



**UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO**

**INSTITUTO DE TECNOLOGIA**

**DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA**

**CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

**DISSERTAÇÃO:**

**“SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAIS DERIVADOS DE  
HIDROTALCITA Mg/Al SUPORTADOS EM SBA-15 VISANDO SUA UTILIZAÇÃO  
COMO CATALISADOR NA PRODUÇÃO DE BIODIESEL.”**

**JAMILA DA SILVA SILVA**

**2024**



**UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO**  
**INSTITUTO DE TECNOLOGIA**  
**DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA**  
**CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

**“SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAIS DERIVADOS DE  
HIDROTALCITA Mg/Al SUPORTADOS EM SBA-15 VISANDO SUA UTILIZAÇÃO  
COMO CATALISADOR NA PRODUÇÃO DE BIODIESEL.”**

**JAMILA DA SILVA SILVA**

*Sob a orientação do Professor:*

**Dr. Lindoval Fernandes Domiciano**

*Sob co-orientação da Dr<sup>a</sup>:*

**Renata Nazaré Vilas Bôas**

Dissertação submetida como requisito parcial para a obtenção do grau de **Mestre em Engenharia Química** no Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Área de Concentração em Tecnologia Química.

Seropédica-RJ

2024

Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro  
Biblioteca Central / Seção de Processamento Técnico

Ficha catalográfica elaborada  
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

S586s Silva, Jamila da Silva, 1993-  
SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAIS DERIVADOS DE  
HIDROTALCITA Mg/Al SUPORTADOS EM SBA-15 VISANDO SUA  
UTILIZAÇÃO COMO CATALISADOR NA PRODUÇÃO DE BIODIESEL  
/ Jamila da Silva Silva. - Seropédica, 2024.  
100 f.: il.

Orientador: LINDOVAL DOMICIANO FERNANDES.  
Coorientadora: Renata Nazaré Vilas Bôas.  
Dissertação(Mestrado). -- Universidade Federal  
Rural do Rio de Janeiro, PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM  
ENGENHARIA QUÍMICA, 2024.

1. : Catalisadores heterogêneos. 2. Hidrotalcita.  
3. SBA-15. 4. Síntese. I. DOMICIANO FERNANDES,  
LINDOVAL , 1965-, orient. II. Vilas Bôas, Renata  
Nazaré, 1987-, coorient. III Universidade Federal  
Rural do Rio de Janeiro. PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM  
ENGENHARIA QUÍMICA. IV. Título.

UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO

INSTITUTO DE TECNOLOGIA

DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA

CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

JAMILA DA SILVA SILVA

Dissertação submetida como requisito parcial para a obtenção do grau de **Mestre em Engenharia Química** no Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Área de Concentração em Tecnologia Química.

DISSERTAÇÃO APROVADA EM: 13/12/2024



Documento assinado digitalmente  
**LINDOVAL DOMICIANO FERNANDES**  
Data: 24/02/2025 23:18:46-0300  
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

---

Prof. Dr. Lindoval Fernandes Domiciano (DEQ/UFRRJ)

**Orientador**



Documento assinado digitalmente  
**SANDRA CRISTINA DANTAS**  
Data: 24/02/2025 17:48:07-0300  
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

---

Prof. Dr.<sup>a</sup> Sandra Cristina Dantas (DEQ/ICTF/UFTM)



Documento assinado digitalmente  
**GLAUCO FAVILLA BAUERFELDT**  
Data: 24/02/2025 18:28:59-0300  
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

---

Prof. Dr. Glaucio Favilla Bauerfeldt (DEQ/IT/UFRRJ)

## **AGRADECIMENTOS**

Primeiro agradeço a Deus, por toda a força e momentos difíceis que eu pude recorrer através de orações, pela oportunidade de ter saúde para chegar até aqui.

A toda minha família e familiares, pelo incentivo. Aos meus pais, Alexandra da Silva e Eriosvaldo Vilas Boas, e minha irmã Whany Vitória por todo o amor, apoio e motivação. Desde o início da minha jornada acadêmica, vocês ficaram ao meu lado, celebrando cada conquista e oferecendo um porto seguro em momentos de dificuldade.

Agradeço a todos os professores que, ao longo da minha trajetória acadêmica, desenvolveram para formação e conhecimento transmitido nas disciplinas.

Em especial, ao professor Lindoval Domiciano, meu orientador, pela paciência, apoio e dedicação ao longo de todo o processo de elaboração deste trabalho. A sua experiência, conselhos e disponibilidade para compartilhar seu conhecimento foram essenciais para que eu pudesse alcançar meus objetivos. Agradeço pelas conversas sinceras e pelas vezes em que, mesmo em momentos difíceis teve compreensão em me entender.

À Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, por todo o apoio e estrutura disponibilizada, que foram indispensáveis para minha formação.

Aos amigos sinceros que fiz ao longo de minha trajetória na UFRRJ e em Seropédica, agradeço por cada momento compartilhado, pelas palavras de incentivo e por estarem ao meu lado nos desafios e nas vitórias.

Em agradecimento especial ao David e Ramon, que foram parceiros de todas as horas. Obrigado também Marcus e Raquel pela companhia nos momentos de estudo, pelas madrugadas intensas, pelos cafés pós-prova e pelos ombros amigos para compartilhar alegrias e angústias. A jornada foi mais leve e especial graças a vocês.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001 "This study was financed in part by the Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Finance Code 001".

## RESUMO

SILVA, Jamila da Silva; **Síntese e caracterização de materiais derivados de hidrotalcita Mg/Al suportados em SBA-15 visando sua utilização como catalisador na produção de Biodiesel**. 2024. 102p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química, Tecnologia Química). Instituto de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ, 2024.

O presente trabalho aborda a síntese e caracterização de catalisadores heterogêneos baseados em Hidróxidos Duplos Lamelares (HDLs) de magnésio e alumínio (Mg/Al) e suportados na peneira mesoporoso SBA-15, visando para aplicação na produção de biodiesel. Os materiais foram sintetizados pelo método de co-precipitação a pH constante sobre aquecimento por 16 horas em agitação, após esse tempo foram filtrados, secos em estufa e calcinados. Além disso, o estudo analisou diferentes métodos de síntese, comparando o uso de bases convencionais com o uso de amônia, bem como a incorporação da hidrotalcita (HT) em SBA-15, para atingir uma síntese mais eficaz. Após a obtenção dos catalisadores heterogêneos, estes foram submetidos a caracterização físicas químicas para compreender suas propriedades estruturais, texturais. A caracterização envolveu técnicas como Difractometria de Raios X (DRX), Fisissorção de Nitrogênio (N<sub>2</sub>), Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), e Dessorção a Temperatura Programada de CO<sub>2</sub> (TPD-CO<sub>2</sub>). Os resultados mostraram que os materiais sintetizados apresentaram boas expectativas para a utilização na produção de biodiesel. Este estudo mostra o potencial do uso de hidrotalcitas suportadas em SBA-15 como catalisadores heterogêneos eficientes, contribuindo para avanços significativos na produção sustentável de biodiesel.

**Palavras-chave:** Catalisadores heterogêneos, Hidrotalcita, SBA-15, Co-precipitação, Síntese.

## ABSTRACT

SILVA, Jamila da Silva; **Synthesis and characterization of materials derived from Mg/Al hydrotalcite supported on SBA-15 aiming at their use as catalyst in Biodiesel production.** 2024. 102p. Thesis (Master of Science in Chemical Engineering, Chemical Technology). Institute of Technology, Department of Chemical Engineering, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ, 2024.

This work addresses the synthesis and characterization of heterogeneous catalysts based on magnesium and aluminum (Mg/Al) layered double hydroxides (LDHs) supported on the mesoporous sieve SBA-15, aiming at application in biodiesel production. The materials synthesized by the co-precipitation method at constant pH under heating for 16 hours under stirring, after which they were filtered, oven-dried and calcined. In addition, the study analyzed different synthesis methods, comparing the use of conventional bases with the use of ammonia, as well as the incorporation of hydrotalcite (HT) in SBA-15, to achieve a more efficient synthesis. After obtaining the heterogeneous catalysts, they were subjected to physical and chemical characterization to understand their structural and textural properties. The characterization involved techniques such as X-ray Diffractometry (XRD), Nitrogen (N<sub>2</sub>) Physisorption, Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), Scanning Electron Microscopy (SEM), and Temperature Programmed Desorption of CO<sub>2</sub> (TPD-CO<sub>2</sub>). The results showed that the synthesized materials presented good expectations for use in biodiesel production. This study shows the potential of using hydrotalcites supported on SBA-15 as efficient heterogeneous catalysts, contributing to significant advances in sustainable biodiesel production.

**Keywords:** Heterogeneous catalysts, Hydrotalcite, SBA-15, Co-precipitation, Synthesis.

## LISTA DE FIGURA

<b>Figura 1:</b> Estrutura de HDLs (Hidrotalcita). .....	26
<b>Figura 2:</b> Efeito memoria da hidrotalcita. Esquerda para a direita são Composição, Ativação, Troca aniônica, Suporte para nanopartículas de metal sequencialmente. ....	28
<b>Figura 3:</b> Mecanismo de formação da estrutura da peneira molecular mesoporosa SBA-15. ....	29
<b>Figura 4:</b> Representação de SBA-15 intercalado de Mg/Al-HT. ....	31
<b>Figura 5:</b> Reação de transesterificação de óleo de soja. ....	34
<b>Figura 6:</b> Síntese do SBA-15.....	41
<b>Figura 7:</b> Síntese da Hidrotalcita. ....	42
<b>Figura 8:</b> Rampa de calcinação. ....	43
<b>Figura 9:</b> Síntese da Hidrotalcita com amônia no preparo. ....	43
<b>Figura 10:</b> Produção de Biodiesel no Laboratório de Catálise da UFRRJ. ....	45
<b>Figura 11:</b> Processo de Separação no Laboratório de Catálise da UFRRJ.....	45
<b>Figura 12:</b> Difração de raio X em um cristal.....	47
<b>Figura 13:</b> Padrões de DRX para materiais SBA-15.....	48
<b>Figura 14:</b> Padrões de DRX de uma hidrotalcita Mg-Al.....	49
<b>Figura 15:</b> Padrões de FTIR de uma hidrotalcita Mg-Al. ....	50
<b>Figura 16:</b> Padrões de TPD-CO <sub>2</sub> de uma hidrotalcita Mg-Al. ....	51
<b>Figura 17:</b> Classificação de isotermas de acordo com IUPAC. ....	53
<b>Figura 18:</b> Difração de Raios X das amostras de Hidrotalcitas puras sem calcinar (a) 0,20M Mg/Al; (b) 0,25M Mg/Al; (c) 0,33M Mg/Al.....	57



<b>Figura 19:</b> Difração de Raios X das amostras de Hidrotalcitas puras calcinadas (a) 0,20M Mg/Al; (b) 0,25M Mg/Al; (c) 0,33M Mg/Al.....	58
<b>Figura 20:</b> Difração de Raio X das amostras de Hidrotalcitas puras não calcinadas no preparo NH <sub>3</sub> (a) 0,20M Mg/Al; (b) 0,25M Mg/Al; (c) 0,33M Mg/Al. ....	60
<b>Figura 21:</b> Difração de Raio X das amostras de Hidrotalcitas puras calcinadas no preparo NH <sub>3</sub> (a) 0,20M Mg/Al; (b) 0,25M Mg/Al; (c) 0,33M Mg/Al.....	61
<b>Figura 22:</b> Difração de Raio X da amostra de SBA-15.....	62
<b>Figura 23:</b> Difração de Raio X das amostras de Hidrotalcitas com suporte de SBA-15 não calcinadas (a) 0,20M, SBA-HT; (b) 0,25M SBA-HT; (c) 0,33M SBA-HT.....	63
<b>Figura 24:</b> Difração de Raio X das amostras de Hidrotalcitas suportadas em SBA-15 calcinadas (a) 0,20M SBA-HT; (b) 0,25M SBA-HT; (c) 0,33M SBA-HT. ....	64
<b>Figura 25:</b> Isotermas de adsorção/dessorção das amostras de Hidrotalcitas puras calcinadas com 0,20M Mg/Al; 0,25M Mg/Al;0,33M Mg/Al. ....	66
<b>Figura 26:</b> Curva de distribuição de diâmetro de poro obtidos pelo método BJH para as amostras de hidrotalcitas puras calcinadas com 0,20M Mg/Al; 0,25M Mg/Al;0,33M Mg/Al.....	66
<b>Figura 27:</b> Isotermas de adsorção/dessorção das amostras de Hidrotalcitas puras calcinadas com 0,20M Mg/Al; 0,25M Mg/Al;0,33M Mg/Al para amostras sintetizadas com amônia. ....	67
<b>Figura 28:</b> Curva de distribuição de diâmetro de poro obtidos pelo método BJH para as amostras de hidrotalcita com razões em 0,20M Mg/Al; 0,25M Mg/Al;0,33M Mg/Al. ....	68
<b>Figura 29:</b> Isotermas de adsorção/dessorção da amostra de SBA-15.....	69
<b>Figura 30:</b> Curva de distribuição de diâmetro de poro obtidos pelo método BJH para as amostras da SBA-15.....	69
<b>Figura 31:</b> Isotermas de adsorção/dessorção da amostra de Hidrotalcita com suporte de SBA-15 (0,20M SBA-HT; 0,25M SBA-HT;0,33M SBA-HT). ....	70
<b>Figura 32:</b> Curva de distribuição de diâmetro de poro obtidos pelo método BJH para as amostras de HT suportadas em SBA-15.....	71

