRAS	%Si	%Al	%Zr	%Outros
SBA-16	100	0,0	0,0	0,0
Zr/SBA-16	97,6	0,0	1,9	0,5
Al-SBA-16	97,7	2,3	0,0	0,0
Zr/Al-SBA-16	97,8	1,5	0,7	0,0

Fonte: Própria.

O material SBA-16 apresenta unicamente Si em sua composição, como esperado para o mesmo. O material Al-SBA-16 apresenta porcentagem de alumínio, confirmando que este metal foi incorporado na composição química. Os materiais impregnados apresentam

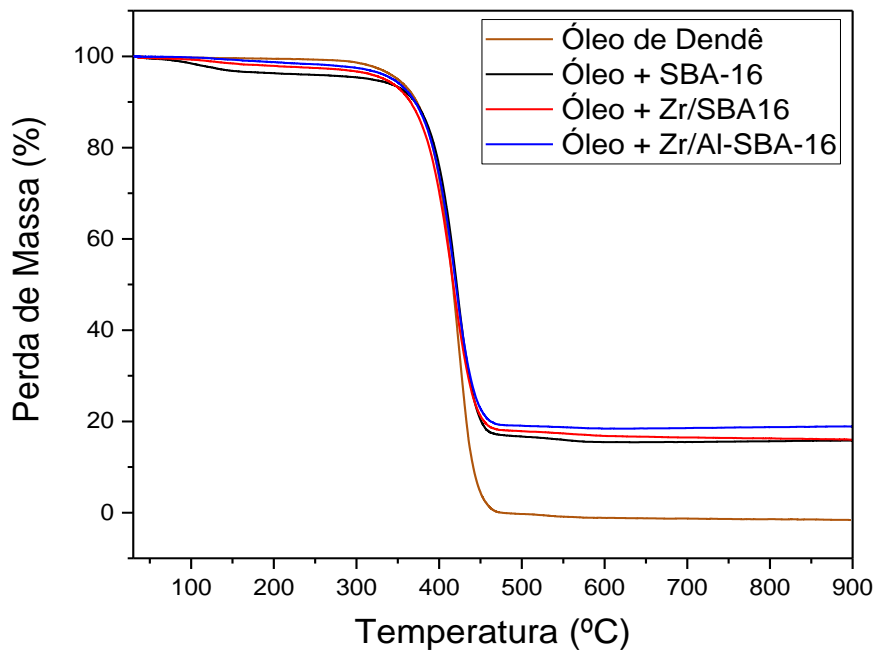
porcentagens de Zircônio na composição química, comprovando que este metal está presente nos catalisadores e que a impregnação foi realizada com sucesso.

Contudo, as porcentagens referentes as modificações encontram-se abaixo do esperado teoricamente, porém a priori não se pode identificar quais motivos dificultaram a inserção do metal na estrutura do SBA-16. Ademais, a presença de outros metais pode ser indicativa da presença de impurezas ou problemas de detecção do equipamento.

5.3 TESTE CATALÍTICO (TG/DTG E DSC)

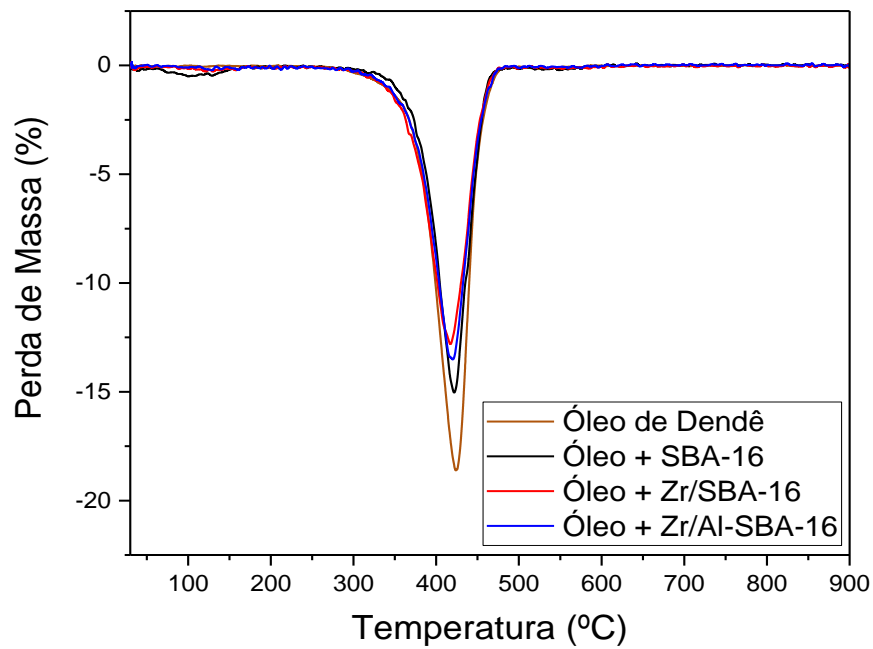
Nesta análise é possível observar a perda de massa e fluxo de calor em função da temperatura e quais eventos estes referem. Nas Figuras 9, 10 e 11 estão presentes o resultado das análises termogravimétricas (TG/DTG e DSC) para o Óleo de dendê, Óleo + SBA-16, Óleo + Zr/SBA-16 e Óleo + Zr/Al-SBA-16.

