

II SEMINÁRIO DE ENGENHARIA DE ENERGIA NA AGRICULTURA

Acta Iguazu

ISSN: 2316-4093

Caracterização da acidez de sólido catalítico Al-SBA-15 por método alternativo de adsorção de molécula prova em fase líquida

Elciane Regina Zanatta¹, Daniel Marcos Dal Pozzo², Pedro Augusto Arroyo³

¹Universidade Tecnológica Federal do Paraná - UTFPR, DAALM - Departamento Acadêmico de Alimentos - Medianeira - PR.

²Universidade Tecnológica Federal do Paraná - UTFPR, PPGTAMB - Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Ambientais - Nível Mestrado, Medianeira - PR.

³Universidade Estadual de Maringá - UEM, Departamento de Engenharia Química. Maringá - PR.

elcianezanatta@utfpr.edu.br; danielpozzo@utfpr.edu.br

Resumo: A atividade catalítica de um sólido ácido é dependente da presença, natureza e força ácida dos sítios ativos presentes em sua estrutura. Neste trabalho peneiras moleculares mesoporosas para fins catalíticos (reação de esterificação e/ou transesterificação) foram sintetizadas por três diferentes procedimentos descritos em literatura. Depois de sintetizadas as amostras do material foram caracterizadas por espectrometria de absorção atômica (EAA), dessorção de amônia a temperatura programada (DTP/NH₃) e por fim foi sugerido um método alternativo, de baixo custo, para a caracterização da acidez do material sintetizado, avaliado por FTIR. O método alternativo de adsorção de molécula prova em fase líquida demonstrou robustez e eficácia dentro da proposta de estudo. A presença e natureza dos sítios ativos da estrutura do material foram identificadas. Os materiais sintetizados (Al-SBA-15) contêm sítios ácidos de Brönsted (B) e de Lewis (L), a técnica sugerida permite verificar que mesmo não sendo possível quantificar estes sítios, é possível comprovar a presença no material preparado com inserção direta de alumínio.

Palavras-chave: peneiras moleculares, catálise heterogênea, biodiesel, piridina.

Characterization of the acidity of Al-SBA-15 catalytic solid by alternative method of adsorption of liquid phase test molecule

Abstract: The catalytic activity of an acidic solid is dependent on the presence, nature and acidic strength of the active sites present in its structure. In this work, mesoporous molecular sieves for catalytic purposes (esterification reaction and/or transesterification) were synthesized by three different procedures described in the literature. After this, the material samples were characterized by atomic absorption spectrometry (EAA), ammonia desorption at programmed temperature (DTP/NH₃) and finally an alternative, low cost method was suggested for the characterization of the acidity of the synthesized material evaluated by FTIR. The alternative method of liquid phase adsorption of the molecule demonstrated robustness and efficacy within the study proposal. The presence and nature of the active sites of the material structure was identified. The synthesized materials (Al-SBA-15) contain acid sites of Brönsted (B) and Lewis (L), the suggested technique allows to verify that even if it is

not possible to quantify these sites, it is possible to verify the presence in the material prepared with direct insertion of aluminum.

Key words: molecular sieves, heterogeneous catalysis, biodiesel, pyridine.

Introdução

A energia é o principal subsídio para o desenvolvimento econômico de qualquer nação (KUMAR e SHARMA, 2016). A demanda global de energia primária tem aumentado em cerca de duas vezes nos últimos 40 anos e atualmente a matriz energética global é suportada em sua maior parte por combustíveis de origem fóssil, contribuindo para uma série de preocupações ambientais e de saúde humana (EIA, 2016; HAJJARI et al., 2017). Dentro deste contexto, o uso do biodiesel é parte integrante do esforço em tornar a matriz energética global menos dependente de combustíveis fósseis (McCARTHY e THATCHER, 2016). Entretanto, para o processo convencional de produção de biodiesel, a presença de água e ácidos graxos livres no meio reacional resulta na formação de emulsões e diminui o rendimento da reação. Diante disso, existe a busca por catalisadores alternativos, inclusive a busca por catalisadores heterogêneos com atividade catalítica para a síntese dos ésteres alquílicos.