<b>Figura 33:</b> FTIR das amostras de Hidrotalcitas puras calcinadas 0,20M Mg/Al; 0,25M Mg/Al;0,33M Mg/Al. ....	72
<b>Figura 34:</b> FTIR das amostras de Hidrotalcitas puras calcinadas com 0,20M Mg/Al; 0,25M Mg/Al;0,33M Mg/Al com amônia no preparo da síntese.....	73
<b>Figura 35:</b> FTIR das amostras de SBA-15. ....	74
<b>Figura 36:</b> FTIR das amostras de Hidrotalcitas com SBA-15 (0,20M SBA-HT; 0,25M SBA-HT;0,33M SBA-HT). ....	75
<b>Figura 37:</b> MEV das amostras de hidrotalcitas puras calcinadas 0,20M Mg/Al, 0,25M Mg/Al, 0,33M Mg/Al (superior) 80 µm e amplificação 2000X; (inferior) 300 µm e amplificação 540X. ....	76
<b>Figura 38:</b> MEV das amostras de hidrotalcitas calcinadas sintetizadas em meio amoniacal 0,20M Mg/Al, 0,25M Mg/Al, 0,33M Mg/Al (inferior) 80 µm e amplificação 2000X; (superior) 300 µm e amplificação 540X.....	78
<b>Figura 39:</b> Amostra de SBA-15 com ampliação de 540X e 300 µm micrômetros. ....	79
<b>Figura 40:</b> Amostra de SBA-15 com ampliação de 5000X e 30 µm micrômetros. ....	80
<b>Figura 41:</b> MEV das amostras de hidrotalcitas suportadas em SBA-15 em diferentes razões molares (0,20, 0,25 0,33) (superior) 80 µm e amplificação 2000X; (inferior) 300 µm e amplificação 540X.....	81
<b>Figura 42:</b> Perfil de TPD-CO <sub>2</sub> para amostras de hidrotalcita puras (0,20 Mg/Al; 0,25 Mg/Al; 0,33 Mg/Al). ....	82
<b>Figura 43:</b> Perfil de TPD-CO <sub>2</sub> para amostras de hidrotalcita sintetizada em meio amoniacal em diferentes razões molares (0,20M Mg/Al; 0,25M Mg/Al). ....	84

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1:</b> Os principais tipos de materiais porosos, incluindo suas características, aplicações e referências bibliográficas relevantes. ....	25
<b>Tabela 2:</b> Tabela detalhada com as propriedades do surfactante P123. ....	30
<b>Tabela 3:</b> Tabela dos reagentes utilizados nas sínteses dos materiais: .....	40
<b>Tabela 4:</b> Propriedades texturais das amostras caracterizadas por adsorção e dessorção de N <sub>2</sub> : .....	71
<b>Tabela 5:</b> Quantidade de sítios básicos presente nas hidrotalcitas calcinadas em diferentes razões molares (0,20 Mg/Al; 0,25MMg/Al; 0,33 Mg/Al). ....	83
<b>Tabela 6:</b> Quantidade de sítios básicos presente nas hidrotalcitas calcinadas sintetizadas em meio amoniacal. ....	84
<b>Tabela 7:</b> Produção de Biodiesel elaborada pela autora. ....	99
<b>Tabela 8:</b> Cronograma de Sínteses dos catalisadores produzidos. ....	100

## **TABELA DE ABREVIACÕES**

BET - Método de Brunauer-Emmet-Teller;

BJH - Modelo de Barrett, Joyner e Halenda;

DRX - Difração de raios-X;

EDX – Espectroscopia de Raios X por Dispersão em Energia;

FTIR - Espectroscopia de Absorção no Infravermelho (do inglês “Fourier Transform Infrared Spectroscopy”);

HDL- Hidróxido duplo Lamelar;

HT-Hidrotalcita;

MEV - Microscopia eletrônica de varredura;

TEOS – Tetraetil ortossilicão;

IUPAC- International Union Of Pure And Applied Chemistry;

TDP-CO<sub>2</sub> - Dessorção a temperatura Programada de CO<sub>2</sub>;

ANP- Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis

## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO .....</b>	<b>16</b>
1.1 Objetivos .....	18
1.1.1 Objetivos Gerais .....	18
1.1.2 Objetivos Específicos .....	18
1.2 Organização da Dissertação .....	18
<b>2.1 CATALISADORES.....</b>	<b>19</b>
2.1.1. Catalisadores Homogêneos .....	20
2.1.2. Catalisadores Heterogêneos .....	21
2.1.3. Sistemas Catalíticos Heterogêneos Versáteis.....	22
2.1.4. Materiais Mesoporosos .....	24
<b>2.2. HDLs (HIDRÓXIDO DUPLOS LAMELARES).....</b>	<b>26</b>
2.2.1. Hidrotalcita.....	27
<b>2.3. SBA-15 .....</b>	<b>28</b>
2.3.1. Pluronic 123 .....	30
2.3.2. TEOS .....	30
<b>2.4. MATERIAIS COMPOSITOS Mg-Al HDL/SBA-15 .....</b>	<b>31</b>
<b>2.5. BIODIESEL .....</b>	<b>32</b>
2.5.1. Transesterificação.....	33
<b>2.6. ESTADO DA ARTE .....</b>	<b>34</b>
<b>3.1 MATERIAIS .....</b>	<b>40</b>
3.1.1. Materiais .....	40

<b>3.2. MÉTODOS.....</b>	<b>41</b>
3.2.1. Síntese do SBA-15 .....	41
3.2.2. Síntese da Hidrotalcita (Mg/Al) .....	42
3.2.3. Síntese da Hidrotalcita (Mg/Al) usando amônia (NH <sub>3</sub> ) no preparo .....	43
3.2.4. Síntese da Hidrotalcita (Mg/Al) suportada em SBA-15 .....	44
3.2.1 Produção de biodiesel.....	44
<b>3.3. CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES .....</b>	<b>46</b>
3.3.1. Difração de raio X .....	46
3.3.2. Espectroscopia de absorção no infravermelho (FTIR).....	49
3.3.3. Dessorção a Temperatura Programada (TPD-CO <sub>2</sub> ) .....	50
3.3.4. Fisissorção de Nitrogênio (N <sub>2</sub> ).....	51
3.3.5. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) .....	55
<b>RESULTADOS E DISCURSÕES.....</b>	<b>56</b>
<b>4.1. DIFRATOMETRIA DE RAIOS X.....</b>	<b>56</b>
4.1.1. Amostras de hidrotalcita Mg/Al.....	56
4.1.2. Amostras de hidrotalcita Mg/Al sintetizados em meio amoniacal.....	59
4.1.3. Amostra de SBA-15 .....	61
4.1.4. Amostras de hidrotalcita Mg/Al suportadas em SBA-15.....	62
<b>4.2 FISISSORÇÃO DE NITROGÊNIO .....</b>	<b>65</b>
4.2.1. Amostras de hidrotalcita Mg/Al.....	65
4.2.2. Amostras de hidrotalcita Mg/Al sintetizadas em meio amoniacal.....	67
4.2.3. Amostra de SBA-15 .....	68

4.2.4. Amostras de hidrotalcita Mg/Al com suporte de SBA-15 .....	70
4.3. ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NO INFRAVERMELHO (FTIR) .....	72
4.3.1. Amostras de hidrotalcita Mg/Al .....	72
4.3.2. Amostras de hidrotalcita Mg/Al preparada em meio amoniacal .....	73
4.3.3. Amostra de SBA-15 .....	74
4.3.4. Amostras de hidrotalcita Mg/Al suportadas em SBA-15 .....	75
4.4 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) .....	76
4.4.1. Amostras de hidrotalcita Mg/Al .....	76
4.4.2. Amostras de hidrotalcita Mg/Al sintetizadas em meio amoniacal .....	77
4.4.3. Amostra de SBA-15 .....	78
4.4.4. Amostras de hidrotalcita Mg/Al suportadas em SBA-15 .....	80
4.5 QUIMISSORÇÃO ATRAVÉS DE TPD-CO <sub>2</sub> .....	82
4.5.1. Amostras de hidrotalcita Mg/Al .....	82
4.5.2. Amostras de hidrotalcita Mg/Al sintetizadas em meio amoniacal .....	83
4.6 AVALIAÇÃO CATALÍTICA .....	86
<b>5. CONCLUSÕES .....</b>	<b>87</b>
<b>6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....</b>	<b>88</b>
<b>7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>89</b>
<b>ANEXO A .....</b>	<b>99</b>
<b>ANEXO B .....</b>	<b>100</b>

## CAPÍTULO 1

**Resumo:** Este capítulo apresenta uma breve contextualização do tema abordado nesta pesquisa, assim como os objetivos gerais e específicos a serem alcançados com o desenvolvimento deste estudo. Também é apresentada a organização textual da dissertação.

### 1. INTRODUÇÃO

A crescente demanda por fontes de energia renovável tem impulsionado a busca por soluções sustentáveis para substituir os combustíveis fósseis, sendo o biodiesel uma alternativa de destaque. Este biocombustível, composto por ésteres metílicos ou etílicos de ácidos graxos, é produzido a partir de óleos vegetais ou gorduras animais e se destaca por sua biodegradabilidade, baixa toxicidade e redução significativa nas emissões de gases de efeito estufa, como o CO<sub>2</sub>, contribuindo para a mitigação das mudanças climáticas (LÓPEZ *et al.*, 2022). No Brasil, a relevância do biodiesel é evidente: a produção anual em 2023 já atingiu a marca de 6 milhões de metros cúbicos, conforme dados da ANP (Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis) (ANP, 2023), refletindo seu papel estratégico na matriz energética renovável.

Atualmente, o processo industrial predominante para a produção de biodiesel é a transesterificação de triglicerídeos com metanol ou etanol, catalisada por ácidos ou bases homogêneos, como hidróxido de sódio ou metóxido de sódio (VERMA *et al.*, 2021). Apesar da alta eficiência, esses métodos apresentam desafios relacionados à separação e ao tratamento dos resíduos catalíticos, elevando os custos e o impacto ambiental. Nesse contexto, catalisadores heterogêneos têm ganhado atenção devido à sua fácil recuperação, reutilização e menor geração de resíduos.

Entre os catalisadores heterogêneos básicos, materiais como hidrotalcitas destacam-se por suas propriedades estruturais e químicas únicas. As hidrotalcitas, compostos lamelares aniônicos formados por óxidos de metais, como Mg e Al, apresentam elevada estabilidade térmica, propriedades básicas ajustáveis e ampla aplicabilidade catalítica (KUMAR *et al.*, 2023). Essas características tornam-nas especialmente promissoras para reações de transesterificação. Além disso, a dispersão de hidrotalcitas em suportes mesoporosos, como a SBA-15, pode melhorar ainda mais a eficiência catalítica. A SBA-15, um material de sílica



mesoporosa com alta área superficial e estrutura ordenada, favorece a dispersão dos sítios ativos e o acesso das moléculas reagentes, potencializando o desempenho do catalisador (WANG *et al.*, 2023).

As propriedades catalíticas dos catalisadores heterogêneos estão relacionadas à sua composição química, estrutura e área específica, fatores que influenciam diretamente sua atividade, seletividade e estabilidade em reações químicas. Esses materiais apresentam vantagens significativas, como a facilidade de recuperação e reutilização, redução de custos e impactos ambientais. No caso de hidrotalcitas e materiais mesoporosos como o SBA-15, as propriedades texturais, como alta área específica e distribuição uniforme de poros, favorecem uma maior exposição dos sítios ativos, otimizando as interações com os reagentes (LEVCHENKO *et al.*, 2019). Estudos recentes destacam que a modificação desses materiais com metais, como magnésio e alumínio, melhora a basicidade e aumenta a eficiência catalítica, particularmente em soluções de transesterificação para produção de biodiesel (LI *et al.*, 2021). Assim, a combinação de hidrotalcitas com suportes estruturados, como o SBA-15, é uma abordagem promissora no desenvolvimento de eventos heterogêneos com desempenho superior em aplicações industriais.

