
UTILIZAÇÃO DE ALUMINA MESOPOROSA COMO CATALISADOR PARA A PRODUÇÃO DE BIODIESEL

Flávio R. Sokal^a, Clovis Piovezan^a

^aUniversidade Federal da Fronteira Sul, *Campus Realeza*, CEP: 85770-000; Realeza – PR, Brasil

Recebido em _____; aceito em _____; publicado na web em _____

Resumo:

Neste trabalho foram sintetizados e caracterizados sólidos de alumina mesoporosa e alumina mesoporosa dopada com metais em alto estado de oxidação para atuarem como catalisadores na produção de biodiesel. A alumina amorfa foi convertida a γ -alumina com morfologia mesoporosa confirmada pelas análises de DRX pó, MEV e TEM. Os sistemas dopados com Sn(IV), Zr(IV), Cr(III) e Ce(IV) mostraram através das análises de DRX pó, MEV, TEM e EDS que o segundo metal está presente na amostra e que este não afetou a morfologia do sólido mesmo com um tratamento térmico a 900 °C. Ensaios da reatividade do sólido frente a reações de esterificação e transesterificação serão objetos de estudo futuro.

Palavras-chave:

Alumina Mesoporosa, Reação de transesterificação, Biodiesel

INTRODUÇÃO

A catálise pode ser definida como o fenômeno pelo qual um composto químico (catalisador) pode modificar a velocidade de uma dada reação química sem sofrer qualquer alteração química permanente, podendo ser recuperado após a reação e utilizado novamente quase que infinitamente [1,2]. Na prática, os catalisadores têm sua vida útil bastante comprometida por uma série de tipos de desativação [3], algumas vezes causadas por reações químicas paralelas àquela de interesse catalítico. Em alguns casos observa-se que na ausência do catalisador correto, várias reações químicas de grande importância se processam tão vagarosamente que nem podem ser detectadas, embora as condições de reação (temperatura e pressão) as tornem termodinamicamente favoráveis. Além disso, a natureza química do catalisador pode resultar em um efeito acentuado na seletividade, para a formação de determinado produto em detrimento de outro [3].

Aproximadamente de 80 a 90 % dos processos químicos industriais dependem da eficiência de algum tipo de catalisador. Este número aumenta constantemente devido à necessidade de otimização dos processos, com o objetivo de, na maioria dos casos, minimizar seus custos e aumentar sua eficiência [4]. Considerando que a indústria química é um dos mais importantes e competitivos setores em todos os países desenvolvidos, não é uma surpresa que a área de pesquisa em catálise esteja em constante atividade. A cada dia, novos catalisadores vêm sendo desenvolvidos e novos processos catalíticos sendo concebidos visando o desenvolvimento de processos químicos mais limpos que consumam menos energia e sejam ambientalmente corretos, colaborando efetivamente no combate a poluição [5]. Desta forma, na indústria, os catalisadores encontram importância fundamental na produção de combustíveis utilizados nos mais variados meios de transporte, na produção de insumos em todos os ramos da química, prevenção da poluição pela minimização da geração de gases tóxicos como subprodutos da queima de combustíveis fósseis em veículos automotores e plantas industriais.

O estudo de sólidos e de superfícies tem sido associado muitas vezes ao estudo dos processos de catálise ao longo da história, entretanto, esta associação não é geral, mas sim, um caso particular da chamada catálise heterogênea. Este tipo de catálise é assim classificada

[Digite aqui]

devido ao fato dos reagentes estarem presentes em uma fase diferente do catalisador, com a ação catalítica ocorrendo na superfície ou na interface das fases. Na catálise homogênea, ao contrário, as moléculas dos reagentes e do catalisador estão presentes em uma única fase, como, por exemplo, em uma solução líquida [1].

A possibilidade do uso de óleos vegetais como combustível tem sido considerado desde o início do uso de motores do ciclo Diesel. Em 1911, Rudolph Diesel apresentou um motor baseado na ignição por compressão: o motor diesel. Uma grande variedade de combustíveis foi testada e, de acordo com o prefácio do livro *Thermodynamics* (Chalkey, 1911) [6], Rudolph Diesel afirmou que a sua invenção poderia ser alimentada por óleos vegetais, corroborando com os ideais do governo francês, que incentivava o uso de óleos vegetais como combustível, na tentativa de promover o desenvolvimento agrícola em países onde este tipo de motor fosse utilizado. Entretanto, diversas desvantagens do uso direto dos óleos vegetais *in natura* são atualmente conhecidas, tais como os de ordem mecânica (por exemplo, a geração de resíduos que causam o entupimento de partes do motor) e os de ordem ambiental (por exemplo, formação de acroleína, substância carcinogênica).

Para resolver estas desconformidades, foi necessário desenvolver uma metodologia de transformação química do óleo vegetal em uma forma mais adequada ao uso como combustível. Assim, em meados do século passado, surgiram as primeiras propostas de modificação dos óleos vegetais através da reação de transesterificação, cujos objetivos eram os de produzir ésteres alquílicos que apresentaram melhores propriedades de ignição, menor ponto de fluidez, e menores valores de viscosidade e densidade específica em relação aos óleos vegetais [7].