A peneira molecular SBA-15 (Amorfos Santa Barbara número 15) foi descoberta por Zhao et al. (1998), na universidade de Santa Barbara nos Estados Unidos. Materiais de pura sílica, como a SBA-15, possuem uma estrutura molecular eletricamente neutra, e consequentemente, nenhum sítio ácido, restringindo assim severamente a sua aplicação direta em catálise. Tipicamente as reações químicas envolvidas nos processos petroquímicos são catalisadas por sólidos ácidos. Como consequência, pesquisas foram dedicadas ao estudo da introdução de alumínio na SBA-15 (CORMA et al., 1994; LUCA et al., 1996; CHEN et al., 1993) que incrementa a acidez para um nível moderado. O mecanismo de esterificação via catálise heterogênea proposto por Kirumakki (2004), por exemplo, envolve a adsorção da carboxila do ácido graxo sobre o sítio de Brønsted (B) do material, para que depois a reação prossiga via suas etapas intermediárias seguida da dessorção do éster formado, ou seja, é necessário que o catalisador seja ácido para poder catalisar a reação. Dentro deste contexto, o uso de peneiras moleculares como a SBA-15, com atividade catalítica, é uma alternativa interessante por permitir o acesso das moléculas de maior dimensão.

A acidez de um sólido catalítico pode ser avaliada a partir dos conceitos clássicos de sítios de Brønsted (B) e de Lewis (L), ou seja, segundo a sua capacidade de doar um próton e aceitar elétrons, respectivamente. A acidez deste material, esta associada a dois tipos de sítios: 1) átomos de alumínio tetracoordenados, pertencentes à estrutura cristalina, cuja carga

negativa é compensada por cátions e, particularmente, por prótons, resultando em acidez de Brønsted, e, 2) átomos de alumínio com coordenação octaédrica localizados fora da rede, gerando acidez de Lewis (MARTINS e CARDOSO, 2006).

Informações sobre a quantidade e força de distribuição dos sítios ácidos destes materiais podem ser obtidas a partir de um perfil de TPD/ NH_3 . Entretanto, a técnica de dessorção de amônia a temperatura programada TPD/ NH_3 não permite distinguir os sítios de Brønsted (B) e Lewis (L). Estes sítios podem vir a ser identificados por espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), que é utilizada para determinar as ligações de grupos hidroxila e assim identificar os tipos de sítios ácidos. Logo a presença destes sítios em superfícies pode ser evidenciada a partir da adsorção de moléculas capazes de se adsorver nos sítios ácidos, chamadas de moléculas sonda (JIN e LI, 2009).

Entre as substâncias utilizadas como molécula sonda tem-se a piridina, que é uma base forte capaz de interagir como os sítios ácidos de Brønsted (B) e de Lewis (L) em uma ampla escala de forças. Já moléculas menores como a d_3 -acetonitrila, são capazes de atingir locais pouco acessíveis para as moléculas de piridina e interagir com os sítios de Brønsted (B) e de Lewis (L), presentes na estrutura de poros (WICHTERLOVÁ et al., 1998). Como exemplo, a interação da piridina com os sítios ácidos do material Al-SBA-15 gera bandas em 1545 cm^{-1} , atribuído aos íons ligados aos sítios de Brønsted (B), e bandas em 1455 cm^{-1} proeminente do íon adsorvido sobre os sítios ácidos de Lewis (L) (ISERNIA, 2013). Avaliar as características ácidas de um sólido catalítico é fundamental para obtenção de rendimento e seletividade para a reação de interesse (esterificação e/ou transesterificação).

Dentro deste contexto, o objetivo deste trabalho foi propor um método alternativo para a caracterização da presença e natureza dos sítios ativos da estrutura do material mesoporoso Al-SBA-15, de tal forma que esta caracterização de acidez possa ser realizada de modo simples, de forma rápida, com baixo custo e eficácia dentro da proposta de estudo, de modo a colaborar para a concepção de materiais catalíticos, com atividade catalítica para a síntese de ésteres alquílicos via esterificação e/ou transesterificação, visando a produção de biodiesel via catálise heterogênea.

Material e Métodos

A peneira molecular mesoporosa foi sintetizada por três diferentes procedimentos. Depois de sintetizadas as amostras do material foram caracterizadas por espectrometria de absorção atômica (EAA), dessorção de amônia a temperatura programada (DTP/ NH_3) e por fim foi

proposto um método alternativo para a caracterização da presença e natureza dos sítios ativos do material sintetizado, utilizando infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e adsorção de molécula prova em fase líquida, para casos específicos de algumas instituições de pesquisa em que se dispões de equipamento de FTIR e não existe a disponibilidade dos acessórios de célula de quartzo para a adsorção de vapor das moléculas sonda sob fluxo a alta pressão.

Síntese do material Al-SBA-15

Yue et al. (1999) e Wu et al. (2004) descrevem os procedimentos utilizados para a síntese da peneira molecular mesoporosa Al-SBA-15 com inserção direta de alumínio, que foi utilizada neste trabalho. O procedimento descrito por Wu et al. (2004) também é conhecido como “método de ajuste de pH”, que contempla uma correção de pH que possibilita a incorporação de alumínio de forma direta na estrutura do material.