Dessa forma, este trabalho teve como objetivo geral a síntese e caracterização de catalisadores derivados de hidrotalcitas Mg/Al e suportadas em SBA-15 visando explorar suas propriedades catalíticas na produção de biodiesel. O estudo não apenas visa a aplicação na produção de biodiesel, mas também amplia o conhecimento sobre materiais compósitos de hidrotalcitas suportados em materiais mesoporosos, criando uma base sólida para futuras aplicações e melhorias em processos industriais sustentáveis.

## **1.1 Objetivos**

O presente trabalho tem como objetivo o desenvolvimento de um material a base de um HDL suportada em SBA-15.

### **1.1.1 Objetivos Gerais**

- ✓ Síntese e caracterização de um catalisador heterogêneo à base de hidrotalcita suportado em SBA-15 para catalisar a produção de Biodiesel.

### **1.1.2 Objetivos Específicos**

- ✓ Sintetizar amostras de hidrotalcita puras e suporte de SBA-15;
- ✓ Produzir um novo material compósito de hidrotalcita à base de Mg/Al suportado de SBA-15;
- ✓ Caracterizar as amostras por meio de Difração de raio X (DRX), Adsorção de Nitrogênio (ASAP), Dessorção a Temperatura programada TDP-CO<sub>2</sub>, Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), Microscopia de varredura eletrônica (MEV);
- ✓ Avaliar cataliticamente as amostras produzidas na reação de transesterificação do óleo de soja na presença de metanol.

## **1.2 Organização da Dissertação**

Este trabalho está estruturado em sete capítulos e sua organização se dá da seguinte forma: O capítulo 1 apresenta a introdução e o objetivo geral e específicos do trabalho. Enquanto o capítulo 2 apresenta a revisão bibliográfica e o estado da arte acerca do tema. O capítulo 3 descreve os métodos utilizados no desenvolvimento dos materiais sintetizados e a produção do biodiesel. O capítulo 4 apresenta os resultados obtidos e as respectivas discussões. O capítulo 5 apresenta a conclusão do estudo, as sugestões para trabalhos futuros e referências bibliográficas estão apresentados nos capítulos 6 e 7.

## CAPÍTULO 2

**Resumo:** Este capítulo apresenta a revisão bibliográfica sobre conceitos básicos de catalisadores heterogêneos, materiais porosos, e biocombustíveis assim como suas propriedades e características. Também apresenta o estado da arte abordando os principais trabalhos de caráter experimental e quem utilizou.

### 2.1 CATALISADORES

O químico sueco Jons Jakob Berzelius em 1809 cunhou o termo “catálise” para descrever reações químicas nas quais o progresso é afetado por uma substância que não é consumida na reação e, portanto, aparentemente não está envolvida na reação. No século XIX alemão Wilhelm Ostwald propôs uma definição agora geralmente aceita: “Um catalisador é uma substância que acelera a taxa de uma reação química sem fazer parte dos seus produtos finais.” o catalisador atua formando compostos intermediários com as moléculas envolvidas na reação, oferecendo-lhes um caminho alternativo e mais rápido para os produtos finais (ERTL & FREUND, 1999).

Os catalisadores são usadas para favorecer que determinada reação ocorra ao serem colocados ao meio reacional. O catalisador promove a abertura de um novo canal paralelo, de menor energia de ativação, pelo qual dá o fluxo de reação. Um benefício do uso dos catalisadores é que, comumente poucas quantidades deles são eficientes para o favorecimento de uma reação (TAFAREL, 2018).

A catálise é uma área de grande relevância devido às amplas possibilidades de aplicação em processos catalíticos, como na geração de energia, no desenvolvimento de novos materiais, na despoluição de gases e águas para preservação ambiental e, em especial, nas indústrias petroquímicas (SCHMAL, 2011).

A escolha de um catalisador adequado para uma reação química específica é um processo que exige atenção a certas propriedades que exercem grande influência sobre sua eficiência e desempenho. Dentre as diversas características que podem ser avaliadas, três são consideradas essenciais para garantir a eficácia do catalisador seletividade, estabilidade e atividade (OLIVEIRA, 2014).

### 2.1.1. Catalisadores Homogêneos

Os catalisadores homogêneos são compostos na mesmas fases em reações químicas, ocorrendo na fase que os reagentes estão na forma líquida. Esse tipo de catalise é amplamente utilizado em processos industriais e laboratoriais devido à sua alta seletividade e capacidade de operar em condições mais brandas de temperatura e pressão. Um exemplo clássico é o uso de ácidos ou bases como descobertas em reações de esterificação e hidrólise. Além disso, complexos metálicos homogêneos, como os de paládio e platina, desempenham um papel fundamental nas reações de hidrogenação e oxidação seletiva (SHELDON, 2016). A natureza dessas descobertas permite um controle mais preciso sobre a reação química, o que é essencial em sínteses químicas complexas.

Muitos processos industriais essenciais utilizam catalisadores homogêneos devido à sua eficiência em promover diversas transformações químicas, o que lhes confere um status especial. Eles são amplamente empregados na produção de produtos farmacêuticos, agroquímicos, produtos químicos em grande escala e produtos químicos de alta pureza (CRAWLEY *et.al.*, 2012).

Catalisadores como hidróxido de sódio (NaOH) e hidróxido de potássio (KOH) são amplamente utilizados no processo de transesterificação, geralmente como catalisadores heterogêneos. No entanto, catalisadores homogêneos, como ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) ou bases solúveis completamente na fase líquida, também podem ser empregados dependendo do sistema reacional. No entanto, esses catalisadores apresentam várias desvantagens, incluindo a intolerância a ácidos graxos livres (FFAs) no óleo, a necessidade de grandes quantidades de água residual para a separação do catalisador, além da impossibilidade de reciclagem do catalisador (AMAL & USMAN, 2024).

No entanto, as reações homogêneas apresentam desafios graves, como dificuldades no processo de separação e recuperação do incidente após o acontecimento. Essa limitação pode aumentar os custos do processo e gerar resíduos, o que compromete a sustentabilidade ambiental de sua aplicação. Para mitigar esses problemas, as estratégias modernas têm focado no desenvolvimento de resultados homogêneos recicláveis, como os que utilizam ligantes solúveis em água para facilitar sua recuperação e reutilização (HORVÁTH & KALLO, 2018). Apesar dessas vantagens, a alta eficiência e especificidade dos negócios homogêneos continuam a torná-los indispensáveis em diversas áreas, como a indústria farmacêutica e a produção de materiais finos.

### 2.1.2. Catalisadores Heterogêneos

A sociedade moderna requer catalisadores inovadores para a síntese sustentável de combustíveis e produtos químicos. Na busca por melhores materiais catalisadores, é essencial identificar as características que regem a atividade e a seletividade de um determinado catalisador para um determinado processo, ou seja, o genoma catalítico.

A catálise heterogênea geralmente ocorre por meio da adsorção de moléculas reagentes na superfície catalítica. A área de superfície e as propriedades da superfície, como as entidades adsorvidas, as características ácidas/básicas e as vacâncias de oxigênio dos heterocatalisadores, influenciam fortemente a interação entre o reagente e os sítios ativos do catalisador. Portanto, em muitos casos, um catalisador sólido é disperso em um material de suporte para aumentar a área de superfície e proporcionar maior estabilidade (KUMAR *et.al.*, 2023).

Catalisadores heterogêneos ácidos ou básicos são utilizados em reações que requerem sítios ativos específicos para doação ou aceitação de prótons. Exemplos incluem a catálise ácida em craqueamento catalítico de petróleo e a catálise básica em transesterificação para produção de biodiesel (SHELDON, ARENDS & HANEFELD, 2007). Zeólitas e óxidos metálicos, como óxido de magnésio e alumina, são materiais frequentemente usados devido à sua elevada acidez ou basicidade (THOMAS & THOMAS, 2014).

Os catalisadores metálicos consistem em metais puros ou ligas metálicas que apresentam alta atividade catalítica. Eles são amplamente utilizados em processos como hidrogenação, desidrogenação e oxidação. Metais nobres, como platina, paládio e ródio, são frequentemente empregados devido à sua alta eficiência e seletividade (THOMAS & THOMAS, 2014). No entanto, seu custo elevado tem incentivado a busca por alternativas baseadas em metais de transição, como ferro, cobalto e níquel, que têm demonstrado boa atividade catalítica em várias aplicações (ZAERA, 2017).

Os fotocatalisadores são catalisadores heterogêneos ativados por luz, geralmente luz ultravioleta ou visível. Um exemplo clássico é o dióxido de titânio (TiO<sub>2</sub>), amplamente usados em processos de degradação de poluentes e conversão de CO<sub>2</sub> em combustíveis (SOMORJAI & LI, 2010). Esses materiais estão sendo integrados em sistemas avançados para explorar fontes de energia renovável, como energia solar.

Os catalisadores suportados consistem em metais ou compostos ativos dispersos sobre uma matriz de suporte, como sílica, alumina ou zeólitas. Essa configuração maximiza a área superficial disponível para a reação, aumentando a eficiência catalítica. Esses catalisadores são usados em processos como reforma de hidrocarbonetos e síntese de amônia (GATES, KATZER & SCHUIT, 1979). Além disso, o suporte pode influenciar a acidez, estabilidade térmica e resistência mecânica do catalisador, otimizando o desempenho global (SOMORJAI & LI, 2010).

Catalisadores nanoestruturados são uma classe emergente que explora a alta razão área superficial/volume de nanopartículas para melhorar a eficiência e a seletividade catalítica. Metais nobres, como ouro e prata em escala nanométrica, apresentam propriedades catalíticas distintas em comparação com suas formas macroscópicas. Esses materiais têm sido aplicados em reações ambientais, como a oxidação de monóxido de carbono e a redução de óxidos de nitrogênio (ZAERA, 2017).

Catalisadores heterogêneos seguem o fenômeno de adsorção, que aumenta a concentração do reagente na superfície e favorece a ativação. Assim, o catalisador heterogêneo primeiro adsorve o reagente para formar um intermediário adsorvido e finalmente dessorção do produto, assim na catálise heterogênea, o reagente adsorve sobre os sítios ativos formando um intermediário instável que se decompõe nos produtos (KUMAR *et.al.*, 2023).

### **2.1.3. Sistemas Catalíticos Heterogêneos Versáteis**

Os sistemas catalíticos heterogêneos versáteis têm ganhado destaque na pesquisa científica e na indústria devido à sua capacidade de promover reações químicas de forma eficiente, seletiva e ambientalmente sustentável. Esses sistemas são formados por catalisadores sólidos que atuam em reações onde os reagentes estão em fase diferente, geralmente líquida ou gasosa. Sua versatilidade está relacionada à ampla gama de reações químicas que podem catalisar, desde processos petroquímicos até aplicações na produção de biocombustíveis e materiais avançados (THOMAS & THOMAS, 2014). Além disso, a estabilidade mecânica e térmica dos catalisadores heterogêneos os torna ideais para operações industriais contínuas (SOMORJAI & LI, 2010).

Uma característica marcante dos sistemas catalíticos heterogêneos é a possibilidade de modificação estrutural e química dos catalisadores para atender a demandas específicas. Por exemplo, metais nobres como a platina e o paládio, suportados em materiais como sílica ou zeólitas, são amplamente utilizados em reações de hidrogenação e oxidação. Outras alternativas incluem catalisadores à base de metais de transição, que oferecem menor custo e maior disponibilidade, sendo altamente atrativos para processos sustentáveis (GATES, KATZER & SCHUIT, 1979). A engenharia de suportes e a dopagem com elementos específicos permitem ajustar propriedades como acidez, área superficial e dispersão dos sítios ativos (ZAERA, 2017).

A aplicação de nanocatalisadores na fabricação de biodiesel tem atraído interesse específico devido ao seu tamanho diminuto e à sua capacidade de dispersão energética, o que resulta em um desempenho catalítico superior. Essas partículas microscópicas possuem elevada atividade catalítica, grandes áreas superficiais e robustas, podendo auxiliar na superação de dificuldades relacionadas a catálise heterogêneas, como resistência ao tempo, baixa eficiência, rápida desativação e limitações na transferência de massa (HASANNIA *et.al.*, 2024).