Por definição, biodiesel é um substituto natural do diesel de petróleo que pode ser produzido a partir de fontes renováveis como os óleos vegetais, as gorduras animais e os óleos utilizados para cocção de alimentos (fritura). Quimicamente, o biodiesel é definido como uma mistura de ésteres monoalquílicos de ácidos graxos derivados de óleos vegetais e pode ser produzido, juntamente com a glicerina, através da reação dos triacilgliceróis (TAG), comumente com metanol ou etanol, ou ainda a partir da esterificação de ácidos graxos na presença de um catalisador ácido ou básico [8,9] ou enzimático [10].

Embora essa tenha sido a definição mais amplamente aceita desde os primeiros trabalhos relacionados com o tema, alguns autores preferem generalizar o termo e associá-lo a qualquer tipo de ação que promova a substituição do diesel na matriz energética mundial, como nos casos do uso de: (a) óleos vegetais *in natura* quer puros ou em mistura; (b) bio-óleos, produzidos pelo craqueamento catalítico de óleos vegetais (pirólise) e (c) microemulsões, que envolvem a injeção simultânea de dois ou mais combustíveis, geralmente imiscíveis, na câmara de combustão de motores do ciclo diesel [11]. Portanto, é importante frisar que, para os objetivos deste trabalho, biodiesel é tão somente definido como éster monoalquílico de ácidos graxos, ou seja, o produto da esterificação ou transesterificação.

O biodiesel é produzido através da esterificação e/ou transesterificação na presença de catalisadores apropriados. A estequiometria requer 1 para 6 mol de álcool para a esterificação e transesterificação, para cada mol de ácido graxo ou triacilglicerol, respectivamente. No caso da transesterificação, o processo global corresponde a uma sequência de três reações consecutivas e reversíveis, onde diacilgliceróis e monoacilgliceróis são produtos intermediários. O uso de catalisadores básicos homogêneos na esterificação é evitado, devido às reações paralelas de neutralização que resultam em sabão, sais de ácidos graxos que consomem parcialmente o catalisador. A reação de transesterificação pode ser catalisada por espécies ácidas ou básicas, em processo homogêneo ou heterogêneo [12].

Embora a transesterificação usando processos catalíticos básicos convencionais permite altos níveis de conversão dos triacilgliceróis em seus ésteres correspondentes em pequenos tempos de reação, vários inconvenientes são encontrados: a recuperação da glicerina é difícil devido ao efeito surfactante dos sais de ácido graxo eventualmente formados; o catalisador tem que ser removido do produto; o resíduo aquoso oriundo do tratamento precisa ser destinado corretamente e a presença de ácidos graxos livres e água interferem fortemente no processo [13]. No sentido de minimizar os problemas associados ao processo homogêneo, sistemas catalíticos que podem ser utilizados em meio heterogêneo têm sido propostos para as reações de esterificação e transesterificação. Os catalisadores para estes processos simplificam muito a separação e purificação dos co-produtos da reação, podem ser facilmente separados no final da reação por meio de simples centrifugação e também podem ser reutilizados. Além disso, o uso de catalisadores sólidos para processos heterogêneos não leva à produção de sabões via neutralização dos ácidos graxos livres ou saponificação de triacilgliceróis [14], exceto em casos onde o catalisador básico sofre processo de lixiviação [15]. Vários métodos para a síntese de sólidos catalíticos adequados a processos heterogêneos podem ser aplicados, destacando-se aqueles em que a fase ativa é dispersa por impregnação em meio aquoso de sais solúveis ou por impregnação não aquosa de alcóxidos ou oxalatos em suporte na forma de óxidos, ou ainda pela troca iônica em sólidos que contenham contra íons como aluminossilicatos [16,17]. O principal objetivo destes métodos é maximizar a região ativa do catalisador, constituída pela interface reagente/fase ativa/matriz [18]. Porém, nos métodos de síntese mais utilizados, como o da impregnação, a dispersão, a concentração da fase ativa, as propriedades estruturais e as texturais ficam limitadas pelas características da matriz.

O processo sol-gel apresenta-se como uma alternativa para aumentar a extensão e ao mesmo tempo modificar as propriedades do conjunto fase ativa/matriz [19]. O fato de se trabalhar com precursores líquidos e organo-solúveis permite, em geral, o melhor controle da morfologia, homogeneidade (dispersão) e das propriedades estruturais e texturais do conjunto fase ativa/matriz.

Como pode ser visto nos exemplos citados previamente, vários sólidos catalíticos de processos heterogêneos vêm sendo testados nas reações de esterificação e transesterificação, principalmente com metanol e etanol. As principais dificuldades observadas no uso destes catalisadores estão associadas às elevadas temperaturas empregadas nos processos estudados. Em escala industrial, o custo relacionado à manutenção de temperaturas elevadas certamente acarretará aumento no preço final do biocombustível.

As reações selecionadas para a investigação da atividade dos catalisadores sintetizados neste trabalho serão as reações de esterificação e transesterificação de ácidos graxos e triacilgliceróis, respectivamente. Essa classe de reações é largamente utilizada na indústria para a produção de ésteres com moléculas de menor tamanho, os quais possuem as mais diversas aplicações.