Quando o método descrito por Wu et al. (2004) foi reproduzido exatamente conforme descrito no trabalho original, é chamado de procedimento A. Este método também sofreu uma adaptação, para um tempo de envelhecimento de apenas 48 horas, quando reproduzido desta forma é chamado de procedimento B.

O método descrito por Yue et al. (1999) em seu trabalho original contemplava um tempo de cristalização de apenas 1 h, porém este tempo não foi suficiente para a formação da estrutura molecular mesoporosa característica da SBA-15, assim, foi adaptado o tempo de cristalização deste método para 24 h, que é chamado de procedimento C.

Caracterização do material Al-SBA-15 por EAA e TPD/NH₃

Os teores de alumínio efetivamente incorporados no material foram determinados por espectrometria de absorção atômica (EAA) e assim a razão molar Si/Al global das amostras sintetizadas foi determinada. As análises foram realizadas utilizando-se um equipamento Varian 50B, disponível no Departamento de Engenharia Química (DEQ/UEM). As condições utilizadas para a determinação dos teores de Al e Si foram: lâmpada de cátodo oco para leitura de sílica e alumínio (Varian); chama de ar/acetileno; corrente da lâmpada de 7 mA; comprimento de onda de 240,7 nm; fenda de 0,2 nm; e os padrões para a construção da curva de calibração do equipamento: para sílica soluções com 100, 200, 300 e 400 mg L⁻¹ de Si, e para o alumínio soluções com 50, 100, 150, 200 e 250 mg L⁻¹ de Al, preparadas a partir da solução padrão Si e Al, 1000 mg L⁻¹ da SPECSOL[®]. Antes da leitura do teor de Si e Al no

equipamento foi necessário fazer a abertura da amostra. Assim, aproximadamente 0,2 gramas da amostra foi digerida com 0,5 mL de água régia ($\text{HNO}_3\text{:HCl}$ a 1:3, P.A., Merck) e 3,0 mL de ácido fluorídrico (HF; P.A., Merck), sendo a suspensão aquecida até solução se tornar límpida. O material foi resfriado e em seguida foram adicionados 10 mL de água, 5,0 mL de H_3BO_3 (PA, Merck) a 4% e 1,0 mL de ácido clorídrico. Após novo aquecimento, o material foi resfriado, transferido e diluído em balões volumétricos de 100 mL. Após a abertura das amostras, estas foram diluídas em água deionizada para que estivessem na faixa de leitura do equipamento (0,3 - 250 ppm para o Al e 3 - 400 ppm para a Si).

Foram realizadas análises de dessorção de amônia a temperatura programada (DTP/ NH_3) em todas as amostras, com o objetivo de avaliar as características de acidez das amostras sintetizadas. As análises de DTP/ NH_3 foram realizadas no Laboratório de Catálise do Departamento de Engenharia Química da UEM, utilizando-se um equipamento ChemBet 3000 da Quantachrome. Antes da adsorção de amônia, as amostras foram ativadas primeiramente utilizando fluxo de 90 mL min^{-1} de nitrogênio a $300 \text{ }^\circ\text{C}$ e em seguida, utilizando 90 mL min^{-1} uma mistura H_2/N_2 a $500 \text{ }^\circ\text{C}$, ambos por 1 h e com razão de aquecimento de $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$. Após o pré-tratamento, o leito contendo a amostra foi resfriado e mantido a $100 \text{ }^\circ\text{C}$, sendo a adsorção de amônia realizada nesta temperatura, utilizando uma vazão de 75 mL min^{-1} de uma mistura de 10% de amônia em nitrogênio por 30 minutos.

Após o processo de adsorção passou-se pelo leito 90 mL min^{-1} nitrogênio por 1,5 h. Os perfis de dessorção foram obtidos sob fluxo de nitrogênio pelo leito, no intervalo de $100 \text{ }^\circ\text{C}$ a $700 \text{ }^\circ\text{C}$, com rampa de $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$. A acidez, em mols de NH_3 nas CNTP por grama de catalisador foi calculada pela integração do perfil de dessorção. As propriedades ácidas das amostras de material Al-SBA-15 sintetizadas pelos procedimentos A, B e C e determinada por dessorção de amônia DTP/ NH_3 , foram analisadas por separação das curvas com o auxílio do *Software OriginPro* 8.5.1.