Do ponto de vista ambiental, os catalisadores heterogêneos são essenciais para promover processos de química verde. Eles minimizam o uso de reagentes e solventes perigosos, além de reduzir a formação de subprodutos indesejáveis. Um exemplo notável é o uso de catalisadores heterogêneos na conversão de biomassa em biocombustíveis, onde sua seletividade desempenha papel crucial na obtenção de produtos de alto valor agregado, como o bioetanol ou biocombustíveis avançados (SHELDON, ARENDS & HANEFELD, 2007). A possibilidade de regeneração e reuso desses catalisadores também contribui significativamente para a redução de resíduos industriais (THOMAS & THOMAS, 2014).

Desafios ainda persistem no desenvolvimento de sistemas catalíticos heterogêneos mais eficientes. A desativação do catalisador devido ao envenenamento por impurezas ou sinterização, por exemplo, é um problema comum em operações prolongadas (FREUND *et al.*, 2011). Estudos recentes têm explorado a nanoestruturação de catalisadores, como o uso de nanopartículas e materiais híbridos, para melhorar a resistência e a reatividade (ZAERA, 2017). Além disso, o emprego de técnicas avançadas de caracterização, como microscopia eletrônica e espectroscopia de raios X, tem permitido um entendimento mais profundo das interações químicas no nível atômico (SOMORJAI & LI, 2010).

A integração de sistemas catalíticos heterogêneos com tecnologias emergentes, como os reatores de fluxo contínuo e a utilização de fontes de energia renovável, promete ampliar ainda mais seu campo de aplicação. Por exemplo, a combinação de fotocatalise com catalisadores heterogêneos tem mostrado resultados promissores na degradação de poluentes e no aproveitamento de CO<sub>2</sub> para a síntese de combustíveis (FREUND *et al.*, 2011). Essa sinergia entre avanços catalíticos e inovações tecnológicas reflete a busca por soluções eficientes e sustentáveis para problemas globais (SHELDON, ARENDS & HANEFELD, 2007).

Os sistemas catalíticos heterogêneos representam um campo dinâmico e interdisciplinar, essencial para o avanço da ciência e tecnologia modernas. Eles não apenas contribuem para o progresso da indústria química, mas também desempenham um papel central na transição para uma economia de baixo carbono. Investimentos em pesquisa e desenvolvimento, aliados à colaboração entre academia e indústria, são fundamentais para expandir o potencial desses sistemas e enfrentar os desafios tecnológicos e ambientais do século XXI (THOMAS & THOMAS, 2014).

#### **2.1.4. Materiais Mesoporosos**

O conceito de “material mesoporoso” é relevante para materiais que possuem poros com diâmetro na faixa de 2–50 nm, conforme definido pela União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC) (ZHAO, 2019).

Antes da década de 1990, materiais mesoporosos já eram reconhecidos em sistemas naturais e sintéticos. Óxidos metálicos como sílicas amorfas, aluminas e outros materiais inorgânicos exibiam propriedades mesoporosas devido a métodos de preparação envolvendo precipitação controlada e calcinação. Esses materiais eram amplamente utilizados em aplicações como adsorventes e catalisadores devido à sua elevada área superficial e propriedades texturais (ROUQUEROL *et al.*, 1982).

Nos anos 1960 e 1970, o interesse pelos materiais mesoporosos aumentou com o avanço das técnicas de caracterização, como adsorção de nitrogênio e microscopia eletrônica, que permitiram uma análise mais detalhada de suas estruturas. Alguns exemplos incluem a utilização de sílicas amorfas para suporte catalítico em processos petroquímicos (BECK *et al.*, 1992).



Materiais mesoporosos, como os MCM-41 e SBA-15, sintetizados nas últimas décadas, têm despertado atenção no campo da ciência dos materiais. Esses materiais apresentam uma estrutura bem organizada de poros de tamanhos específicos, o que os torna ideais para aplicações em catálise heterogênea e em sistemas de liberação controlada de medicamentos (KRESGE *et al.*, 1992; ZHAO *et al.*, 1998).

Além das aplicações industriais, os materiais porosos também são utilizados em tecnologias ambientais. Eles desempenham um papel crucial nos processos de adsorção para a remoção de impurezas e na captura de gases, como dióxido de carbono, contribuindo para o desenvolvimento de tecnologias sustentáveis (tabela 1) (LI *et al.*, 2009).

**Tabela 1:** Os principais tipos de materiais porosos, incluindo suas características, aplicações e referências bibliográficas relevantes.

<b>Material poroso</b>	<b>Estrutura dos Poros</b>	<b>Tamanho dos Poros</b>	<b>Principais Aplicações</b>	<b>Referência Bibliográfica</b>
Zeólitas	Estrutura cristalina, microporosa	Menor que 2 nm	Catálise em refino de petróleo, adsorção de gases e líquidos	Li <i>et. al.</i> , 2009.
Carvão Ativado	Rede de microporos e mesoporos	Menor que 2 nm a 50 nm	Filtração, purificação de água e ar, adsorção de compostos orgânicos	Li <i>et. al.</i> , 2009.
Sílica MCM-41	Estrutura hexagonal, mesoporosa	2 a 10 nm	Catálise heterogênea, suporte para sistemas de liberação de medicamentos	Kresge <i>et. al.</i> , 1992.
Sílica SBA-15	Estrutura mesoporosa bem ordenada	2 a 30 nm	Catálise, armazenamento de medicamentos, adsorção de metais pesados	Zhao <i>et. al.</i> , 1998.
Aerogéis de Sílica	Estrutura de rede tridimensional leve e porosa	Principalmente menor que 50 nm	Isolamento térmico, absorção de óleo, catálise	Pierre & Pajonk, 2002.

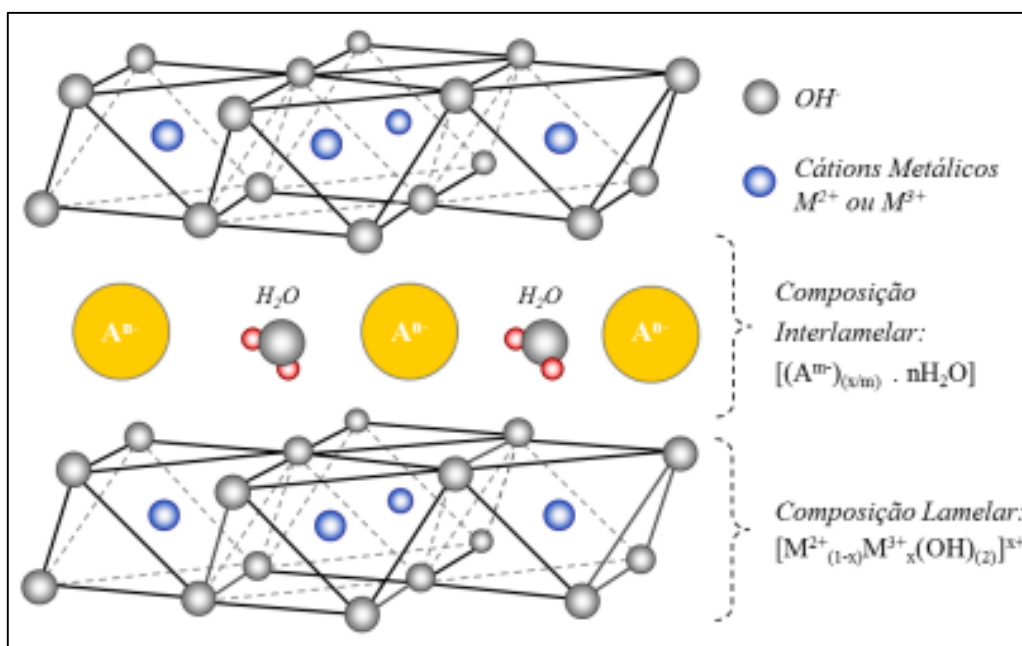
**Fonte:** Autora, 2024.

Materiais como as sílicas gel e xerogéis, amplamente desenvolvidos ao longo do século XX, apresentavam mesoporosidade natural. Além disso, técnicas de síntese usando surfactantes como moldes, que posteriormente foram removidos para criar estruturas mesoporosas, já eram exploradas antes da descoberta formal das M41S (ROUQUEROL *et al.*, 1982). A diferença essencial residia na ausência de ordenamento cristalino dos poros.

## 2.2. HDLs (HIDRÓXIDO DUPLOS LAMELARES)

Hidróxidos duplos lamelares (HDLs), também conhecidos como compostos semelhantes à hidrotalcita, são compostos lamelares iônicos que consistem em folhas de hidróxido carregadas positivamente com suas intercamadas preenchidas com ânions e moléculas de água. Sua estrutura está relacionada à do mineral natural brucita,  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ . O grupo mais comum de HDLs pode ser representado pela fórmula geral  $[\text{M}^{2+}_{1-x}\text{M}^{3+}_x(\text{OH})_2]^{+x}[\text{A}^{n-}_{x/n} \cdot m\text{H}_2\text{O}]$ , onde  $\text{M}^{2+}$  e  $\text{M}^{3+}$  são cátions metálicos di e trivalentes que ocupam posições octaédricas dentro das camadas hospedeiras de folhas de hidróxido, e  $\text{A}^{n-}$  é um ânion intercamada que compensa a carga nas camadas. A carga positiva nas camadas hospedeiras surge da substituição isomórfica de uma fração dos cátions divalentes por cátions trivalentes. A combinação de Mg e Al tem sido estudada com mais frequência, com uma variedade de proporções Mg/Al e ânions intercamadas (FECHETE, *et.al.*, 2012).

Nos HDLs cada camada consiste em cátions metálicos coordenados a íons hidroxila ( $\text{OH}^-$ ), formando uma estrutura lamelar organizada em camadas paralelas. Essas camadas, que apresentam carga positiva, são neutralizadas pelas espécies interlamelares — ânions e moléculas de água — por meio de interações eletrostáticas. Esse arranjo lamelar, aliado à disposição espacial das espécies interlamelares, permite uma alta flexibilidade na intercalação de diferentes ânions entre as camadas (figura1) (SALOMÃO, 2012).



**Figura 1:** Estrutura de HDLs (Hidrotalcita).

Fonte: adaptado de Salomão, 2012.

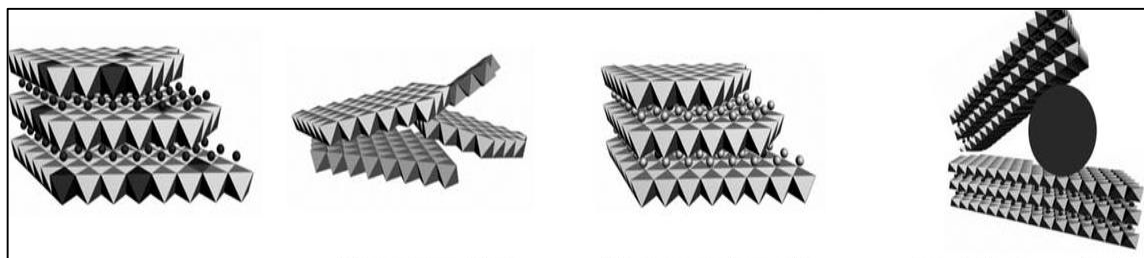
A estrutura lamelar dos HDLs permite uma área específica e uma capacidade de troca iônica elevadas, favorecendo suas aplicações como adsorventes e práticas. Por exemplo, em processos de neutralização de ácidos e absorção de contaminantes, a estrutura dos HDLs é benéfica devido à sua capacidade de reter e trocar íons sem perder a integridade da estrutura. Além disso, o "efeito memória" dos HDLs, que permite a reconstituição da estrutura original após a calcinação e posterior hidratação, é um recurso único que amplia suas aplicações, principalmente na catálise e purificação de água (NEWMAN & JONES, 1998).

### 2.2.1. Hidrotalcita

A hidrotalcita é um composto mineral que pertence ao grupo dos hidróxidos duplos lamelares (HDLs). Sua estrutura é composta por camadas de formadas por cátions metálicos, ligados a átomos de oxigênio (comum magnésio e alumínio) intercaladas com íons e moléculas de água. Este composto apresenta propriedades únicas, como alta capacidade de troca iônica e estabilidade térmica, o que o torna útil em diversas aplicações industriais e médicas (RODRIGUES, *et. al.*, 2018).

A estrutura da hidrotalcita é semelhante à da brucita ( $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ), onde cátions divalentes ( $\text{Mg}^{2+}$ ) são parcialmente substituídas por cátions trivalentes ( $\text{Al}^{3+}$ ), resultando em camadas superpositivas. Para manter a neutralidade elétrica, ânions, como carbonato ( $\text{CO}_3^{2-}$ ), e moléculas de água são intercalados entre essas camadas. Essa configuração permite a intercalação e troca de diversos ânions, conferindo ao material uma alta função em processos de adsorção e catálise (CREPALDI, 1998).