Fig. 9 - Curvas de TG para o Óleo de dendê, Óleo + SBA-16, Óleo + Zr/SBA-16 e Óleo + Zr/Al-SBA-16.



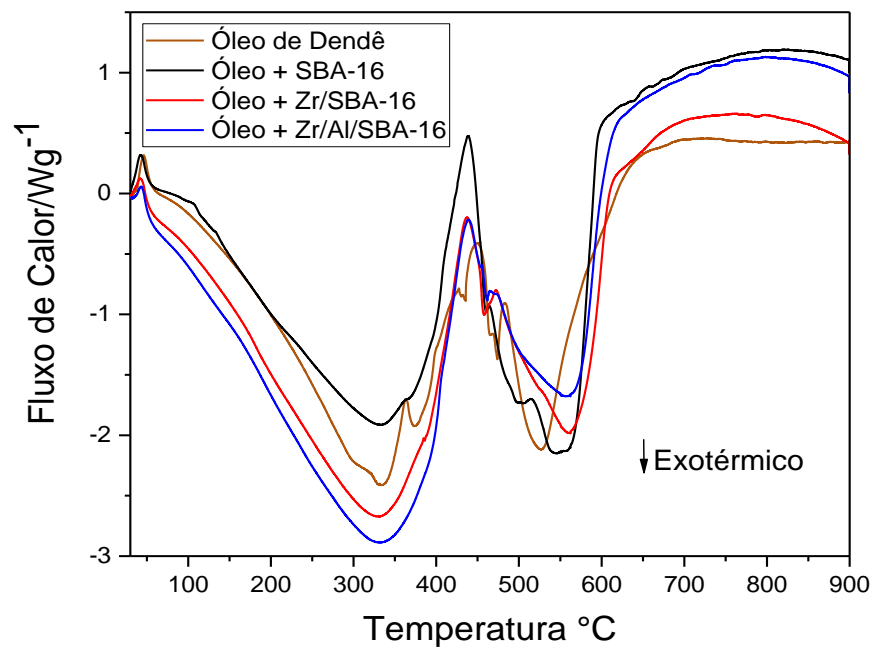
Fonte: Própria.

Fig. 10 - Curvas de DTG para o Óleo de dendê, Óleo + SBA-16, Óleo + Zr/SBA-16 e Óleo + Zr/Al-SBA-16.



Fonte: Própria.

Fig. 11 - Curvas de DSC para o Óleo de dendê, Óleo + SBA-16, Óleo + Zr/SBA-16 e Óleo + Zr/Al-SBA-16.



Fonte: Própria.

Através das figuras 9 e 10 é possível perceber que o óleo de dendê possui um único evento de perda de massa não apresentando massa residual. Entretanto, é possível perceber que as amostras catalisadas apresentam uma pequena perda de massa entre 100 e 300 °C, podendo ser referente a remoção de água fissorvida nos materiais (DURÕES, 2014 apud SOUSA, 2021) e retirada de ácidos graxos menores presentes na composição do óleo de dendê. As amostras com os catalisadores apontam eventos de perda similares, ademais o Zr/SBA-16 e Zr/Al-SBA-16 apresentam, respectivamente, uma maior diminuição na temperatura do tipo máximo, comprovando uma boa atividade catalítica dos materiais.

No gráfico de DSC, figura 11, é possível observar 3 picos característicos referentes a decomposição e/ou volatilização do óleo de dendê. Ademais, as amostras contendo catalisadores apontam os mesmos picos, porém, com deslocamentos para direita, confirmando a influência dos catalisadores na decomposição do óleo, propiciando a formação de compostos de maiores ou menores massas moleculares. Pode-se analisar na figura, que a presença de catalisadores não modificou o fluxo de calor típico do óleo de dendê puro. Na Tabela 6 estão os dados termogravimétricos obtidos no craqueamento do óleo de dendê.