BREVE CONTEXTUALIZAÇÃO TEÓRICA DA PROPOSTA

Desde a descoberta da sílica mesoporosa ordenada [20], vários esforços têm sido feitos para sintetizar uma alumina mesoporosa estruturada. A alumina mesoporosa é amplamente utilizada como catalisadores industriais para o refino de petróleo [21], controle de emissão de poluentes de automóveis [22], nas reações de oxidação e matátase [23,24], como suporte para catalisadores [25-28], como material adsorvente na remoção de poluentes [29,30] entre outros.

Tem sido relatado que óxidos mesoporosos ordenados mostram melhores propriedades de adsorção [31] em comparação com seus análogos desordenados devido a elevada área superficial de contato, acesso uniforme aos poros e uma distribuição mais uniforme do tamanho dos mesmos. Recentemente aluminas mesoporosas ordenadas têm sido sintetizadas via sol-gel na presença de um copolímero em bloco [25,26,32], automontagem assistida por aerossol [33,34] e pelo processo de *nanocasting* utilizando carbono mesoporoso como template [35]. Além disso, é relatado, que no caso de derivados de sol-gel (filmes ou camadas) em substratos, o encolhimento do filme ocorre apenas nas direções longitudinais durante o tratamento térmico. Isto leva a geração de enormes rachaduras causando o colapso da mesoestrutura ordenada do filme. Até o momento há poucos trabalhos relatando a síntese de filmes de alumina mesoporosa ordenada [36-40]

Nas últimas duas décadas, pesquisas têm se focado na preparação de γ -aluminas mesoporosas com áreas superficiais elevadas e estrutura de poros variados. Inspirado pela síntese bem-sucedida de peneiras moleculares e sílicas usando como copolímero triblocos como agentes direcionadores de estrutura (SDA) [41,42], surfactantes (aniônicos, catiônicos e não iônicos) têm sido aplicados na síntese de aluminas mesoporosas. Surfactantes e copolímeros tem a função de direcionar os grupos hidróxido ou oxo-hidróxido, dar tamanho dos poros, controlar a forma da base e atuar na formação de ligações eletrostáticas [43]. Após a remoção dos SDA e dos grupos hidroxila durante o tratamento térmico (calcinação) os precursores de alumina isomorfos passam por uma transformação a γ -alumina e está γ -alumina pode reter a morfologia dos precursores nanoestruturados [44-46].

Desde 1996, alumina mesoporosa com áreas superficiais tão elevadas quanto 800 m²/g, foram sintetizados usando ácido esteárico como tensoativo aniônico [47,48]. Contudo estes materiais apresentaram baixa estabilidade térmica, o que limitou sua aplicação em reações de alta temperatura. Estudos subsequentes [46,49] mostraram que aluminas mesoporosas com alta área superficial e uma maior estabilidade térmica pode ser obtida pela adição do surfactante poli(oxietileno) não iônico (PEO) durante a hidrólise dos alcóxidos de alumínio. Além do surfactante PEO, tensoativos de aminas [50-52], copolímeros de tribloco (P123 ou F127) [43, 53-55] e polietileno glicol (PEG) [56] tem sido mais amplamente utilizado. Ao ajustarem-se os

[Digite aqui]

parâmetros de síntese como: pH, temperatura de reação, tempo de gelificação, quantidade de SDA, solventes e sais precursores de alumínio obteve-se diferentes morfologias e tamanhos de poros (entre 2 a 15 nm) para as aluminas mesoporosas sintetizadas [45,46,57,58]. Mesmo assim, deve ser enfatizado que a maioria destes métodos requer o uso de substâncias tóxicas e, muitas vezes SDA de grande peso molecular e rotas complexas de síntese.

As propriedades ácidas específicas da superfície da alumina atribuídas à espécie ácida de Lewis (alumínio ácido) e de Bronsted (grupos hidroxil) promovem de forma significativa à incorporação de vários metais e óxidos de metais neste material. Frequentemente, modificações na alumina mesoporosa ou síntese sob condições térmicas drásticas levam a perda parcial ou completa do arranjo mesoporoso [59]. Portanto, o uso de metais dopantes ou óxidos destes metais preservam a estrutura bem ordenada destes mesoporos. Nessa perspectiva, metais como Ni, Mg, Fe, Cr, Cu, Ce, La, Y, Ca e Sn foram utilizados com sucesso na dopagem da alumina mesoporosa [59-66]. Estes materiais apresentam alta atividade catalítica para várias reações incluindo: reforma do metano para produção de hidrogênio [67,68], oxidação do CO [66], hidrossulfurização do tiofeno [69] e desidratação do metanol [70].

PARTE EXPERIMENTAL

Materiais e Método

Todos os reagentes e solventes utilizados neste trabalho foram adquiridos de fonte comercial (Sigma-Aldrich), de grau analítico e utilizados como recebidos. As amostras de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de energia dispersiva (EDS) foram visualizadas por um microscópio JEOL 5190 operando a 15 keV e as de microscopia eletrônica de transmissão (TEM) pelo equipamento JEOL JSM-6360LV operando a 15 keV. Uma pequena quantidade das amostras foram colocadas num suporte de amostra, o qual foi submetido a um processo de metalização de ouro e medido por um modo de exploração. Medições de difração de raios-X de filmes auto orientados foram feitas colocando as amostras em porta amostras de vidro neutro. As medições foram realizadas no modo de reflexão utilizando um difratômetro Shimadzu XRD-6000 operando a 40 kV e 40 mA (radiação Cu-K α λ = 1,5418 Å) com um tempo de permanência de 1° min⁻¹.