O efeito memória (figura 2) é um processo reversível em que uma estrutura de óxidos resultante da calcinação da hidrotalcita consegue reabsorver ânions e moléculas de água, restaurando sua estrutura lamelar. Durante a calcinação, as ligações entre as cátions metálicas e os ânions interlamelares são rompidas, mas os óxidos formados mantêm uma disposição espacial que permite a recristalização em camadas quando reidratados. Esse processo ocorre preferencialmente com ânions de menor tamanho, como carbonato ( $\text{CO}_3^{2-}$ ), devido à facilidade de difusão entre as camadas (DEBECKER *et. al.*, 2009).



**Figura 2:** Efeito memória da hidrotalcita. Esquerda para a direita são Composição, Ativação, Troca aniônica, Suporte para nanopartículas de metal sequencialmente.

**Fonte:** adaptado de Mantanilla Ramírez, 2010.

O efeito memória permite o uso da hidrotalcita como material reciclável. Por exemplo, na transesterificação para produção de biodiesel, os óxidos mistos da hidrotalcita ativados pelo efeito memória apresentam alta atividade catalítica e podem ser regenerados após o uso (GUO *et al.*, 2013)

A hidrotalcita tem sido amplamente estudada como encontrada, em relatos de transesterificação para a produção de biodiesel. Modificações na estrutura da hidrotalcita, como a dopagem com nanotubos de carbono, demonstraram melhorias nas propriedades estruturais e na estabilidade térmica do material, resultando em rendimentos significativos na produção de biodiesel (BRASIL, *et. al.*, 2014).

### 2.3. SBA-15

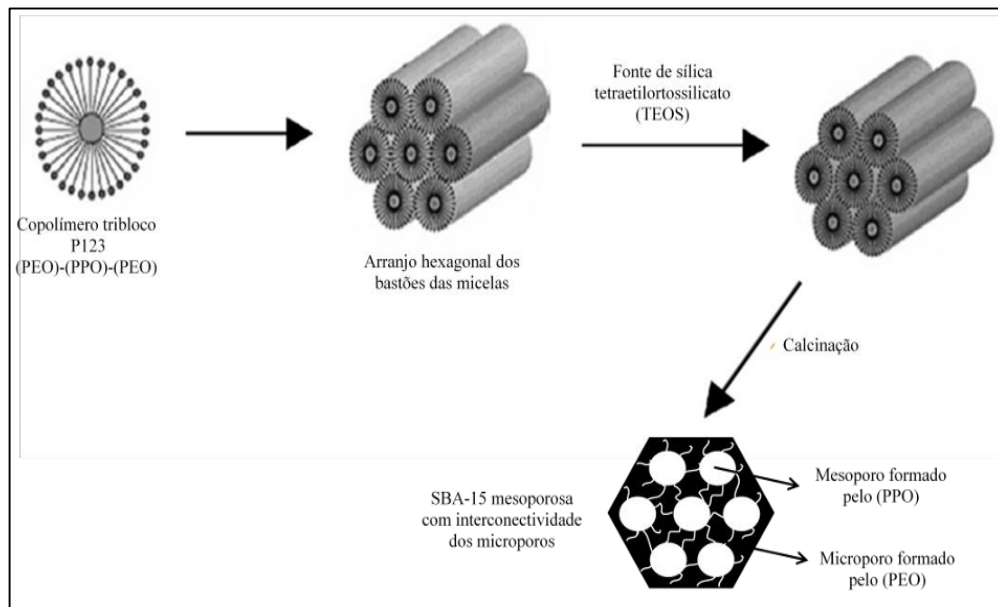
Existem uma família de materiais mesoporosos à base de sílica, denominado SBA-X (Santa Barbara Amorphous, em referência a universidade de Santa Barbara, onde os materiais foram descobertos) onde X se refere à estrutura específica do poro e ao surfactante usado em sua preparação. O membro mais estudado desta família é a SBA-15 (EL-DESOKY *et. al.*, 2019).

Em 1998, Zhao e colaboradores sintetizaram com sucesso a sílica mesoporosa SBA-15 (Santa Barbara Amorphous) sob condições ácidas usando um surfactante não iônico (Pluronic 123, P123) como direcionador de estrutura e ortossilicato de tetraetila (TEOS) como fonte de sílica. SBA-15 atraiu grande atenção no campo da catálise devido às suas altas áreas específicas (600–1000 m<sup>2</sup>/g), arranjos hexagonais de canais tubulares uniformes com diâmetros de poros ajustáveis (5–30 nm) e alta estabilidade térmica devido a maior espessura da parede de poros (3–6 nm) (BUKHARI *et. al.*, 2017).

A síntese da sba-15 consiste em 4 etapas (figura 3) que estão distribuídas em:

1. Síntese de nanocompósito de polímero orgânico de sílica usando fonte de sílica e copolímeros tribloco anfifílicos como agente direcionador de estrutura
2. Envelhecimento do compósito em temperatura elevada;
3. Filtração do sólido obtido;
4. Remoção do copolímero por extração e/ou calcinação.

A SBA-15 é composta por uma estrutura mesoporosa ordenada com poros em forma de cilindro, conectada por canais menores que aumentam a acessibilidade da superfície interna. Essa estrutura fornece uma grande área superficial e um volume de poros elevados, o que torna o SBA-15 ideal para aplicações que necessitam de alta capacidade de adsorção ou transporte controlado de moléculas (YAN *et al.*, 2010). A presença de grupos silanol na superfície também facilita a modificação do material para funções específicas, como a incorporação de metais para catálise heterogênea (YANG *et al.*, 2009).



**Figura 3:** Mecanismo de formação da estrutura da peneira molecular mesoporosa SBA-15.

**Fonte:** adaptado de Meynen, 2010.

A sílica mesoporosa (SBA-15) tem sido aplicada como nanomateriais avançados em processos de separação e catálise, um molde rígido para nanofundição de nanopartículas de óxido e um molde para fazer réplicas mesoporosas (NGUYEN *et.al.*, 2008).

A SBA-15 é um suporte versátil para descobertas, permitindo a dispersão de metais como platina e paládio em sua superfície para reações catalíticas. Sua alta estabilidade térmica

e química o torna adequada para respostas em condições extremas (TAGUCHI & SCHUTH, 2005).

### 2.3.1. Pluronic 123

Dentre as mais variadas classes de copolímeros tribloco, destaca-se o Pluronic®. Em geral, eles são caracterizados pela presença de duas extremidades hidrofílicas de poli(óxido de etileno) (PEO) e um bloco central de poli(óxido de propileno) (PPO), em diferentes proporções contribuindo para seu processo de autoassociação macromolecular por meio da estruturação/definição de nanodomínios com interfaces hidrofílicas e hidrofóbicas distintas, por sua vez, dependentes da temperatura e concentração da macromolécula (tabela 2) (SAKAI & ALEXANDRIDIS, 2005).

**Tabela 2:** Tabela detalhada com as propriedades do surfactante P123.

P123	Peso Molecular	PEO, wt %	PPO Bloco peso molar	PEO Bloco peso molar	cmc, <sup>a</sup> mM (25 °C)	Formula nominal
	5750	30	4025	1725	0.052	EO <sub>13</sub> PO <sub>69</sub> EO <sub>19</sub>

**Fonte:** Autora.

### 2.3.2. TEOS

O uma das possibilidades de fonte sílica é o Ortossilicato de tetraetila (TEOS) é um composto organossilício amplamente utilizado como precursor em propriedades de materiais à base de sílica, incluindo vidros, cerâmicas e revestimentos. Sua fórmula molecular, Si(OC<sub>2</sub>E<sub>5</sub>)<sub>4</sub>, reflete sua estrutura química, composta por um átomo de silício ligado a quatro grupos etóxi. O TEOS é particularmente importante no processo sol-gel, onde é hidrolisado e condensado para formar estruturas de sílica amorfa em condições brandas de temperatura (BRINKER & SCHERER, 2013). Além disso, é desenvolvido em aplicações avançadas, como a fabricação de materiais porosas, materiais híbridos orgânicos-inorgânicos e protetores em microeletrônicos. Suas superfícies externas derivam de sua reatividade com água e álcool, permitindo a formação de redes tridimensionais de sílica controladas pela variação do pH, temperatura e razão molar entre água e TEOS no sistema reacional. Esse comportamento o torna um dos silanos mais utilizados em propriedades químicas e no desenvolvimento de materiais funcionais. Estudos

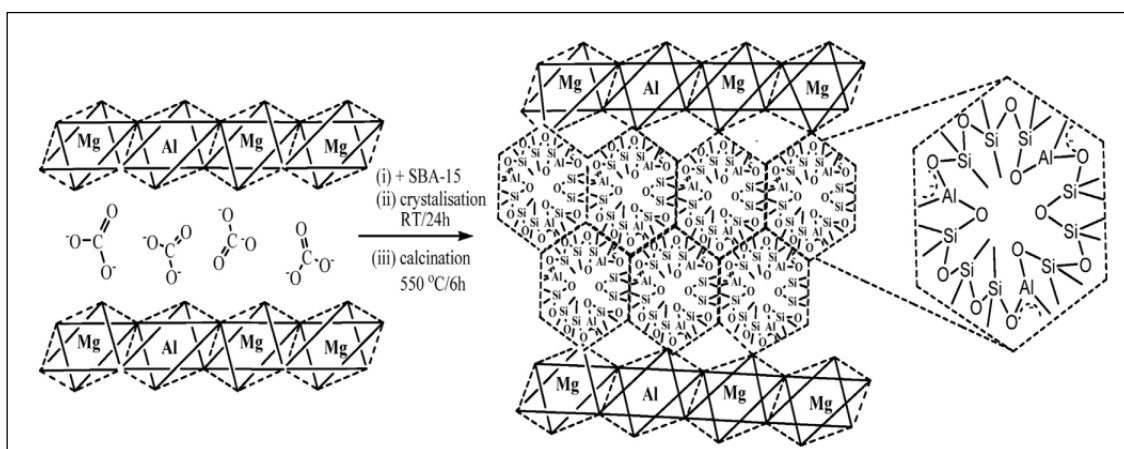
recentes exploraram seu uso em sistemas de liberação controlada de fármacos e na modificação de superfícies hidrofóbicas (SAKKA, 2013).

TEOS é geralmente solubilizado em água, etanol ou metanol. A sua condensação formando estruturas polimérica é conduzida e estabilizada por ácido clorídrico, acético ou fosfórico. Após a hidrólise, o TEOS pode polimerizar e formar um material híbrido ao interagir com elementos orgânicos por meio de ligações físicas ou químicas (BRAMANTI *et al.*, 2022).

É empregado em uma ampla gama de aplicações, incluindo revestimentos, adesivos, selantes, resinas, borrachas e conservantes. Além disso, o TEOS pode ser condensado em uma condição subaquática para formar uma camada de membrana para envolver nanomateriais. Este processo não apenas melhora a dispersão de nanomateriais em compósitos, mas também permite o encapsulamento de inibidores (CAO *et al.*, 2019).

## 2.4. MATERIAIS COMPOSITOS Mg-Al HDL/SBA-15

Os hidróxidos duplos lamelares (HDLs), também conhecidos como compostos do tipo hidrotalcita, possuem estruturas cristalinas compostas de camadas metálicas mistas (Mg e Al neste caso) intercaladas por ânions (como carbonatos). Estes materiais são atrativos devido às suas propriedades como base e capacidade de troca iônica. Em contrapartida, a SBA-15 caracteriza-se como uma sílica mesoporosa ordenada, amplamente descrita na literatura por sua elevada área superficial e por uma estrutura regular de mesoporos. A associação entre a SBA-15 e a hidrotalcita resulta em um sistema que exhibe propriedades sinérgicas notáveis (Figura 4) (PÉREZ-VERDEJO, 2014).



**Figura 4:** Representação de SBA-15 intercalado de Mg/Al-HT.

Fonte: Adaptada de Baskaran, 2014.

A síntese de compostos envolvendo HDLs de Mg-Al e SBA-15 pode ser realizada por métodos como co-precipitação, onde as cátions de magnésio e alumínio são precipitadas na presença de sílica mesoporosa, resultando em materiais com propriedades estruturais e texturais específicas (LINS, 2018).

Os compostos Mg-Al HDL/SBA-15 apresentam propriedades que os tornam adequados para aplicações em catálise heterogênea e adsorção. A presença de sites ácidos e básicos, combinada com a alta área superficial e porosidade do SBA-15, contribui para a eficiência desses materiais em processos catalíticos e de remoção de poluentes orgânicos (GAJARDO, 2023).