Tab. 6 - Dados termogravimétricos obtidos a partir da análise térmica do óleo de dendê *in natura* na presença dos catalisadores.

AMOSTRAS	Temperatura Inicial e Final (°C)	Temperatura Máxima (°C)	Perda de Massa (%)	Massa Residual (%)
Óleo de Dendê	381 - 459	424	100	0
Óleo + SBA-16	375 - 454	422	81	16
Óleo + Zr/SBA-16	372 - 446	417	82	18
Óleo + Zr/Al-SBA-16	378 - 447	418	81	19

Fonte: Própria.

Com base nos dados da tabela 6, é notório que o craqueamento na presença dos catalisadores apresentaram uma diminuição na temperatura máxima necessária, sendo inferior a 555 °C. Ademais, é possível perceber um destaque para as amostras catalisadas pelo Zr/SBA16 e Zr/Al-SBA-16 que apresentaram menores temperaturas do pico máximo para degradação e/ou volatilização do óleo de dendê.

6. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Com base nos resultados referentes as análises de caracterização dos catalisadores, bem como os dados obtidos no teste catalítico por análise térmica na presença dos materiais SBA-16, Zr/SBA-16, Zr/Al-SBA-16, foi possível concluir que:

- Através das análises de DRX realizadas com os mesoporos obtidos no trabalho, pode-se concluir que os mesmos foram sintetizados com êxito, sendo este feito comprovado pela presença dos índices de Miller referentes a materiais do tipo SBA-16. Os difratogramas de raios-X à alto ângulo para os materiais impregnados apresentam as reflexões de formação do ZrO_2 , comprovando que a impregnação foi realizada com sucesso sem haver danos nas estruturas dos suportes;
- No tocante a análise química elementar, realizada através do FRX, o material SBA-16 apresentou-se puramente silicioso, em contra partida os catalisadores modificados apresentaram porcentagens referentes a tais modificações, comprovando que o método utilizado foi uma rota viável para impregnação do Zr nos materiais.
- Diante do teste catalítico realizado por análise térmica, foi possível concluir que a presença dos catalisadores proporcionou uma diminuição na temperatura do tipo máximo de degradação do óleo de dendê. Para tanto, os catalisadores Zr/SBA-16 e Zr/Al-SBA-16 obtiveram maior atividade catalítica, indicando que a impregnação do Zr potencializou os materiais. Contudo, devido a manutenção do equipamento de análise térmica, não foi possível realizar o teste catalítico para o Óleo de dendê na presença do aluminossilicato.

7. REFERÊNCIAS

- AGUIAR, Diana da Costa. **OLEAGINOSAS AMAZÔNICAS USADAS NA PRODUÇÃO DE BIODIESEL**. 2021. 30 f. TCC (Graduação) – Curso de Química Industrial, Universidade Federal do Amazonas, Itacoatiara, 2021. Disponível em: https://www.riu.ufam.edu.br/bitstream/prefix/5911/2/TCC_DianaAguiar.pdf. Acesso em: 16/09/2022.
- ALMEIDA, R. K.S. et al. The influence of secondary structure directing agents on the formation of mesoporous SBA-16 silicas. **Chemical Engineering Journal**, [S.L.], v. 203, p. 36-42, set. 2012.
- ALOTHMAN, Z. A Review: fundamental aspects of silicate mesoporous materials. **Materials**, [S.L.], v. 5, n. 12, p. 2874-2902, 17 dez. 2012.
- ARAMENDÍA, M. A. et al. Synthesis and characterization of ZrO₂ as an acid-base catalyst Dehydration-dehydrogenation of propan-2-ol. **Journal Of The Chemical Society, Faraday Transactions**, [S.L.], v. 93, n. 7, p. 1431-1438, 1997.
- ATKINS, Peter; JONES, Loretta; LAVERMAN, Leroy. **Princípios de Química: Questionando a vida moderna e o meio ambiente**. 7ª Edição. Porto Alegre: Bookman, 2018.
- BADOKA, S. et al. Combined Effects of EDTA and Heteroatoms (Ti, Zr, and Al) on Catalytic Activity of SBA-15 Supported NiMo Catalyst for Hydrotreating of Heavy Gas Oil. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 53(6), p. 2137-2156, 2014.
- BALLEM, M. A. et al. Synthesis of hollow silica spheres SBA-16 with largepore diameter. **Materials Letters**, [S.L.], v. 65, n. 7, p. 1066-1068, abr. 2011.
- BALLEM, M. A.; CÓRDOBA, J. M.; ODÉN, M. Influence of synthesis temperature on morphology of SBA-16 mesoporous materials with a threedimensional pore system. **Microporous And Mesoporous Materials**, [S.L.], v. 129, n. 1-2, p. 106-111, abr. 2010.
- BELTRÃO, N.; OLIVEIRA, M. Oleaginosas e seus óleos. Vantagens e desvantagens para a produção de biodiesel: **EMBRAPA** -Campina Grande, 2008.
- BENJUMEA, P.; AGUDELO, J.; AGUDELO, A. Basic properties of palm oil biodiesel-diesel blends. **Fuel**, [S.L.], v. 87, n. 10-11, p. 2069-2075, 2008.
- BIODIESEL BRASIL. Biodiesel de dendê, uma alternativa ecológica - 2016. Disponível em: <www.biodieselbr.com/noticias/biodiesel>. Acesso em: 14/09/2022.
- BOZA, A. F. **Síntese de SBA-16 utilizando cinzas de bagaço de cana-de-açúcar e sua aplicação na produção de biodiesel**. 2015. 57 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2015.
- BRASIL, N. I.; ARAÚJO, M. A. S.; SOUSA, E. C. M. **Processamento de Petróleo e Gás**. Rio de Janeiro: LTC, 2012.