Síntese da alumina mesoporosa (AM)

A alumina mesoporosa foi sintetizada pelo método de Li [71]. Em um frasco reagente graduado de 250 mL com tampa de rosca foi adicionado 5,56 g de nitrato de alumínio nonahidratado dissolvido em 15 mL de uma mistura de etanol absoluto/água deionizada (4:1 v/v). Após dissolução total do sal o frasco foi fechado e posto em um forno do tipo mufla a 80 °C por 5 horas para tratamento solvotermal (formação dos grupos hidróxido). Preparou-se uma solução, 30 mL em etanol absoluto, contendo 1,8 g de PLURONIC 123 [poli(etilenoglicol)-poli(propilenoglicol)-poli(etilenoglicol)] com 0,6 g de ácido cítrico. Esta solução foi adicionada a solução de nitrato de alumínio agitada a temperatura ambiente por 24 horas. Após este período de agitação a solução foi colocada na mufla a 45 °C por 48 horas para estruturação do sólido. A temperatura então elevada a 100 °C por 24 horas para total eliminação do solvente. Por fim, o sólido resultante foi calcinado a 900 °C por 5 horas. Este sólido foi caracterizado por DRX de pó, MEV e TEM.

Dopagem da alumina mesoporosa com metais representativos e de transição.

Inicialmente dopou-se as AM com Sn(IV), Zr(IV), Cr(III) e Ce(IV) por serem metais em alto estado de oxidação e ácidos de Lewis mais fortes quando comparados os seus análogos em estado de oxidação (II). Todos os sistemas dopados seguiram uma modificação no método proposto por Li [71].

Sn(IV)

Em um frasco reagente graduado de 250 mL com tampa de rosca foi adicionado 5,56 g de nitrato de alumínio nonahidratado (Al(NO₃)₃.9H₂O) dissolvido em 15 mL de uma mistura de etanol absoluto/água deionizada (4:1 v/v). O cloreto de estanho (II) (SnCl₂.2H₂O) 0,076g (10% mol/mol em relação ao Al(NO₃)₃.9H₂O), foi dissolvido em 10 mL de etanol absoluto e adicionado a primeira solução. Após esta etapa o frasco foi fechado e posto em um forno do tipo mufla a 80 °C por 5 horas para tratamento solvotermal (formação dos grupos hidróxido). Preparou-se uma solução, 30 mL em etanol absoluto, contendo 1,8 g de PLURONIC 123 [poli(etilenoglicol)-poli(propilenoglicol)-poli(etilenoglicol)] com 0,6 g de ácido cítrico. Após este período de agitação a solução foi colocada na mufla a 45 °C por 48 horas para estruturação do sólido. A temperatura então elevada a 100 °C por 24 horas para total eliminação do solvente. Por fim, o sólido resultante foi calcinado a 900 °C por 5 horas. Este sólido (AMSn) foi caracterizado por DRX de pó, MEV e EDS.

Zr(IV)

Em um frasco reagente graduado de 250 mL com tampa de rosca foi adicionado 5,56 g de nitrato de alumínio nonahidratado (Al(NO₃)₃.9H₂O) dissolvido em 15 mL de uma mistura de etanol absoluto/água deionizada (4:1 v/v). O propóxido de zircônio (IV) (Zr(OCH₂CH₂CH₃)₄) 0,216 g (10% mol/mol em relação ao Al(NO₃)₃.9H₂O), foi dissolvido em 10 mL de etanol absoluto e adicionado a primeira solução. Após esta etapa o frasco foi fechado e posto em um forno do tipo mufla a 80 °C por 5 horas para tratamento solvotermal (formação dos grupos hidróxido). Preparou-se uma solução, 30 mL em etanol absoluto, contendo 1,8 g de PLURONIC 123 [poli(etilenoglicol)-poli(propilenoglicol)-poli(etilenoglicol)] com 0,6 g de ácido cítrico. Após este período de agitação a solução foi colocada na mufla a 45 °C por 48 horas para estruturação do sólido. A temperatura então elevada a 100 °C por 24 horas para total eliminação do solvente. Por fim, o sólido resultante foi calcinado a 900 °C por 5 horas. Este sólido (AMZr) foi caracterizado por DRX de pó, MEV e EDS.