## **2.5. BIODIESEL**

De acordo com a Agência nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, (ANP,2023) os biocombustíveis são substâncias derivadas de biomassa renovável, tais como o biodiesel e o etanol. Um biocombustível pode substituir parcial ou integralmente, compostos de origem fóssil em motores ou em outros tipos de geração de energia. Por serem biodegradáveis, e praticamente livres de enxofre e compostos aromáticos, não causam impactos elevados ao meio ambiente. A disponibilidade territorial e condições climáticas favoráveis propiciam o cultivo das matérias-primas necessárias à produção dos biocombustíveis, o que tem incentivado investimentos em políticas públicas no âmbito social para o aproveitamento das potencialidades regionais, com geração de renda e empregos e um desenvolvimento sustentável. Os dois principais biocombustíveis líquidos usados no Brasil são o etanol e o biodiesel.

Em 2023, a produção global de biodiesel atingiu aproximadamente 50 bilhões de litros. O Brasil, destacando-se como um dos principais produtores mundiais, contribuiu com cerca de 7,3 bilhões de litros nesse total. Esse aumento na produção brasileira está diretamente relacionado à elevação da mistura de biodiesel no diesel fóssil, que passou de 10% (B10) para 12% (B12) em 2023 (ANP, 2023).

Diversas vantagens na produção de biodiesel que o destacam como uma alternativa sustentável aos combustíveis fósseis. Uma das principais é a redução significativa das emissões de gases de efeito estufa, como o dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), uma vez que o carbono liberado durante sua combustão é compensado pelo carbono absorvido pelas plantas utilizadas como matéria-prima. Estudos indicam que o uso de biodiesel pode diminuir as emissões de CO<sub>2</sub> em até 78% em comparação ao diesel convencional (ATABANI *et.al*, 2012).



O biodiesel está sendo produzido globalmente devido às suas numerosas vantagens, como maior lubrificação, não toxicidade, biodegradabilidade, baixa poluição, neutralidade de carbono e respeito ao meio ambiente. Além disso, o biodiesel é um combustível de combustão eficiente, possuindo uma maior concentração de oxigênio e um ponto de fulgor elevado (AMAL & USMAN, 2024).

### **2.5.1. Transesterificação**

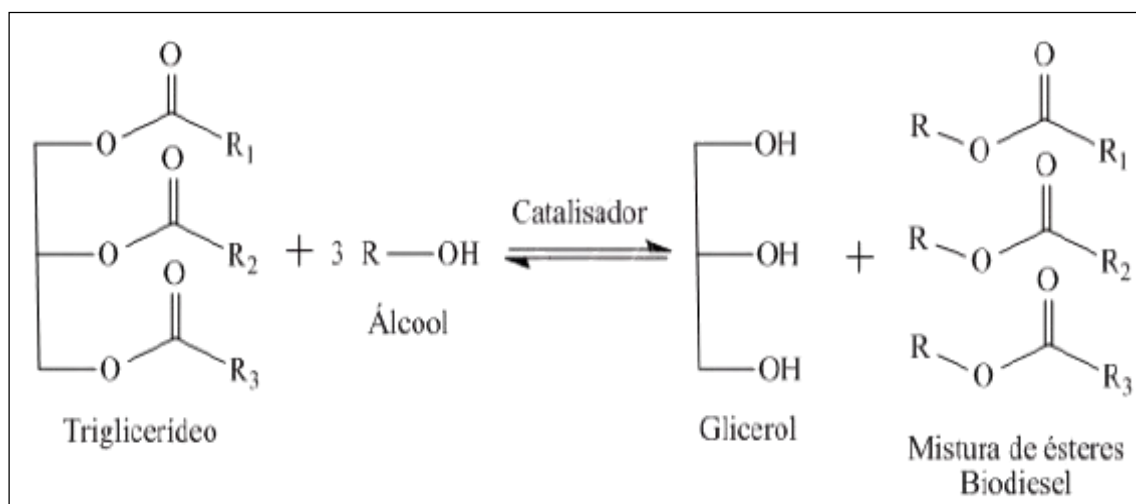
A reação de transesterificação é o principal processo envolvido na produção de biodiesel, onde triglicerídeos de óleos vegetais ou gorduras animais reagem com álcool na presença de um catalisador para produzir ésteres alquílicos de ácidos graxos, como podemos observar no abaixo, os principais componentes do biodiesel, e glicerol (figura 5) (GAURAV *et.al.*, 2013).

Catalisadores químicos tradicionais como álcalis, ácidos ou catalisadores metálicos, como hidróxido de sódio, metóxido de sódio e hidróxido de potássio (KOH), são amplamente utilizados na produção de biodiesel. Ao mesmo tempo, óxido de cálcio, óxido de magnésio/KOH e zeólitas servem como catalisadores heterogêneos eficientes para a reação de transesterificação (THANGARAJ *et.al.*, 2018).

Transesterificação é o deslocamento de álcool de um éster por outro álcool em um processo que tem sido amplamente utilizado para reduzir a viscosidade de triglicerídeos. Triglicerídeos são prontamente transesterificados em ésteres metílicos de ácidos graxos (FAME) na presença de catalisador alcalino à pressão atmosférica e a uma temperatura de aproximadamente 60–70 °C na presença de um excesso de metanol. A transesterificação funciona bem quando o óleo inicial é de alta qualidade com baixo valor ácido. No entanto, WCO (Óleo de cozinha residual) são, devido à degradação que acompanha o uso repetido, muitas vezes óleos de baixa qualidade quando usados como matérias-primas para preparação de biodiesel. A maioria dos WCO disponíveis contém água e ácidos graxos livres (FFAs). A água hidrolisa os triglicerídeos em novos ácidos graxos e diglicerídeos. Isso leva à formação de emulsões estáveis e saponificação. Além disso, os sabões se dissolvem na fase de glicerol durante o estágio de separação devido à sua polaridade (LING *et.al.*, 2024).

Embora existam vários métodos sintéticos, os biodieseis são mais comumente obtidos por meio de transesterificação. Nesse processo, gorduras e óleos derivados de plantas e animais

reagem com álcoois de cadeia curta para produzir ésteres alquílicos. A transesterificação é preferida porque, ao contrário de outros métodos convencionais de síntese de biodiesel (como pirólise, diluição/mistura e microemulsificação), ela ocorre em temperaturas e pressões relativamente baixas, resultando em biocombustíveis puros que se assemelham quimicamente ao petrodiesel (TRACEY *et.al.*, 2024).



**Figura 5:** Reação de transesterificação de óleo de soja.

**Fonte:** Adaptado de Meneghetti *et al.*, 2013.

Embora a transesterificação possa ocorrer espontaneamente sob calor e/ou pressão, o processo é lento. Para acelerar a reação, frequentemente são utilizados catalisadores. Ao longo dos anos, diversos catalisadores têm sido empregados com sucesso na transesterificação, como lipases, catalisadores homogêneos e heterogêneos (LEUNG, *et.al.*, 2010).

## 2.6. ESTADO DA ARTE

Zhao *et al.* (1998) sintetizaram sílica mesoporosa ordenada (SBA-15) utilizando copolímeros do tipo tribloco para produzir uma estrutura hexagonal com poros de 50 a 300 Å. O objetivo foi aproveitar as propriedades de organização estrutural dos copolímeros para criar materiais com alta estabilidade térmica e hidrotérmica, esse estudo foi um dos primeiros a abordar a temática da síntese de nanoestruturas de SBA-15. A técnica apresentada permitiu a formação do material com grandes tamanhos de poros e espessura de parede ajustável, oferecendo maior durabilidade em comparação a materiais similares como o MCM-41

(estrutura de sílica mesoporosa com geometria do tipo hexagonal e com poros cilíndricos). Os resultados indicaram que o SBA-15 com copolímeros alcançaram uma área superficial de até 910 m<sup>2</sup>/g, com um volume de poros de 2,2 cm<sup>3</sup>/g, mantendo sua estrutura ordenada mesmo após tratamento em água fervente por 24 horas. A capacidade de ajustar o tamanho dos poros de forma contínua e a estabilidade térmica sugerem que este material é promissor para aplicações em processos catalíticos que requerem grandes moléculas ou condições extremas. Esse estudo destacou a importância do controle das interações entre os blocos copolímeros e os silicatos para a formação de estruturas estáveis e com propriedades texturais (área superficial, volume e distribuição de poros) promissoras para inúmeras aplicações. O SBA-15 mostrou-se altamente eficiente, com grande potencial para aplicações industriais que exigem materiais porosos com características altamente ajustáveis e resistentes.

Iglesias *et al.* (2011), formaram um material chamado Zr/SBA-15 usando diclorido de zirconoceno como precursor de metal, com o objetivo de criar um catalisador ácido eficiente para a transesterificação de óleo de palma bruto com metanol. O foco principal foi incorporar altas cargas de zircônio no suporte SBA-15, mantendo a ordenação mesoscópica que é crucial para a alta atividade catalítica. Os resultados experimentais mostraram que o Zr/SBA-15 alcançou rendimentos superiores a 70% na produção de ésteres metílicos de ácidos graxos em um reator em batelada. As condições otimizadas incluíram uma temperatura de 200 °C, uma razão molar metanol/óleo de 30:1 e 10% de catalisador em peso. Essa combinação de fatores contribuiu para a eficácia do processo de transesterificação. Além disso, o Zr/SBA-15 apresentou notável estabilidade, mantendo sua atividade catalítica ao longo de até oito ciclos consecutivos de reação. O material pôde ser regenerado por calcinação a 550 °C, sem perda significativa de atividade, o que é uma característica importante para a viabilidade econômica de processos catalíticos. Os autores também investigaram a adição de outros metais, como titânio, molibdênio e tungstênio, que promovem uma leve melhoria nas propriedades ácidas do material. No entanto, essa modificação não resultou em um aumento significativo da atividade catalítica em comparação com o Zr/SBA-15 puro. Em suma, o estudo destaca o Zr/SBA-15 como um catalisador promissor para a produção de biodiesel a partir de óleo de palma bruto, combinando alta atividade catalítica, estabilidade em ciclos de reação e capacidade de regeneração. Esses atributos fazem do Zr/SBA-15 uma alternativa viável para a síntese de biodiesel em processos industriais.

Thitsartarn *et al.* (2015), desenvolveram um catalisador híbrido Ce/SBA-15 dopado com cálcio altamente ativo e durável para a produção de biodiesel. O objetivo foi melhorar a eficiência da transesterificação de óleo de palma com metanol, minimizando problemas como a lixiviação de componentes e a perda de atividade catalítica ao longo de múltiplos ciclos de reação. O catalisador foi sintetizado usando SBA-15 mesoporoso incorporado com cério e dopado com 30% em peso de CaO por meio de impregnação úmida. As propriedades texturais e estruturais do catalisador foram caracterizadas por técnicas como difração de raios X e microscopia eletrônica de transmissão, que confirmaram a boa dispersão de CaO na superfície do suporte. A análise experimental incluiu simulações em um reator batelada e validação com medições de rendimento. Os resultados mostraram que o catalisador Ca/CeSBA-5 apresentou desempenho superior em comparação com catalisadores CaO/CeO<sub>2</sub> e CaO/CeO<sub>2</sub>/SBA-15, oferecendo maior rendimento e maior resistência à lixiviação (<1 ppm após 7 ciclos). Além disso, o catalisador foi reutilizado por até 15 ciclos com uma queda insignificante na atividade catalítica. A comparação quantitativa demonstrou que o catalisador proposto apresenta melhores características em termos de durabilidade e eficiência para a produção sustentável de biodiesel por meio de reações de transesterificações.

Prabu *et al.* (2019) prepararam um catalisador nanocompósito de hidrotalcita-Mg/Al/Zn suportado em SBA-15 para a produção de biodiesel a partir da transesterificação de óleo de soja com metanol. O objetivo foi combinar as características de alta área superficial e porosidade controlável do SBA-15 com a basicidade do sistema Mg/Al/Zn, otimizando a eficiência e estabilidade do catalisador. A inclusão de zinco teve um papel importante na melhoria das propriedades texturais e na densidade dos sítios básicos do catalisador, o que levou a um aumento significativo na atividade catalítica. Os testes catalíticos indicaram que o catalisador suportado em SBA-15 alcançou um rendimento de biodiesel de aproximadamente 90% sob condições otimizadas, incluindo uma proporção de catalisador para óleo de 1,2 horas, temperatura de 225°C, razão molar metanol/óleo de 20:1 e pressão de 20 bar. O catalisador manteve sua estabilidade e atividade ao longo de mais de 200 horas de operação contínua, sem desativação significativa, o que demonstra sua robustez e potencial para aplicações industriais de longo prazo. O estudo ressaltou a importância do SBA-15 para proporcionar uma boa dispersão dos sítios ativos e facilitar o transporte de massa durante a reação, enquanto a presença de sítios ácidos e básicos, equilibradamente distribuídos, contribuiu para o excelente rendimento do catalisador. Esse nanocompósito Mg/Al/Zn/SBA-15 mostrou-se promissor para

a produção eficiente e sustentável de biodiesel, com alto desempenho catalítico e grande durabilidade.