BUTTERBACH-BAHL, K.; KIESE, R. Biofuel production on the margins. **Nature**, [S.L.], v. 493, n. 7433, p. 483-484, jan. 2013.

CALVILLO, L. et al. Control of textural properties of ordered mesoporous materials. **Microporous And Mesoporous Materials**, v. 116, n. 1-3, p. 292298, 2008.

CAO, Z. et al. Synthesis of highly ordered Al-Zr-SBA-16 composites and their application in dibenzothiophene hydrodesulfurization, **Chemical Engineering Science**, v. 213, 2020.

CHEBAT, L. G. **Aplicação da sílica mesoporosa SBA-15 e SBA-16 para adsorção e liberação controlada do fármaco curcumina: propriedades ópticas, fotofísicas e texturais**. TCC (Graduação em Física) - Instituto de Geociências e Ciências Exatas - Universidade Estadual Paulista, Rio Claro, 2022.

CHOI, S. J. et al. Catalytic degradation of polyethylene over SBA-16. **Korean Journal of Chemical Engineering**, v.27(5), p. 1446-1451, 2010.

COSTA, Luís Fernando de Medeiros. **CONVERSÃO DO ÓLEO DE DENDÊ UTILIZANDO MATERIAL MESOPOROSO PARA OBTENÇÃO DE BIOQUEROSENE**. 2016. 70 f. TCC (Graduação) - Curso de Química do Petróleo, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2016. Disponível em:<https://monografias.ufrn.br/jspui/bitstream/123456789/3518/1/MaterialMesoporoso_Costa_2016.pdf>. Acesso em: 19 maio de 2021.

CRUZ, A.e. B. et al. Pt and Ni supported catalysts on SBA-15 and SBA-16 for the synthesis of biodiesel. **Catalysis Today**, [S.L.], v. 166, n. 1, p. 111-115, maio 2011.

DA PONTE, F. A. F. et al. PLANEJAMENTO COMPOSTO CENTRAL APLICADO A SISTEMA DE OBTENÇÃO DE BIOQUEROSENE VIA CATÁLISE HETEROGÊNEA. **The Journal of Engineering and Exact Sciences**, Viçosa/MG, BR, v. 3, n. 3, p. 418-435, 2017.

DEMIRBAS, A. Biofuels sources, biofuel policy, biofuel economy and global biofuel projections. **Energy Conversion And Management**, v. 49, n. 8, p. 2106-2116, ago. 2008.

DURÃES, A. dos S. L. **Sílica mesoporosa ordenada luminescente**. 2014. 82 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Ciência, Física, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2014.

ENSHIRAH D., ABDELHAMID S.; Adsorption of heavy metals on amine-functionalized SBA-15 prepared by co-condensation: applications to real water samples, **Desalination**, Ottawa, Canada, v. 285, p. 62-67, 2012.

FARIA, E. A. de et al. Estudo da estabilidade térmica de óleos e gorduras vegetais por TG/DTG e DTA. **Eclética Química**, 2002.

FEKRI, M. H. et al. Synthesis and characterization of mesoporous ZnO/SBA-16 nanocomposite: Its efficiency as drug delivery system. **Journal of Non-Crystalline Solids**, vol. 591, 2022.