Cr(III)

Em um frasco reagente graduado de 250 mL com tampa de rosca foi adicionado 5,56 g de nitrato de alumínio nona hidratado (Al(NO₃)₃.9H₂O) dissolvido em 15 mL de uma mistura de etanol absoluto/água deionizada (4:1 v/v). O cloreto de cromo (III) (CrCl₃.6H₂O) 0,205 g (10% mol/mol em relação ao Al(NO₃)₃.9H₂O), foi dissolvido em 10 mL de etanol absoluto e adicionado a primeira solução. Após esta etapa o frasco foi fechado e posto em um forno do tipo mufla a 80 °C por 5 horas para tratamento solvotermal (formação dos grupos hidróxido). Preparou-se uma solução, 30 mL em etanol absoluto, contendo 1,8 g de PLURONIC 123 [poli(etilenoglicol)-poli(propilenoglicol)-poli(etilenoglicol)] com 0,6 g de ácido cítrico. Após este período de agitação a solução foi colocada na mufla a 45 °C por 48 horas para estruturação do sólido. A temperatura então elevada a 100 °C por 24 horas para total eliminação do solvente. Por fim, o

[Digite aqui]

sólido resultante foi calcinado a 900 °C por 5 horas. Este sólido (AMCr) foi caracterizado por DRX de pó, MEV e EDS.

Ce(IV)

Em um frasco reagente graduado de 250 mL com tampa de rosca foi adicionado 5,56 g de nitrato de alumínio nonahidratado ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) dissolvido em 15 mL de uma mistura de etanol absoluto/água deionizada (4:1 v/v). O nitrato de cério amoniacal (IV) $[(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6]$ 0,158 g (10% mol/mol em relação ao $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$), foi dissolvido em 10 mL de etanol absoluto e adicionado a primeira solução. Após esta etapa o frasco foi fechado e posto em um forno do tipo mufla a 80 °C por 5 horas para tratamento solvotermal (formação dos grupos hidróxido). Preparou-se uma solução, 30 mL em etanol absoluto, contendo 1,8 g de PLURONIC 123 [poli(etilenoglicol)- poli(propilenoglicol)-poli(etilenoglicol)] com 0,6 g de ácido cítrico. Após este período de agitação a solução foi colocada na mufla a 45 °C por 48 horas para estruturação do sólido. A temperatura então elevada a 100 °C por 24 horas para total eliminação do solvente. Por fim, o sólido resultante foi calcinado a 900 °C por 5 horas. Este sólido (AMCe) foi caracterizado por DRX de pó, MEV e EDS.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Análise morfológica, estrutural e textural da alumina mesoporosa (AM)

O difratograma de raios X de pó do sólido MA (Figura 1) apresenta sete picos de difração fracos observados nos valores de 2θ de 19,8 °, 32,6 °, 36,9 °, 39,6 °, 45,6 °, 61,5 °, 67,2 °. Eles podem ser indexados como (111), (220), (311), (222), (400), (511) e (440) como as reflexões γ -alumina (cartão JCPDS 10-0425), indicando a conversão do alumínio amorfo para γ -alumina [75]. As análises MEV e TEM (microscopia eletrônica de transmissão e microscopia eletrônica de varredura) (Figura 2) da alumina mesoporosa (MA) sugerem que o material preparado, como esperado, possui uma morfologia uniformemente porosa. Notavelmente, a partir da imagem TEM, as matrizes ordenadas hexagonais ao longo da orientação (100) com um tamanho de poro uniforme também podem ser observadas, indicando que a estruturada mesoporosa da alumina não foi completamente destruída, mesmo após tratamento térmico a 900 °C.

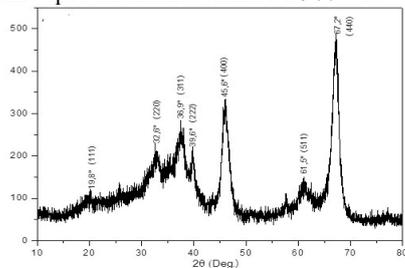


Figura 1: Difratograma de Raios-X da AM.

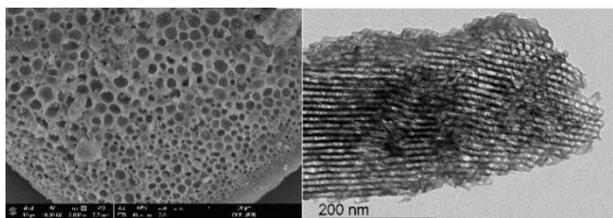


Figura 2: Imagens MEV e TEM da AM

[Digite aqui]

Análise morfológica, estrutural e textural da alumina mesoporosa dopada com metais representativos e de transição.

O difratograma de raios-X de pó dos sólidos apresentaram todos os picos relativos à formação da γ -alumina além dos picos de formação dos óxidos de Sn(IV) [76], Zr(IV) [77] e Ce(IV) [78]. Não foi possível verificar a presença dos picos de óxido de cromo (III) devido a sua baixa intensidade perante os picos da γ -alumina. Todos os óxidos estão destacados por um asterisco na figura 3.

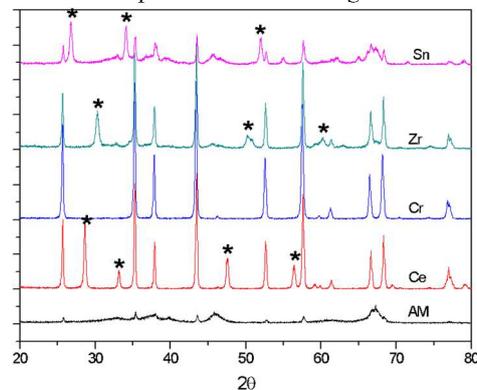


Figura 3: DRX das aluminas dopadas com Sn(IV), Zr(IV), Ce(IV) e Cr(III).