Ji *et al.* (2019) produziram um compósito de hidrotalcita Cu/Al-SBA-15 por meio do método de precipitação-deposição, visando à captura de CO<sub>2</sub>. O objetivo foi combinar a estabilidade térmica da hidrotalcita com a porosidade do SBA-15, criando um material com maior capacidade de adsorção e regeneração a temperaturas moderadas. A hidrotalcita foi incorporada ao SBA-15 em diferentes proporções para maximizar a eficiência do material na captura de CO<sub>2</sub>. Os testes de adsorção realizados em um reator de leito fixo mostraram que a capacidade de adsorção de CO<sub>2</sub> aumentou com o incremento de hidrotalcita, atingindo seu máximo quando a carga foi de 40% em peso, com uma capacidade de 1,3 mmol·g<sup>-1</sup> a 70°C. A análise também indicou que a hidrotalcita dispersa dentro dos poros do SBA-15 permitiu sinergia entre os dois materiais, aumentando a eficiência na captura de CO<sub>2</sub>. O modelo de desativação utilizado para simular o processo de adsorção mostrou-se altamente correlacionado com os dados experimentais, confirmando a aplicabilidade do modelo. Os compósitos apresentaram boa regenerabilidade, mantendo sua capacidade de adsorção após 14 ciclos de adsorção e dessorção. A temperatura de dessorção necessária para regenerar o material foi reduzida para 150°C devido à sinergia entre SBA-15 e hidrotalcita, evidenciando a viabilidade do compósito para aplicações de captura de CO<sub>2</sub> em temperaturas moderadas.

Manikandan & Sangeetha (2021), desenvolveram nanocompósito de hidrotalcita /SBA-15 para a conversão de ácido levulínico em levulinato de etila, um aditivo para biocombustível. O ácido levulínico também chamado de ácido 4-oxopentanoico, que é um composto orgânico classificado como um ácido carboxílico no qual é derivado da decomposição de carboidratos, e está relacionado ao aproveitamento de biomassas vegetais para a produção de compostos químicos e biocombustíveis. O catalisador desenvolvido pelos autores foram sintetizados por meio de uma abordagem para a síntese mesoporosa *in situ* em uma única etapa de preparo, utilizando óxidos mistos de Mg-Al incorporados na estrutura mesoporosa da SBA-15. A caracterização dos catalisadores foi realizada por difração de raios X, microscopia eletrônica de varredura, espectroscopia de energia dispersiva, microscopia eletrônica de transmissão e análise de adsorção-dessorção de nitrogênio. A otimização das condições de reação resultou em uma seletividade máxima de 97,2% para o levulinato de etila e uma conversão de 74,4% de ácido levulínico, utilizando o catalisador, com uma razão molar ácido levulínico de 1:5, 0,3 g

de catalisador, temperatura de 110 °C e 5 horas de reação. O desempenho catalítico superior do foi atribuído à sinergia de sítios básicos de  $Mg^{2+}$  e  $Al^{3+}$  na estrutura da hidrotalcita. Além disso, o catalisador mostrou alta estabilidade, mantendo sua atividade após 5 ciclos de reutilização. Esses resultados indicam que o catalisador é promissor para a produção de aditivos para biocombustíveis, combinando alta seletividade e estabilidade, o que o torna uma alternativa viável para a conversão sustentável de biomassa.

Dahdah *et al.* (2021) apresentaram a síntese de um catalisador de hidrotalcita na presença de magnésio e alumínio, para uso na produção de biodiesel. O objetivo principal foi aprimorar as propriedades básicas do catalisador, aumentando sua eficiência na reação de transesterificação do óleo de girassol com metanol. A estrutura da hidrotalcita foi confirmada por difração de raios X e espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier, enquanto a estabilidade estrutural do material foi significativamente melhorada após a reidratação. Os testes mostraram que, após a calcinação a 450°C, seguida de reidratação, o catalisador exibiu sítios básicos mais fortes e em maior quantidade, aumentando sua atividade catalítica. O catalisador reidratado alcançou um rendimento de biodiesel de 56%, em contraste com as formas não calcinadas e calcinadas sem reidratação, que mostraram atividades muito baixas (menos de 1,5% de rendimento). As condições ótimas para a reação de transesterificação incluíram uma proporção catalisador/óleo de 10% em peso, uma razão molar metanol/óleo de 12:1 e uma temperatura de 60°C. A reidratação foi crucial para restaurar a estrutura original da hidrotalcita após a calcinação, aproveitando o "efeito memória" desse tipo de material. Contudo, quando a calcinação foi realizada a temperaturas superiores a 500°C, o catalisador perdeu sua capacidade de reidratação, resultando em uma queda de desempenho. Este estudo sugere que as hidrotalcitas de Mg–Al reidratadas são promissoras para a produção de biodiesel, devido à sua estabilidade, forte basicidade e capacidade de reutilização ao longo de vários ciclos.

Ngomade *et al.* (2023) sintetizaram um material catalítico de  $CeO_2$ /SBA-15 para a produção de biodiesel a partir do óleo de *Podocarpus falcatus* (Podocarpo). O catalisador foi sintetizado por meio de um método solvotérmico em uma única etapa, utilizando sílica mesoporosa SBA-15 funcionalizada com  $CeO_2$ . A caracterização dos catalisadores foi realizada por difração de raios X, análise termogravimétrica, espectroscopia no infravermelho, microscopia eletrônica de varredura e isoterma de adsorção-desorção de nitrogênio. Além disso,

o óleo de *Podocarpus falcatus* e o biodiesel resultante foram caracterizados por FTIR, e suas propriedades físico-químicas foram determinadas. A otimização das condições de produção de biodiesel levou a um rendimento máximo de 80,2%, obtido com uma razão molar álcool: óleo de 40:1, 6% em peso de catalisador, temperatura de 100 °C e tempo de reação de 5 horas. Os resultados experimentais demonstraram que o catalisador CeO<sub>2</sub>/SBA-15 possui desempenho superior em relação à SBA-15 pura, devido ao aumento dos sítios ativos proporcionados pela presença de óxido de cério, melhorando a transesterificação. Além disso, o catalisador apresentou boa atividade catalítica, mantendo 74,2% do rendimento após 5 ciclos de reuso, comprovando sua durabilidade e eficiência. A combinação entre alta atividade catalítica e estabilidade do CeO<sub>2</sub>/SBA-15 torna-o uma alternativa promissora para a produção sustentável de biodiesel.

Considerando a importância do desenvolvimento e síntese de novas nanoestruturas catalíticas para a produção de biocombustíveis, destaca-se a relevância do estudo sobre o uso do SBA-15 como suporte. Como mencionado anteriormente, esse suporte em conjunto com a hidrotalcita tem se mostrado eficiente em diversas aplicações relacionadas à produção de substâncias de mais valor agregado ou de bio óleos combustíveis. No entanto, apesar de algumas aplicações da hidrotalcita suportada em SBA-15 já terem sido observadas, há uma escassez de trabalhos focados no desenvolvimento de catalisadores utilizando magnésio (Mg) e alumínio (Al) como metais ativos em hidrotalcitas suportadas em SBA-15. Isso é especialmente pertinente em reações de transesterificação com óleos vegetais e com o óleo de desodorização (DDO). Assim, este trabalho não apenas oferece uma contribuição prática no contexto da produção de energias renováveis, mas também enriquece a base teórica sobre esses catalisadores abordados.

CAPÍTULO 3

**Resumo:** Este capítulo apresenta metodologia experimental necessária para a síntese de materiais citados ao longo da dissertação. Assim como também os métodos para a caracterização desse materiais.

3.1 MATERIAIS

3.1.1. Materiais

Durante o processo de produção foram utilizados alguns materiais selecionados para garantir a eficiência e qualidade dos resultados (tabela 3):

**Tabela 3:** Tabela dos reagentes utilizados nas sínteses dos materiais:

Formula	Nome Científico	Marca
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Carbonato de Amônio	Êxodo Científica Química Fina;
Al(NO <sub>3</sub> ).9H <sub>2</sub> O	Nitrato de Alumínio Nonahidratado	Êxodo Científica Química Fina;
CH <sub>3</sub> OH	Metanol	Vetec Química Fina;
H <sub>2</sub> O	Agua deionizada	
HCl	Ácido Clorídrico	Isofar;
Mg(NO <sub>3</sub> ).6H <sub>2</sub> O	Nitrato de Magnésio Hexahidratado	Sigma-Aldrich Brasil;
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Carbonato de Sódio	Vetec Química Fina;
NaOH	Hidróxido de Sódio	Cinética Reagentes e Solução;
NH <sub>4</sub> OH	Hidróxido de Amônio	Vetec Química Fina;
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Sulfato de sódio	Sigma-Aldrich Brasil;
Pluronic 123-	Poly(ethylene glycol)- <i>block</i> -poly(propylene glycol)- <i>block</i> -poly(ethylene glycol)	Sigma-Aldrich Brasil;
TEOS	Ortossilicato de tetraetila	Sigma-Aldrich Brasil;
	Óleo de Soja	Soya;
C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	Hexano	Sigma-Aldrich Brasil.

Fonte: Autora, 2024.

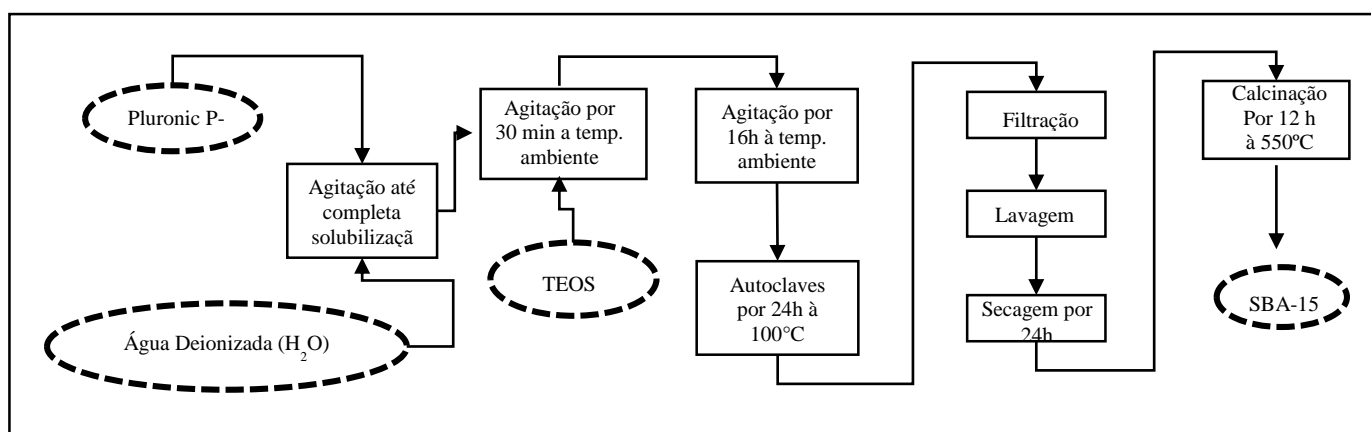


## 3.2. MÉTODOS

### 3.2.1. Síntese do SBA-15

Os materiais SBA-15 são preparados por meio de um método sol-gel, onde o TEOS é polimerizado em uma solução ácida que contém um copolímero tribloco, poli(óxido de etileno)–poli(óxido de propileno)–poli(óxido de etileno) (EOxPOyEOx), utilizado como direcionador de estrutura (BECK *et. al.*, 1992).

Para o preparo do SBA-15 foi adicionado em um backer de 1000 ml, 440,20 g de água deionizada H<sub>2</sub>O, e 102,90 g de ácido clorídrico HCl e 18,03 g de Pluronic P123 (PEO<sub>20</sub>-PPO<sub>70</sub>-PEO<sub>20</sub>) sobre agitação mecânica á 600 rpm com duração de 30 minutos. Após esse período, foi adicionado 38,07 g de Tetraetilortossilicato (TEOS) no qual e o sistema foi mantido sob agitação mecânica por 16 horas à temperatura ambiente. Posteriormente, a solução resultante foi transferida para autoclaves de aço e Teflon e aquecida à 100 °C por 24 horas. O material obtido das autoclaves foi filtrado em um funil de Buchner em uma bomba a vácuo, no qual foi lavado por várias vezes até atingir o pH neutro necessário. O material filtrado, então foi seco em estufa à 80°C por 24 horas (WANG *et.al.*, 2015). A calcinação foi feita a 550 °C por 12 horas, sendo que o equipamento foi realizado com dois patamares, sendo 150 °C por 1 (uma) hora, 350 °C por 1 (uma) hora e a 550 °C por 12 horas a uma taxa de aquecimento de 0,2 °C/min. Na Figura 6, mostra-se um fluxograma com as etapas de síntese do SBA-15.