Método alternativo de adsorção de molécula prova em fase líquida

A técnica de espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) foi utilizada para identificar a natureza da incorporação do alumínio na estrutura da Al-SBA-15. As amostras foram analisadas por espectroscopia na região do infravermelho (FTIR) utilizando um Espectrofotômetro infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) BOMEN, modelo MB-100C26. As amostras foram analisadas na forma de pastilhas de KBr, contendo aproximadamente 1% em massa de amostra. O KBr foi seco previamente durante

24 h em estufa a 180 °C, sendo que foram usados aproximadamente 0,001 gramas de material para 0,199 gramas de KBr. Antes de executar uma varredura de espectro de uma amostra faz-se a varredura do “background” que serve como uma prova em branco para eliminar as interferências do ambiente, como a presença de umidade e CO₂. Os espectros foram obtido entre 4000 a 400 cm⁻¹ (2,5 - 25 μm) com resolução de 4 cm⁻¹.

Para o método alternativo de adsorção de molécula prova em fase líquida proposto, as amostras de material Al-SBA-15 sintetizadas foram saturadas com moléculas-sonda de piridina e d₃-acetoneitrila (CD₃CN). Para tanto, as amostras foram inicialmente aquecidas a 200 °C, por 1 h, em mufla para secagem. Após as amostras foram resfriadas a temperatura ambiente. Foi pesado 0,1 g das amostras sintetizadas pelos procedimentos A, B e C, para cada molécula-sonda utilizada. Foram depositadas em eppendorf contendo 1 mL de piridina e 1 mL de d₃-acetoneitrila respectivamente, por 24 horas, sendo que o eppendorf foi fechado e agitado manualmente. Após, as moléculas-sonda foram removidas por evaporação a 100 °C, por 1 hora, em estufa, seguida de nova caracterização por FTIR. O espectro por FTIR para as amostras com moléculas-sonda adsorvidas foi comparado com o espectro das amostras antes do procedimento de adsorção.

Resultados e Discussão

Caracterização dos materiais sintetizados por EAA e TDP/NH₃

As análises de espectrometria de absorção atômica (EAA) foram realizadas para a determinação da composição química do material sintetizado e os resultados são apresentados na Tabela 1.

Tabela 1. Composição química das amostras de material Al-SBA-15 sintetizadas com razão molar Si/Al no gel de síntese igual a 10, determinadas por espectrometria de absorção atômica (EAA).

Material	Razão molar Si/Al no gel de síntese	Razão molar Si/Al final
A	10	16
B	10	19
C	10	29

É possível observar que não ocorreu redução da relação molar Si/Al nas amostras que foram sintetizadas via procedimento B, quando comparado ao procedimento A, indicando que o novo processo (adaptação do procedimento A que gerou o procedimento B) não influenciou na quantidade de alumínio incorporado, considerando procedimento de adição idênticos. A

incorporação de átomos de alumínio via procedimento C, foi menor quando comparado com o procedimento A e B. O procedimento C é realizado em meio ácido ($\text{pH} = 1,5$), enquanto o procedimento A e B é realizado com ajuste de pH ($\text{pH} = 7,5$). Em pH ácido a solubilidade é muito alta dos cátions metálicos, dificultando assim a introdução do alumínio na estrutura mesoporosa do sólido (LUAN et al., 1999). Porém é possível observar a presença de uma determinada quantidade de alumínio em todas as amostras de material sintetizado, comprovando a incorporação pelos procedimentos de síntese utilizados de forma direta.

As curvas de dessorção da amônia DTP/ NH_3 para as amostras de Al-SBA-15 sintetizadas via procedimento A, B e C foram separadas em três picos assimétricos e são apresentados na Figura 2.