FÉLIX, M. Bioquerosene e oportunidades. Painel Biocombustíveis na Aviação: Solução de Baixo Carbono. **Ethanol Summit**, 2017.

FEROLDI, M.; CREMONEZ, P. A.; ESTEVAM, A. DENDÊ: do cultivo da palma à produção de biodiesel. **Revista Monografias Ambientais**, [S.L.], v. 13, n. 5, p. 3800-3808, 16 nov. 2014.

GALLO, J. M. R. et al. One-pot synthesis of mesoporous [Al]-SBA-16 and acidity characterization by CO adsorption. **Microporous And Mesoporous Materials**, [S.L.], v. 145, n. 1-3, p. 124-130, nov. 2011. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1387181111002253?via%3Dihub> >. Acesso em: 11 abr. 2021.

GAMA, P. E.; GIL, R. A. da S. S.; LACHTER, Elizabeth Roditi. Produção de biodiesel através de transesterificação in situ de sementes de girassol via catálise homogênea e heterogênea. **Química Nova**, [S.L.], v. 33, n. 9, p. 1859-1862, 2010.

GOMES, Ana Lícia Moura. **UTILIZAÇÃO DE ADSORVENTES À BASE DE SÍLICA PARA REMOÇÃO DE CONTAMINANTES ORGÂNICOS EM MEIOS AQUOSOS**. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas - Universidade Federal De Minas Gerais, Belo Horizonte, 2021.

GONÇALVES, C. da S. et al. SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE ÓXIDOS MISTOS DE ZIRCÔNIO. **Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica (OBEQUIC)**, 2015. Disponível em: <<http://pdf.blucher.com.br.s3-saeast1.amazonaws.com/chemicalengineeringproceedings/cobeqic2015/16632614264618.pdf> >. Acesso em: 2 maio de 2021.

GONZÁLEZ-GONZÁLEZ, L. M., et al.. Integrated biodiesel and biogas production from microalgae: towards a sustainable closed loop through nutrient recycling. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, 82, 1137-1148, 2018.

GRUDZIEN, R.M.; GRABICKA, B.e.; JARONIEC, M.. Adsorption studies of thermal stability of SBA-16 mesoporous silicas. **Applied Surface Science**, [S.L.], v. 253, n. 13, p. 5660-5665, abr. 2007. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169433206015777?via%3Dihub> >. Acesso em: 09 abr. 2021.

GUERRA, E. P.; FUCHS, W. Biocombustível renovável: uso de óleo vegetal em motores. **Revista Acadêmica: Ciência Animal**, [S.L.], v. 8, n. 1, p. 103, 15 jan. 2010.

HAJILARY, N.; REZAKAZEMI, M.; SHIRAZIAN, S. Biofuel types and membrane separation. **Environmental Chemistry Letters**, [S.L.], v. 17, n. 1, p. 1-18, 12 jul. 2018. Disponível em: <<https://link.springer.com/article/10.1007/s10311-018-0777-9>>. Acesso em: 21 abr. 2021.

HO, S. T. One-step synthesis of ordered Sn-substituted SBA-16 mesoporous materials using prepared silica source of rice husk and their selectively catalytic activity, **Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 91, p. 34 – 46, 2013.

HOFFMANN, F. et al. Silica-Based Mesoporous Organic-Inorganic hybrid Materials. **Angewandte Chemie**, Weinheim, Alemanha, v. 45: p. 3216 - 3251, 2006.

HUIRACHE-ACUÑA, R et al. Characterization and HDS performance of sulfided CoMoW catalysts supported on mesoporous Al-SBA-16 substrates, **Fuel**, v. 149, p. 149 - 161, 2015.

HUIRACHE-ACUÑA, R. et al. Comparison of the morphology and HDS activity of ternary Ni (Co)-Mo-W catalysts supported on Al-HMS and Al-SBA-16 substrates. **Applied Catalysis B: Environmental**, [S.L.], v. 125, p. 473-485, ago. 2012.

IBREHEM, A. S.; AL-SALIM, H. S. New Dynamic Analysis and System Identification of Biodiesel Production Process from Palm Oil. **Bulletin Of Chemical Reaction Engineering & Catalysis**, Malaysia, v. 4, n. 2, p. 61-68, 27 dez. 2009. Disponível em: <http://eprints.undip.ac.id/3146/1/bcrecv4n2p61-68y2009.pdf>. Acesso em: 09 abr. 2021.

IGA, G. D. **Síntese da SBA-15 e [Al]-SBA-15 com diferentes ácidos: efeito nas propriedades texturais e estruturais**. Dissertação (Mestrado) - Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia - Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, p. 108, 2021.