As análises das imagens por MEV (ampliação de 1000X) (Figura 4) para A) AMSn, B) AMZr, C) AMCr e D) AMCe mostram que a adição de um segundo metal a estrutura da γ -alumina não interfere na morfologia final do sólido permanecendo na forma mesoporosa, mesmo submetida a um tratamento térmico de 900 °C.

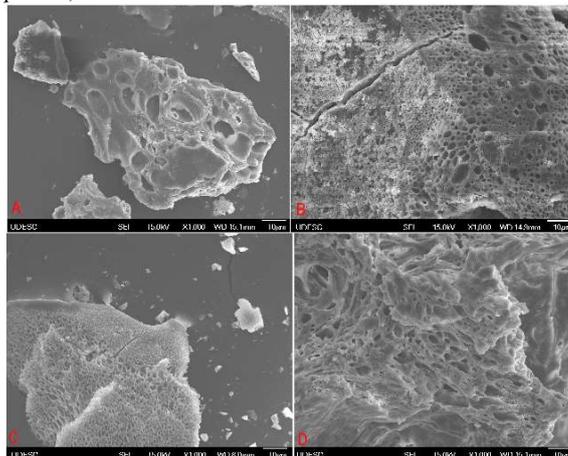


Figura 4: Microscopia de varredura eletrônica (MEV) ampliada 1000X A) AMSn, B) AMZr, C) AMCr e D) AMCe

As análises de espectroscopia de energia dispersiva (EDS) confirmaram a presença dos segundos metais nas quantidades próximas de 10% (mol/mol) em relação à quantidade de alumínio presente nas amostras (Tabela 1).

Tabela 1: Resultado da análise de EDS para as AM dopadas

Amostra	% do elemento na amostra	Erro %
AMSn	9,61	0,26
AMZr	9,52	0,88
AMCr	10,04	0,41
AMCe	8,11	0,81

CONCLUSÕES

Para a alumina mesoporosa (AM) obteve-se a transformação do alumínio amorfo para γ -alumina constatado através do difractograma raio X de pó com morfologia uniformemente aparente e matrizes ordenadas hexagonais, constatado através das análises MEV e TEM. Na alumina mesoporosa dopada com metais em altos estados de oxidação, na análise de DRX de pó obteve-se os picos representativos, confirmando a presença da γ -alumina e dos respectivos óxidos de Sn(IV), Zr(IV) e Ce(IV), sendo difícil detectar com a presença do óxido de Cr(III) que posteriormente foi confirmado pela análise de EDS. Mesmo após a adição do segundo metal não houve alteração na morfologia mesoporosa da alumina ainda que submetida a um tratamento térmico de 900 °C, constatado através de microscopia de varredura demonstrando grande estabilidade térmica dos materiais. Como estudos futuros pretende-se testar a atividade destes sólidos como catalisadores frente a reações de esterificação e transesterificação na produção de biodiesel.