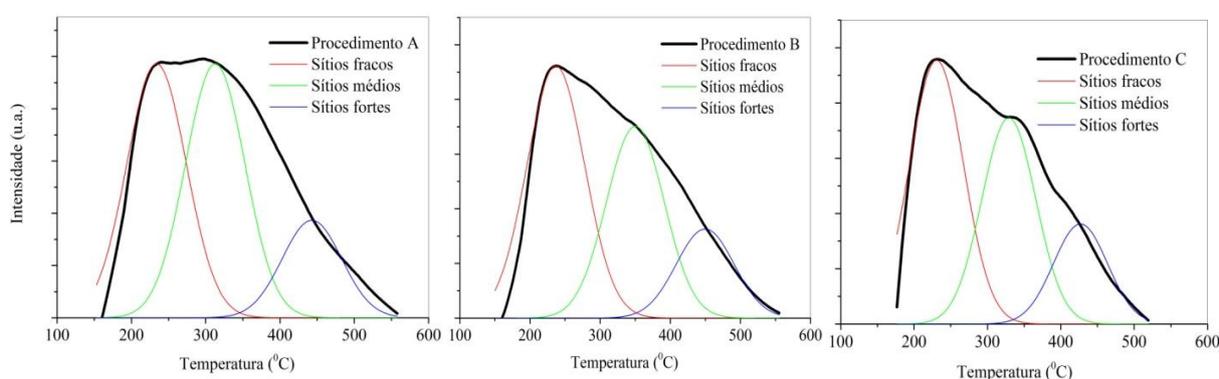


Figura 2. Separação da curva de dessorção da amônia para as amostras de peneira molecular mesoporosa de Al-SBA-15 sintetizadas via procedimento A, B e C, utilizadas na quantificação dos sítios ácidos fracos, médios e fortes.

De acordo com os pesquisadores Li et al. (2012) os sítios ácidos são classificados como fracos ($100 - 250\text{ }^\circ\text{C}$), médios ($250 - 400\text{ }^\circ\text{C}$) e fortes ($> 400\text{ }^\circ\text{C}$) para as amostras de Al-SBA-15 (LI et al., 2012). Podemos identificar nos espectros de dessorção para as amostras de peneira molecular mesoporosa Al-SBA-15 preparadas a presença de curvas que podem ser separadas em sítios de fraca acidez, moderada e forte, de acordo com a faixa de temperatura.

As amostras de material apresentam uma acidez com presença de sítios de baixa e moderada intensidade, sendo estes últimos em maior número (LI et al., 2012). Esta acidez moderada dos materiais de Al-SBA-15 que foi sintetizado é desejável para as reações catalíticas de hidroisomerização, por exemplo, onde o objetivo final não é a quebra da molécula, mas apenas a formação de um isômero (LI et al., 2012, FERREIRA et al., 2009).

Os resultados para a quantidade de sítios ácidos e sua intensidade são apresentados na Tabela 2.

Tabela 2. Propriedades ácidas das amostras de material Al-SBA-15 sintetizadas pelos procedimentos A, B e C e determinadas por dessorção de amônia DTP/NH₃.

Procedimento	Quantidade de sítios ácidos ($\mu\text{mol NH}_3 \text{ g}^{-1}$)			Total Sítios
	Fracos (100-250 °C)	Médios (250-400 °C)	Fortes (> 400 °C)	
A	13	332	80	425
B	10	251	61	322
C	7	187	45	239

As análises de dessorção de amônia a temperatura programada DTP/NH₃ confirmam a presença de acidez no material preparado de 425, 322 e de 239 $\mu\text{mol NH}_3 \text{ g}^{-1}$, para as amostras sintetizadas via procedimento A, B e C respectivamente. Como era esperado a acidez do material preparado aumenta com a diminuição da razão Si/Al apresentada pela análise de EAA. Pode-se dizer que a acidez do material é devido à substituição isomórfica na estrutura, do íon cátion Si⁴⁺, por Al³⁺, que levam a formação de pontes de Si-OH-Al (HUIRACHE-ACUNÃ et al., 2015). Pesquisadores também descreveram uma acidez moderada com valor de 107 $\mu\text{mol NH}_3 \text{ g}^{-1}$ para um catalisador bifuncional de Pt/Al-SBA-15 (MOULI et al., 2012). Também foi relatada uma acidez total de 817 $\mu\text{mol NH}_3 \text{ g}^{-1}$ para um material de Al-2,5-SBA-15 com alto teor de alumínio (GÓMEZ-CAZALILLA et al., 2007), mostrando assim que a acidez da peneira molecular mesoporosa Al-SBA-15 determinada por dessorção de amônia a temperatura programada DTP/NH₃ concorda com outros dados relatados em literatura. A acidez depende da quantidade de Al incorporado na estrutura do sólido, e da coordenação adquirida por estes átomos. Apenas os átomos de Al incorporados na superfície do material Al-X-SBA-15 (sendo X a razão Si/Al) com alto teor de Al são acessíveis às moléculas como a piridina e a amônia (GÓMEZ-CAZALILLA et al., 2007). A amônia também é uma molécula sonda adequada, devido ao seu pequeno tamanho e uma elevada basicidade, o que lhe permite interagir com a maioria dos sítios ácidos presentes no material, a faixa de temperatura de dessorção da amônia é indicativa da força dos sítios ácidos presentes (GÓMEZ-CAZALILLA et al., 2007).