IUPAC. Manual of Symbols and Terminology. Colloid and Surface Chemistry, Part I, n. Appendix 2, 1972. 578.

KIM, T. W.; KLEITZ, F.; PAUL, B. X-ray Structural Modeling and Gas Adsorption Analysis of Cagelike SBA-16 Silica Mesophases Prepared in a F127/Butanol/H₂O System. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 127, p. 7601, 2005.

KLEITZ, F. et al. X-ray Modeling and Gas adsorption analysis of cagelike SBA16 silica mesophases prepared in a F127/Butanol/H₂O system. **Chen. Mater.** V18. P.5070-5079, set. 2006.

KOUSHKI, M.; NAHIDI, M.; CHERAGHALI, Fatemeh. Physico-chemical properties, fatty acid profile and nutrition in palm oil. **Summer**, [s. l], v. 6, n. 3, p. 1-18, 2015.

KUMAR, A.; NEPAK, D.; SRINIVAS, D. Direct synthesis of amides from amines using mesoporous Mn-SBA-12 and Mn-SBA-16 catalysts. **Catalysis Communications**, [S.L.], v. 37, p. 36-40, jul. 2013.

KUMAR, A.; SRINIVAS, D. Aminolysis of epoxides catalyzed by threedimensional, mesoporous titanosilicates, Ti-SBA-12 and Ti-SBA-16. **Journal Of Catalysis**, [S.L.], v. 293, p. 126-140, set. 2012.

KURNIA, J. C. et al. Advances in biofuel production from oil palm and palm oil processing wastes: a review. **Biofuel Research Journal**, [S.L.], v. 3, n. 1, p. 332- 346, 1 mar. 2016.

LEBID, T.; HENKES, J. A. ÓLEO DE DENDÊ NA PRODUÇÃO DE BIODIESEL:UM ESTUDO DE CASO DAS VANTAGENS E DESVANTAGENS ECONÔMICA, ECOLÓGICA E SOCIAL DA CULTURA DESTA OLEAGINOSA PARA A PRODUÇÃO DE BIODIESEL, **Revista Brasileira de Meio Ambiente & Sustentabilidade**, v. 2, 2022.

LIMA, Jean Diniz Ferreira. **OBTENÇÃO DE SÍLICAS MESOPOROSAS SBA-15 E SBA-16 COM POROS GRANDES**. 2010. 44 f. TCC (Graduação) - Curso de Engenharia Química, UFC, Ceará, 2010. Disponível em: http://www.eq.ufc.br/TFC/TFC_2010_FerreiraLima.pdf. Acesso em: 19 maio 2021.

LIMA, J. R. de O. et al. Biodiesel de babaçu (*Orbignya sp.*) obtido por via etanólica. **Química Nova**, [S.L.], v. 30, n. 3, p. 600-603, jun. 2007.

LOPES, J. M.; SAMPAIO, J. R. T. Produção de biodiesel a partir da palma de óleo. **Cadernos de Ciências Sociais Aplicadas**, [S. l.], v. 17, n. 29, p. p. 23-36, 2020. DOI: 10.22481/ccsa.v17i29.6650. Disponível em: <https://periodicos2.uesb.br/index.php/ccsa/article/view/6650>. Acesso em: 12 set. 2022.

LÓPEZ-MENDOZA, M.A. et al. Characterization and catalytic performance of CoMo-W sulfide catalysts supported on SBA-15 and SBA-16 mechanically mixed. **Catalysis Today**, [S.L.], v. 271, p. 114-126, ago. 2016.

MA, F.; A HANNA, M. Biodiesel production: a review. **Bioresource Technology**, [S.L.], v. 70, n. 1, p. 1-15, out. 1999.

MA, J. et al. Uma rota fácil para sintetizar sílicas mesoestruturadas al/SBA-16 e sua aplicação catalítica. **Catal Lett**, 2011.

MAHESWARI, R. et al. Synthesis, Characterization, and Epoxidation Activity of Tungsten-Incorporated SBA-16 (W-SBA-16). **Industrial & Engineering Chemistry Research**, [S.L.], v. 53, n. 49, p. 18833-18839, 2014.

MOREIRA, N. C. O uso de óleo vegetal puro como combustível para motores a diesel. **Revista Desafios**, p. 240 – 251, 2016.

MARTENDAL, Adriano. **Modelo de Catálise Enzimática: Síntese e Ciclização Intramolecular de 2-(2 Bromoetoxi)-3-Alquilfenóis**.2004. 130 f. Tese (Doutorado em Química) Departamento de Química. Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2004.