REFERÊNCIAS

- [1] I. Chorkendorff, J.W. Niemantsverdriet, *Concepts of Modern Catalysis and Kinetics*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2003.
- [2] C.H. Bartholomew, *Appl. Catal. A; Gen.* 212 (2001) 17.
- [3] J.H. Sinfelt, *Surf. Sci.* 500 (2002) 923.
- [4] H. Blaser, M. Studer, *Appl. Catal. A; Gen.* 189 (1999) 191.
- [5] H.Z. Wang, D.Y.C. Leung, M.K.H. Leung, I. Ni, *Renew. Sust. Energ. Rev.* 13 (2009) 845.
- [6] G. Knothe, J. van Gerpen, J. Krahl, *The Biodiesel Handbook*, AOCS Press, Champaign, 2006.
- [7] P.R. Muniyappa, S.C. Brammer, H. Nouredini, *Bioresour. Technol.* 56 (1996) 19.
- [8] Y. Zhang, M.A. Dubé, D.D. McLean, M. Kates, *Bioresour. Technol.* 89 (2003) 1.
- [9] E. Lois, *Fuel* 86 (2007) 1212.
- [10] S.V. Ranganathan, S.L. Narasimhan, K. Muthukumar, *Bioresour. Technol.* 99 (2008) 3975.
- [11] M. Ziejewski, K.R. Kaufman, A.W. Schwab, E.H. Pryde, *J. Am. Oil Chem. Soc.* 61 (1984) 1620.
- [12] H. Kim, B. Kang, M. Kim, Y.M. Park, D. Kim, J. Lee, K. Lee, *Catal. Today* 93-95 (2004) 315.
- [13] F. Ma, M.A. Hanna, *Bioresour. Technol.* 70 (1999) 1.
- [14] H. Kim, B. Kang, M. Kim, Y.M. Park, D. Kim, J. Lee, K. Lee, *Catal. Today* 93-95 (2004) 315.
- [15] D.M. Alonso, R. Mariscal, R. Moreno-Tost, M.D. Zafra Poves, M.L. Granados, *Catal. Commun.* 8 (2007) 2074.
- [16] C.R. Dias, M.F. Portela, C.G. Bond, *J. Catal.* 157 (1995).
- [17] C.M. Garcia, L.L. Marciniuk, S. Teixeira, U. Schuchardt, *Bioresour. Technol.* 99 (2008) 6608.
- [18] I.E. Wachs, G. Deo, B.M. Weckhuysen, A. Andreini, M.A. Vuurman, M. Boer, M.D. Amiridis, *J. Catal.* 161 (1996) 211.
- [19] M. Schneider, T. M. Duff, M. Wildberger, A. Baiker, *J. Catal.* 147 (1994) 500.
- [20] J.S. Beck, J.C. Vartuli, W.J. Roth, M.E. Leonowicz, C.T. Kresge, K.D. Schmitt, C.T.- W. Chu, D.H. Olson, E.W. Sheppard, S.B. McCullen, J.B. Higgins, J.L. Schlenkert, *J. Am. Chem. Soc.* 114 (1992) 10834.
- [21] C. Misra, *Industrial Alumina Catalysts*, ACS Monograph Series, vol. 184, American Chemical Society, Washington, DC, 1986. p. 133.
- [22] H. Topsøe, B.S. Clausen, F.E. Massoth, *Hydrotreating Catalysis*, Springer, Berlin, 1996. p. 310
- [23] C. Márquez-Alvarez, N. Z'cilková, J. Pérez-Pariente, J. Ce'jka, A. Catal. Rev. Sci. Eng. 50 (2008) 222.
- [24] T. Oikawa, T. Ookoshi, T. Tanaka, T. Yamamoto, M. Onaka, *Micropor. Mesopor. Mater.* 74 (2004) 93.
- [25] S.M. Morris, P.F. Fulvio, M. Jaroniec, *J. Am. Chem. Soc.* 130 (2008) 15210.
- [26] Q. Yuan, A.X. Yin, C. Luo, L.D. Sun, Y.-W. Zhang, W.T. Duan, H.C. Liu, C.H. Yan, *J. Am. Chem. Soc.* 130 (2008) 3465.
- [27] A. Dandapat, D. Jana, G. De, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 1 (2009) 833.
- [28] D. Jana, A. Dandapat, G. De, *Langmuir* 26 (2010) 12177.
- [29] Y. Kim, C. Kim, I. Choi, S. Rengaraj, J. Yi, *Environ. Sci. Technol.* 38 (2004) 924.
- [30] W. Hu, F. Zheng, B. Hu, *J. Hazard. Mater.* 151 (2008) 58.
- [31] D.E. De Vos, M. Dams, B.F. Sels, P.A. Jacobs, *Chem. Rev.* 102 (2002) 3615.
- [32] K. Niesz, P. Yang, G.A. Somorjai, *Chem. Commun.* (2005) 1986.
- [33] C. Boissière, L. Nicole, C. Gervais, F. Babonneau, M. Antonietti, H. Amenitsch, C. Sanchez, D. Grosso, *Chem. Mater.* 18 (2006) 5238.
- [34] C.-K. Tsung, J. Fan, N. Zheng, Q. Shi, A.J. Forman, J.F. Wang, G.D. Stucky, *Angew. Chem., Int. Ed.* 47 (2008) 8682.
- [35] Q. Liu, A.Q. Wang, X.D. Wang, T. Zhang, *Chem. Mater.* 18 (2006) 5153.
- [36] M. Kuemmel, D. Grosso, C. Boissière, B. Smarsly, T. Brezesinski, P.A. Albouy, H. Amenitsch, C. Sanchez, *Angew. Chem., Int. Ed.* 44 (2005) 4589.
- [37] L. Wan, H. Fu, K. Shi, X. Tian, *Mater. Lett.* 62 (2008) 1525.
- [38] T.-J. Ha, H.-H. Park, E.S. Kang, S. Shin, H.H. Cho, *J. Colloid Interface Sci.* 345 (2010) 120.
- [39] X. Jiang, H. Oveisi, Y. Nemoto, N. Suzuki, K.C.-W. Wu, Y. Yamauchi, *Dalton Trans.* 40 (2011) 10851.
- [40] A. Mitra, D. Jana, G. De, *Chem. Commun.* 48 (2012) 3333.
- [41] D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G.H. Fredrickson, B.F. Chmelka, G.D. Stucky, *Science* 279 (1998) 548.
- [42] Q. Huo, D.I. Margolese, U. Ciesla, P. Feng, T.E. Gier, P. Sieger, R. Leon, P.M. Petroff, F. Schueth, G.D. Stucky, *Nature (London)* 368 (1994) 317.
- [43] S.M. Grant, M. Jaroniec, *J. Colloid Interface Sci.* 367 (2012) 129.
- [44] H.C. Lee, H.J. Kim, C.H. Rhee, K.H. Lee, J.S. Lee, S.H. Chung, *Microporous Mesoporous Mater.* 79 (2005) 61.
- [45] H.Y. Zhu, X.P. Gao, D.Y. Song, Y.Q. Bai, S.P. Ringer, Z. Gao, Y.X. Xi, W. Martens, J.D. Riches, R.L. Frost, *J. Phys. Chem. B* 108 (2004) 4245.
- [46] H.Y. Zhu, J.D. Riches, J.C. Barry, *Chem. Mater.* 14 (2002) 2086.
- [47] S.A. Bagshaw, T.J. Pinnavaia, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 35 (1996) 1102.
- [48] F. Vaudry, S. Khodabandeh, M.E. Davis, *Chem. Mater.* 8 (1996) 1451.
- [49] Z. Zhang, R.W. Hicks, T.R. Pauly, T.J. Pinnavaia, *J. Am. Chem. Soc.* 124 (2002) 1592.
- [50] R.W. Hicks, T.J. Pinnavaia, *Chem. Mater.* 15 (2003) 78.
- [51] V. Gonzalez-Pena, I. Diaz, C. Marquez-Alvarez, E. Sastre, J. Perez-Pariente, *Microporous Mesoporous Mater.* 44-45 (2001) 203.
- [52] A. Sayari, Y. Yang, M. Kruk, M. Jaroniec, *J. Phys. Chem. B* 103 (1999) 3651.
- [53] Q. Wu, F. Zhang, J. Yang, Q. Li, B. Tu, D. Zhao, *Microporous Mesoporous Mater.* 143 (2011) 406.
- [54] K. Niesz, P. Yang, G.A. Somorjai, *Chem. Commun. (Cambridge UK)* 15 (2005) 1986.