Adsorção de molécula prova em fase líquida

A técnica de infravermelho com o uso de moléculas-sonda foi utilizada para identificar e quantificar sítios ácidos de Brønsted (B) e de Lewis (L). Neste trabalho a interação entre as moléculas-sonda foi avaliada somente de forma qualitativa para comprovar a presença dos

sítios ácidos nos materiais, Os espectros FTIR para as amostras de Al-SBA-15 precursoras e Al-SBA-15 submetidas a adsorção de d_3 -acetonitrila são apresentados na Figura 3.

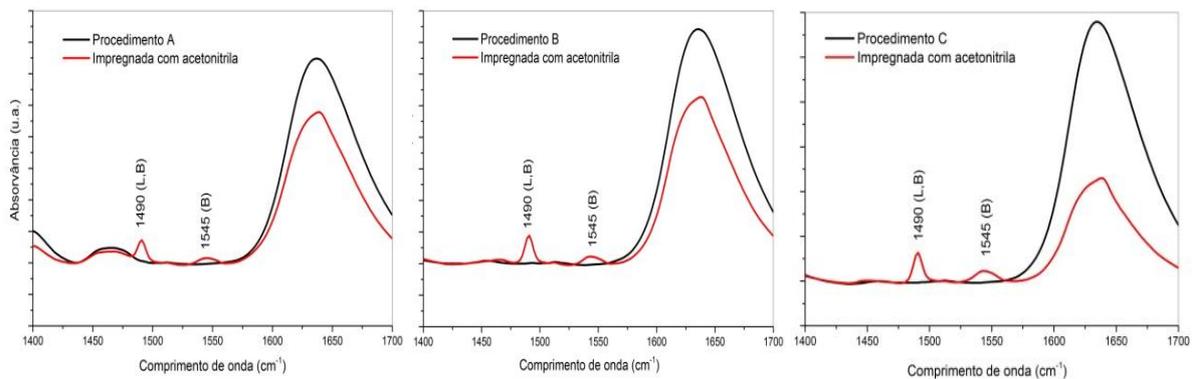


Figura 3. Espectro de infravermelho das amostras de material Al-SBA-15 sintetizadas via procedimento A, B e C na região de comprimento de onda de $1400 - 1700 \text{ cm}^{-1}$, de amostras incorporadas com d_3 -acetonitrila para identificação dos sítios ácidos de Brønsted (B) e de Lewis (L).

Os espectros FTIR para as amostras precursoras de Al-SBA-15 e amostras submetidas à adsorção de piridina em fase líquida são apresentados na Figura 4.

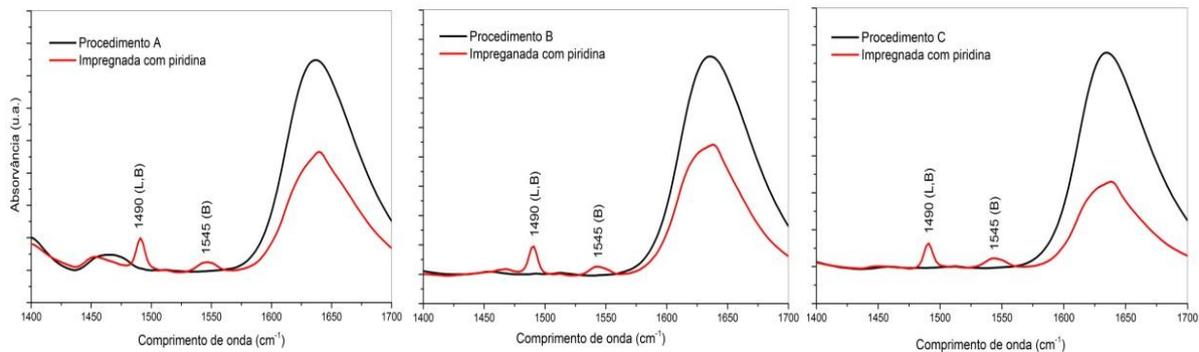


Figura 4. Espectro de infravermelho das amostras de material Al-SBA-15 sintetizadas via procedimento A, B e C na região de comprimento de onda de $1400 - 1700 \text{ cm}^{-1}$, de amostras incorporadas com piridina para identificação dos sítios ácidos de Brønsted (B) e de Lewis (L).