META A COLHER. Azeite de dendê: um óleo vegetal diferente e de multiuso. Disponível em: metacolher.wordpress.com/2013/06/20/azeite-de-dende-um-oleovegetal-diferente-edemulti-uso/. Acesso em: 03 abr de 2021.

MOTA, C. J. A.; MONTEIRO, R. S. QUÍMICA E SUSTENTABILIDADE: NOVAS FRONTEIRAS EM BIOCOMBUSTÍVEIS. **Química Nova**, Rio de Janeiro, v. 36, n.10, p. 1483-1490, set. 2013.

MÜLLER, A. A.; ALVES, R. M. A dendeicultura na Amazônia Brasileira. **Belém: Embrapa Amazônia Oriental**, 44p. (Documentos, 91), 1997.

NÓBREGA, Rafael Corrêa da. **CATALISADORES PARA O PROCESSO DE CRAQUEAMENTO CATALÍTICO FLUIDO DE PETRÓLEO**. 2014. 32 f. TCC (Graduação) - Curso de Engenharia Química, Universidade Federal de Alfenas, Poço de Caldas, 2014. Disponível em: https://www.unifalmg.edu.br/engenhariaquimica/system/files/imce/TCC_2014_1/Rafael%20Nobrega.pdf. Acesso em: 19 maio 2021.

OUARGLI-SAKER, R. et al. Metal-loaded SBA-16-like silica - Correlation between basicity and affinity towards hydrogen. **Applied Surface Science**, [S.L.], v. 411, p. 476-486, jul. 2017.

PINNA, F. Supported metal catalysts preparation. **Catalysis Today**, v. 41, p. 129137, 1998.

QUEIRÓZ, Ana Cláudia Bezerra de; CALDEIRA, Vinícius Patrício Santos. Manual Prático de Termogravimetria. Natal: Editora Caule de Papiro, 2022.

RANUCCI, C. R. et al. OBTENÇÃO DE BIOQUEROSENE DE PINHÃO-MANSO (*Jatropha curcas* L.) E SUAS MISTURAS AO QUEROSENE FÓSSIL. **Revista Tecnológica: Edição Especial**, Maringá, p. 43-52, 2014.

REID, W. V.; ALI, M. K.; FIELD, C. B. The future of bioenergy. **Global Change Biology**, [S.L.], v. 26, n. 1, p. 274-286, 5 dez. 2019. Disponível em: <<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/epdf/10.1111/gcb.14883?src=getftr>>. Acesso em: 20 abr. 2021.

REIS, P. Tipos de Biocombustíveis. 2018. Disponível em: <https://www.portalenergia.com/tipos-de-biocombustiveis/>. Acesso em: 14/09/2022.

REZENDE, D. B. de; PASA, V. M. D. TENDÊNCIAS E OPORTUNIDADES NAS PESQUISAS EM BIOCOMBUSTÍVEIS. **The Journal of Engineering and Exact Sciences**, Viçosa, v. 3, n. 3, p. 561–572, 2017. Disponível em: <https://periodicos.ufv.br/jcec/article/view/2446941603032017561>. Acesso em: 16/09/2022.

RODRIGUES, M. G. F. et al. Síntese do catalisador Al-SBA-15 visando a obtenção do BioQuerosene de Aviação / Synthesis of the Al-SBA-15 catalyst for obtaining Bio Jet Kerosene. **Brazilian Journal Of Animal And Environmental Research**, [S.L.], v. 4, n. 1, p. 1271-1284, 2021.

ROGÉRIO, J. B. et al. Produtividade de genótipos de palma cultivados no cerrado. **5º Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel**. Salvador-BA. Anais 5º Congresso, p. 245-246. 2012.

SACRAMENTO, Raisia Amorim. **Síntese de materiais mesoporosos impregnados com zircônia e amins para adsorção de CO₂**. 2019. 108 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Centro de Tecnologia, Programa de Pós Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Alagoas, Maceió, 2019. Disponível em:<<http://200.17.114.109/handle/riufal/5729>>. Acesso em: 26 abr. 2021.

SAMBANTHAMURTHI, R.; SUNDRAM, K.; TAN, Y. A. Chemistry and biochemistry of palm oil. **Progress in Lipid Research**, v.39, n.6, p.507-558. 2000.

SANTOS, F. A. Biocombustíveis: prós e contras. UTAD Publicações, 2010.