[Digite aqui]

- [55] R. Bleta, P. Alphonse, L. Pin, M. Gressier, M.-J. Menu, *J. Colloid Interface Sci.* 367 (2012) 120.
- [56] X. Liu, T. Peng, J. Yao, H. Lv, C. Huang, *J. Solid State Chem.* 183 (2010) 1448.
- [57] Z. Zhang, T.J. Pinnavaia, *J. Am. Chem. Soc.* 124 (2002) 12294
- [58] Z. Zhang, T.J. Pinnavaia, *Langmuir* 26 (2010) 10063.
- [59] S. M. Morris, P. F. Fulvio and M. Jaroniec, *J. Am. Chem. Soc.*, 130 (2008) 15210.
- [60] W. Cai, J. Yu, C. Anand, A. Vinu and M. Jaroniec, *Chem. Mater.*, 23 (2011) 1147.
- [61] X. Zhao, Y. Zheng, Y. Zheng, Y. Zhan and X. Zheng, *RSC Adv.*, 4 (2014) 12497.
- [62] Q. Sun, Y. Zheng, Z. Li, Y. Zheng, Y. Xiao, G. Cai and K. Wei, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 15 (2013) 5670.
- [63] F. Huang, Y. Zheng, Z. Li, Y. Xiao, Y. Zheng, G. Cai and K. Wei, *Chem. Commun.*, 47 (2011) 5247.
- [64] E. Moretti, M. Lenarda, L. Storaro, A. Talon, R. Frattini, S. Polizzi, E. Rodríguez-Castellón and A. Jiménez-López, *Appl. Catal., B*, 72 (2007) 149.
- [65] Q. Sun, Y. Zheng, Y. Zheng, Y. Xiao, G. Cai and K. Wei, *Scr. Mater.*, 65 (2011) 1026.
- [66] Z.-X. Li, F.-B. Shi, L.-L. Li, T. Zhang and C.-H. Yan, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 13 (2011) 2488.
- [67] L. Xu, H. Zhao, H. Song and L. Chou, *Int. J. Hydrogen Energy*, 37 (2012) 7497.
- [68] Y. Bang, S. J. Han, J. G. Seo, M. H. Youn, J. H. Song and I. K. Song, *Int. J. Hydrogen Energy*, 37 (2012) 17967.
- [69] L. Kaluža, M. Zdražil, N. Žilková and J. Čejka, *Catal. Commun.*, 3 (2002) 151.
- [70] T. Xiu, J. Wang and Q. Liu, *Microporous Mesoporous Mater.*, 143 (2011) 362.
- [71] X. Wang, D. Pan, Q. Xu, M. He, S. Chen, F. Yu, R. Li, *Materials Letters*, 135 (2014) 35.
- [72] A. Abidli, S. Hamoudia, K. Belkacemi, *Dalton Trans.*, 44 (2015) 9823.
- [73] S.K.T. Silva M. J., Julio A. A., *Catal. Sci. Technol.* (2015) 1261.
- [74] A.I. Vogel, *Análise Química Quantitativa*, 6ª ed., LTC Livros Técnicos e Científicos, Rio de Janeiro, 2002.
- [75] Kaizu, K; Misu, N; Tsuji, K; Kaneko, Y; Kobayashi, H; *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 58 (1985) 103.
- [76] J. H. G. Rangel, H. C. C Santos, M. M. Oliveira e E. Longo, *HÓLOS*, 4 (2011) 112.
- [77] M. H. Yao, R. J. Baird, F. W. Kunz, and T. E. Hoosty, *Journal of Catalysis*, 166 (1997) 67.
- [78] M. J. C. de Oliveira, M. R. Quirino, L. S. Neiva, L. Gama, J. B. Oliveira, *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*, 6.3 (2011) 170.

[Digite aqui]