Nos espectros apresentados nas Figuras 3 e 4 linhas pretas indicam o resultado da espectroscopia de infravermelho das amostras de material Al-SBA-15 sintetizadas via procedimento A, B e C na região de comprimento de onda de $1400 - 1700 \text{ cm}^{-1}$, para a amostra de partida, ou seja, ainda sem a incorporação da molécula sonda. As linhas em vermelho indicam o resultado para as amostras incorporadas com d_3 -acetonitrila (Figura 3) e piridina (Figura 4) para identificação dos sítios ácidos de Brønsted (B) e de Lewis (L). Observa-se que a partir do momento que ocorre a saturação da amostra com a molécula sonda uma banda em torno de 1490 cm^{-1} é destacada para todos os procedimentos de síntese. Esta banda é atribuída aos sítios ácidos tanto de Brønsted (B) quanto de Lewis (L) segundo

pesquisadores (WU e WEITZ, 2014; JIN e LI, 2009; GÓMEZ-CAZALILLA et al., 2007; EMEIS, 1993; PARRY, 1963; KAMINSKI e ZEOLEK, 2014), comprovando a presença destes sítios nos sólidos preparados. Também é possível observar a banda acentuada para o comprimento de onda de 1545 a 1540 cm^{-1} , o que é indicativo da acidez do próton (PARRY, 1963), geralmente a piridina ligada aos sítios ácidos de Lewis (L) de forma coordenada (ISERNIA, 2013). Essa banda também é evidência de que existem sítios ácidos fortes de Brönsted (B) o suficiente na superfície para reagir com a piridina (GÓMEZ-CAZALILLA et al., 2007; PARRY, 1963; KAMINSKI e ZEOLEK, 2014). Estes resultados indicam que mesmo não sendo possível quantificar estes sítios, é possível identificar a presença e natureza dos sítios ativos na estrutura do material preparado, o que comprova a eficácia do método alternativo de adsorção de molécula prova proposto dentro da proposta de estudo, evidenciando a presença dos sítios ácidos de Brönsted no material preparado.

Conclusões

O método alternativo de adsorção de molécula prova em fase líquida avaliada por espectrometria no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), juntamente com o TPD/ NH_3 foram suficientes para caracterizar os sítios ácidos do material Al-SBA-15, comprovando a eficácia do método proposto. Tal fato evidencia que estes materiais são apropriados para serem utilizados como catalisadores ácidos em catálise heterogênea, suportes ácidos de catalisadores e adsorventes. Dessa forma, o método proposto também pode ser empregado para a caracterização de sólidos catalíticos pesquisados para a síntese de biodiesel, tais como peneiras moleculares, óxidos de metais de transição, bem como as zeólitas, devido a sua simplicidade de execução e eficácia observada.

Referências

CHEN, C.Y., LI, H.X., DAVIS, M.E. Studies on mesoporous materials: synthesis and characterization of MCM-41. **Microporous Mater**, vol. 2, p. 17 – 26 1993.

CORMA, A., FORNES, V., NAVARRO, M., PÉREZ-PARIENTE, J. Acidity and stability of MCM-41 crystalline aluminosilicates. **Journal of Catalysis**, vol. 148, p. 569 – 574 1994.

EIA - International Energy Statistics - **Renewables - Biofuels Production**. States Energy Administration. Disponível em:

<http://www.eia.gov/cfapps/ipdbproject/iedindex3.cfm?Tid=79 & pid=81 & aid=1 & cid=ww, & syid=2000 & eyid=2012 & unit=TBPD> 2017. Acesso em 12 Jul. 2017.

EMEIS, C.A. Determination of Integrated Molar Extinction Coefficients for Infrared Absorption Bands of Pyridine Adsorbed on Solid Acid Catalysts. **Journal of Catalysis**, vol. 141, p. 347 1993.

FERREIRA, J.D.F.M.; TATIANA, R.; BAUMGARTNER, S.; ARROYO, P.A. HIDROISOMERIZAÇÃO DE n-HEXADECANO SOBRE Pt/Al-SBA-15. *Anais do Congresso Brasileiro de Engenharia Química*. 2009.

GÓMEZ-CAZALILLA, M.; MÉRIDA-ROBLES, J.M.; GURBANI, A.; RODRÍGUEZ-CASTELLÓN, E.; JIMÉNEZ-LÓPEZ, A. Characterization and acidic properties of Al-SBA-15 materials prepared by post-synthesis alumination of a low-cost ordered mesoporous silica. **Journal of Solid State Chemistry**, vol. 180, p. 11-30, 2007.

HAJJARI, M.; TABATABAEI, M.; AGHBASHLO, M.; GHANAVATI, H. A review on the prospects of sustainable biodiesel production: A global scenario with an emphasis on waste-oil biodiesel utilization. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 72, p. 445–464, 2017.

HUIRACHE-ACUÑA, R.; ZEPEDA, T. A.; RIVERA-MUÑOZ, E. M.; NAVA, R.; LORICERA, C. V.; PAWELEC, B. Characterization and HDS performance of sulfided CoMoW catalysts supported on mesoporous Al-SBA-16 substrates. **Fuel**, vol. 149, p. 149–161, 2015.