SANTOS, Jamilsen. de Freitas. **CRESCIMENTO ECONÔMICO E EMISSÃO DE CO₂ POR COMBUSTÍVEIS FÓSSEIS: UMA ANÁLISE DA HIPÓTESE DA CURVA DE KUZNETS AMBIENTAL**. 2009. 79 f. Dissertação (Mestrado em Desenvolvimento econômico e Políticas públicas) Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2009. Disponível em:<<https://www.locus.ufv.br/handle/123456789/3253>>. Acesso em: 26 abr. 2021.

SANTOS, Marcelo Costa. **ESTUDO DO PROCESSO DE CRAQUEAMENTO TERMOCATALÍTICO DA BORRA DE NEUTRALIZAÇÃO DO ÓLEO DE PALMA PARA PRODUÇÃO DE BIOCOMBUSTÍVEL**. 2015. 241 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia de Recursos Naturais, Universidade Federal do Pará, Belém, 2015.

SANZ, R. et al. Amino functionalized mesostructured SBA-15 silica for CO₂ capture: Exploring the relation between the adsorption capacity and the distribution of amino groups by TEM. **Microporous And Mesoporous Materials**, [s,1], v. 158, p. 309-317, ago. 2012.

SEMIÃO, Luana de Moraes. **SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DA SÍLICA MESOPOROSA SBA-16 PARA APLICAÇÃO NA LIBERAÇÃO DE TROXERRUTINA**. Dissertação (Mestrado) - Centro de Ciências - Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, p. 54, 2016.

SHARMA, S. et al. Sustainable environmental management and related biofuel technologies. **Journal Of Environmental Management**, [S.L.], v. 273, p. 111096, 2020. Disponível em:<<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0301479720310239?via%3Dihub>>. Acesso em: 19 abr. 2021.

SHRIVASTAVA, P. et al. Investigation of physicochemical properties of oil palm biomass for evaluating potential of biofuels production via pyrolysis processes. **Biomass Conv. Bioref**, 2020. Disponível em:<<https://link.springer.com/content/pdf/10.1007/s13399-019-00596x.pdf>>. Acesso em: 10 maio 2021.

SILVA, S. A. Cultura do Dendê. **Apostila do Centro de Ciências Agrárias e Ambientais da UFBA-Campus Universitário Cruz das Almas**, BA.19f., Disciplina Culturas Regionais. Universidade Federal da Bahia, 2005.

SOUSA, Alice Caroline Maia. **OBTENÇÃO DE MATERIAIS POROSOS DO TIPO ZSM-5 E SBA-16 COM INSERÇÃO DE COBALTO PARA USO NA PRODUÇÃO DE HIDROCARBONETOS VERDES**. Dissertação (Mestrado) – Ciências Exatas e Naturais – Universidade do Estado do Rio Grande do Norte, 93 f, Mossoró, 2021.

STEVENS, W. J.J. et al. Formation mechanism of SBA-16 spheres and control of their dimensions. **Microporous And Mesoporous Materials**, [S.L.], v. 93, n. 1-3, p. 119-124, jul. 2006. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1387181106000709?via%3Dihub>>. Acesso em: 11 abr. 2021.

SUAREZ, P. A. Z. et al. Biocombustíveis a partir de óleos e gorduras: desafios tecnológicos para viabilizá-los. **Química Nova**, [S.L.], v. 32, n. 3, p. 768-775, 2009.

SUBRAMANIAM, Y.; MASRON, T. A. The impact of economic globalization on biofuel in developing countries. **Energy Conversion and Management: X**, p. 100064, 2020.

WEI, Y. et al. A facile route for one-pot synthesis of short-channeled bimetallic Zr–Al–SBA-15. **Materials Letters**, 141, 145– 148. 2015. Disponível em: <<http://doi.org/10.1016/j.matlet.2014.11.066>>. Acesso em: 10 maio de 2021.

YOSHINAGA, F. et al. Bioquerosene para aviação: cenário atual e perspectivas futuras. **Bioenergia em Revista: Diálogos**, vol. 10, n. 1, p. 73-91, jan./jun. 2020.

ZAHAN, K.; KANO, M. Biodiesel Production from Palm Oil, Its ByProducts, and Mill Effluent: a review. **Energies**, [S.L.], v. 11, n. 8, p. 2132, 16 ago. 2018.

ZEID, A. A. A Review: Fundamental Aspects of Silicate Mesoporous Materials. **Materials**, 2012.

ZHAO, X. et al. Review of Heterogeneous Catalysts for Catalytically Upgrading Vegetable Oils into Hydrocarbon Biofuels. **Catalysts**, [S.L.], v. 7, n. 12, p. 83, 11 mar. 2017.