ISERNIA, L.F. FTIR study of the relation, between extra-framework aluminum species and the adsorbed molecular water, and its effect on the acidity in ZSM-5 steamed zeolite. **Materials Research**, vol. 16, p. 792, 2013.

JIN, F.; LI, Y. A FTIR and TPD examination of the distributive properties of acid sites on ZSM-5 zeolite with pyridine as a probe molecule. **Catalysis Today**, vol. 145, p. 101–107, 2009.

KAMINSKI, P.; ZIOLEK, M. Surface and catalytic properties of Ce-, Zr-, Au-, Cu-modified SBA-15. **Journal of Catalysis**, vol. 312, p. 249-262, 2014.

KIRUMAKKI, S. R.; NAGARAJU, N.; NARAYANAN, S. A comparative esterification of benzyl alcohol with acetic acid over zeolites H β , HY and HZSM5. **Applied Catalysis A: General**, v. 273, n. 1–2, p. 1–9, 2004.

KUMAR, M.; SHARMA, M. P. Selection of potential oils for biodiesel production. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 56, p. 1129–1138, 2016.

LI, Y.; PAN, D.; YU, C.; FAN, Y.; BAO, X. Synthesis and hydrodesulfurization properties of NiW catalyst supported on high-aluminum-content, highly ordered, and hydrothermally stable Al-SBA-15. **Journal of Catalysis**, vol. 286, p. 124, 2012.

LUAN, Z.; HARTMANN, M.; ZHAO, D.; ZHOU, W.; KEVAN, L. Alumination and Ion Exchange of Mesoporous SBA-15 Molecular Sieves. **Chemistry of Materials**, vol. 16-21, 1999.

LUCA, V., MACLACHLAN, D. J., BRAMLEY, R., MORGAN, K. Electron paramagnetic resonance and electron spin echo modulation study of surface sites of the porous aluminosilicate MCM-41 using transition metal ion probes. **Journal of Physical Chemistry**, vol. 100, p. 1793, 1996.

MARTINS L., CARDOSO, D., Aplicação catalítica de peneiras moleculares básicas micro e mesoporosas. **Química Nova**, v. 29 n. 2, p. 358-364, 2006.

McCARTHY, J.; THATCHER, J. Visualizing new political ecologies: A critical data studies analysis of the World Bank's renewable energy. **Geoforum**, , n. March, p. 0–1, 2016.

MOULI, K. C.; CHOUDHARY, O.; SONI, K.; DALAI, A. K. Improvement of cetane number of LGO by ring opening of naphthenes on Pt/Al-SBA-15 catalysts. **Catalysis Today**, vol. 198, 2012.

PARRY, E. An infrared study of pyridine adsorbed on acidic solids. Characterization of surface acidity. **Journal of Catalysis**, vol. 2, p. 371, 1963.

WICHTERLOVÁ, B.; TVARŮŽKOVÁ, Z.; SOBALÍK, Z.; SARV, P. Determination and properties of acid sites in H-ferrierite A comparison of ferrierite and MFI structures. **Microporous Mesoporous Materials**, vol. 24, p. 223, 1998.

WU, S.; HAN, Y.; ZOU, Y. C.; SONG, J. W.; ZHAO, L.; DI, Y.; LIU, S. Z.; XIAO, F. S. Synthesis of Heteroatom Substituted SBA-15 by the 'pH-Adjusting' Method. **Chemistry of Materials**, 16, vol. 486, 2004.

WU, W.; WEITZ, E., Modification of acid sites in ZSM-5 by ion-exchange: An in-situ FTIR study. **Applied Surface Science**, vol. 316, p.405, 2014.

YUE, Y.; GÉDÉON, A.; BONARDET, J. L.; MELOSH, N.; D'ESPINOSEA, J. B.; FRAISSARDA, J., Direct synthesis of AISBA mesoporous molecular sieves: characterization and catalytic activities. **Chemical Communications**, vol. 1967.

ZECEVIC, J., VANBUTSELE, G., JONG, K. P., MARTENS, J. Nanoscale intimacy in bifunctional catalysts for selective conversion of hydrocarbons. **Nature**, vol. 528, p 245 - 248, 2015.

ZHAO, D.; FENG, J.; HUO, Q.; MELOSH, N.; FREDRICKSON, G. F.; CHMELKA, B. F.; STUCKY, D. D., Triblock Copolymer Syntheses of Mesoporous Silica with Periodic 50 to 300 Angstrom Pores. **Science**, vol. 279, n.548, 1998.

Recebido para publicação em: 01/12/2017

Aceito para publicação em: 04/12/2017