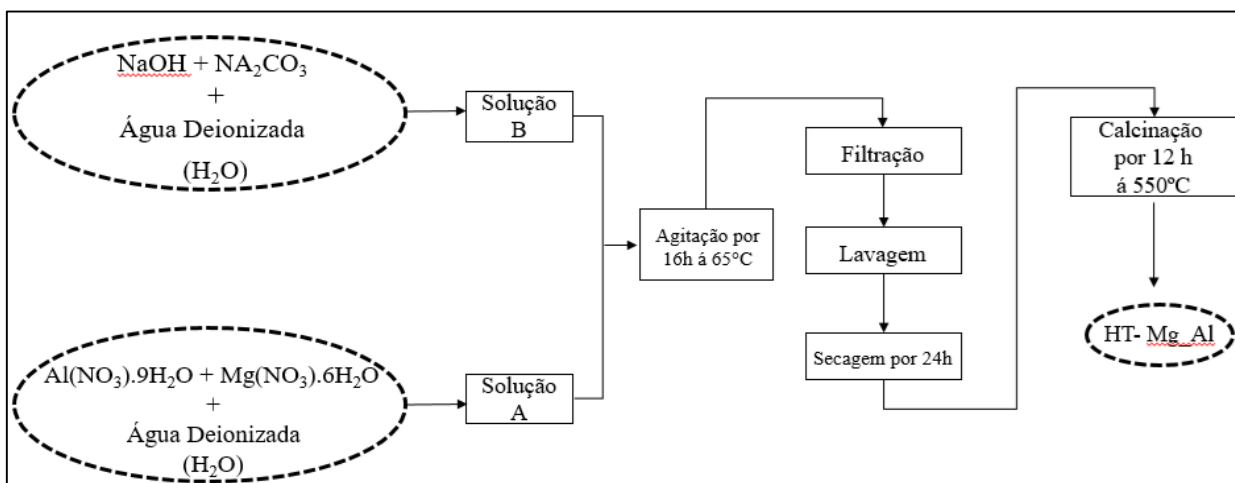


**Figura 6:** Síntese do SBA-15.

**Fonte:** Autora, 2024.

### 3.2.2. Síntese da Hidrotalcita (Mg/Al)

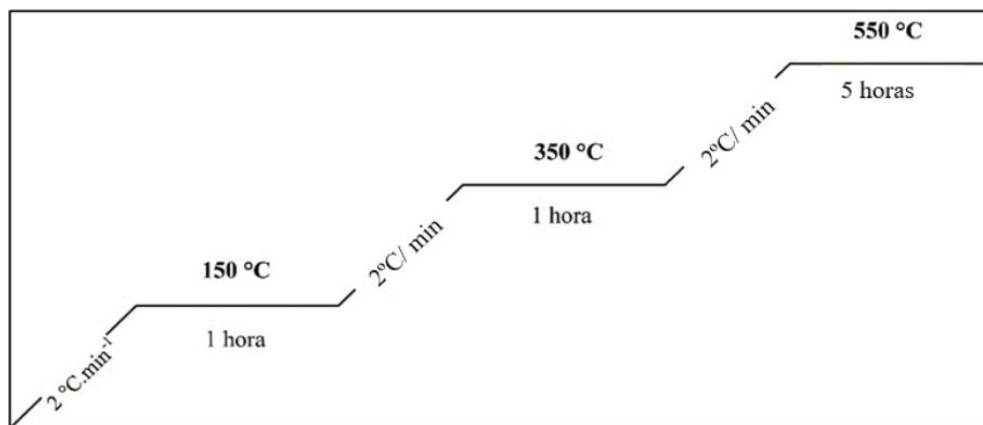
Na Síntese da hidrotalcita, primeiramente duas soluções foram preparadas. A solução A, contendo nitrato de magnésio e nitrato de alumínio na concentração total de 1,32 M, sendo que a razão molar Al/(Al+Mg) variada em 0,20, 0,25 e 0,33. Posteriormente, a solução B, contendo Hidróxido de sódio NaOH 3,53 M e Carbonato de sódio Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 0,95 M foi preparada. A solução A, então foi adicionada lentamente sobre a solução B, sob agitação vigorosa em uma manta aquecedora. Após a adição, foi mantido a mistura sob agitação mecânica 1200 rpm por 16 horas a 65 °C com pH mantido à 10 (adaptado de RODRIGUES, *et. al.*, 2018). Posteriormente, o material resultante foi recuperado através de uma filtração simples e lavado com água deionizada. Após a filtração, o material foi seco em estufa por 12 horas à 80 °C. Na Figura 7, mostra-se um fluxograma com as etapas de síntese de HT.



**Figura 7:** Síntese da Hidrotalcita.

**Fonte:** Autora, 2024.

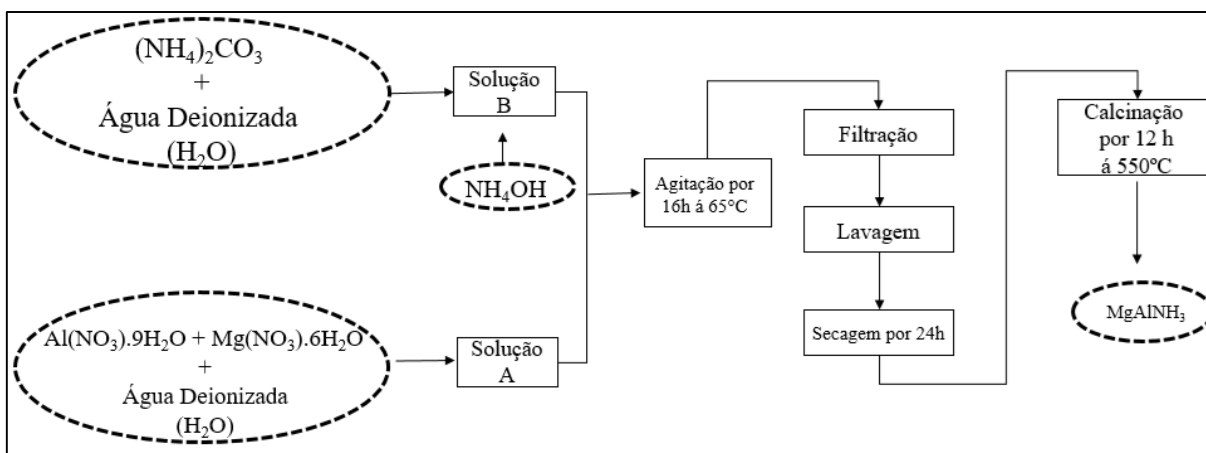
O material seco em estufa foi calcinado em mufla seguindo a seguinte rampa de aquecimento (Figura 8): 150 °C por 1 hora, 350 °C por 1 hora e a 550 °C por 12 horas em uma taxa de aquecimento de 2 °C/min. Ao total 3 catalisadores foram preparados nesse com Mg/Al formando os óxidos ao final.



**Figura 8:** Rampa de calcinação.  
**Fonte:** Autora, 2024.

### 3.2.3. Síntese da Hidrotalcita (Mg/Al) usando amônia (NH<sub>3</sub>) no preparo

No preparo da síntese de hidrotalcita com amônia, duas soluções são preparadas. A solução A, foi preparada contendo nitrato de magnésio e nitrato de alumínio concentração total de 1,32 M, sendo que a razão molar Al/(Al+Mg) variada em 0,20, 0,25 e 0,33. A solução B, contendo Carbonado de amônio (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> com concentração de 0,95 M e H<sub>2</sub>O água deionizada. A solução A foi adicionada lentamente sobre a solução B sempre ajudando o pH com Hidróxido de amônio NH<sub>4</sub>OH em 10 pH, sob agitação vigorosa em uma manta aquecedora. Após a adição, foi mantida a mistura sob agitação mecânica 1200 rpm por 16 horas à 65°C mantendo o pH com pHmetro digital submerso na reação. Após a síntese o material obtido foi filtrado e seco por 12 horas à 80°C em uma estufa. Esse procedimento foi realizado em triplicata. Após a secagem em estufa, o material foi calcinado na mesma rampa de aquecimento que o preparo da síntese anterior para formação do óxido como exemplificado na Figura 9.



**Figura 9:** Síntese da Hidrotalcita com amônia no preparo.  
**Fonte:** Autora, 2024.

### 3.2.4. Síntese da Hidrotalcita (Mg/Al) suportada em SBA-15

A síntese da hidrotalcita suportada em SBA-15 foi realizada da seguinte maneira: primeiramente foi realizado o preparo de duas soluções. A solução A foi preparada contendo nitrato de magnésio e nitrato de alumínio na concentração total de 1,32 M, na razão molar Al/(Al+Mg) de 0,20, 0,25 e 0,33. Posteriormente, a solução B foi preparada contendo NaOH 3,53 M e Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 0,95 M. Após o preparo das soluções, a solução A foi adicionada lentamente sobre a solução B, sob agitação vigorosa em uma manta aquecedora a temperatura ambiente por 16 horas. Após o período de 16 horas, foi adicionado 30% da SBA-15 em massa total da reação, no qual, houve agitação por 30 minutos para homogeneizar as misturas. Em seguida o material obtido foi filtrado, lavado e seco em estufa por 12 horas à 80 °C. O procedimento foi realizado em triplicata. Após a secagem, o material seco foi calcinado em mufla a 550 °C numa taxa de aquecimento de 2 °C/min.

### 3.2.1 Produção de biodiesel

A reação de transesterificação foi realizada em um balão de fundo redondo de 125 mL acoplado a um condensador de refluxo e sob agitação mecânica em uma manta aquecedora (Figura 10). O substrato foi adicionado ao balão na proporção em massa de 30 g de óleo de soja refinado para 150 g de metanol. A quantidade de catalisador utilizada em cada experimento foi de 2,5% (m/m) em relação ao meio reacional. O meio reacional foi agitado a 400 rpm com temperatura de reação de 70 °C por 5 horas. Após, o material foi separado da mistura por filtração simples (Figura 11). O filtrado foi transferido para um funil de separação e deixado por 24 horas para separação das fases glicerol e ésteres metílicos (biodiesel) (VILAS-BÔAS *et.al.*, 2023). O biodiesel obtido na separação de fases foi analisado por cromatografia á gás para obter a conversão em ésteres (Hewlett-Packard 6890).



**Figura 10:** Produção de Biodiesel no Laboratório de Catálise da UFRRJ.  
**Fonte:** Autora, 2024.



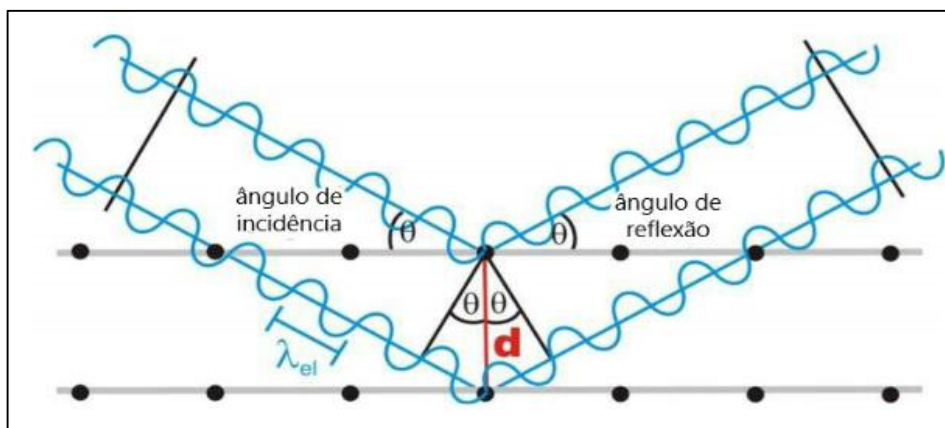
**Figura 11:** Processo de Separação no Laboratório de Catálise da UFRRJ.  
**Fonte:** Autora, 2024.

### 3.3. CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES

A caracterização físico-química dos catalisadores é fundamental para desvendar, com precisão, a complexa relação entre sua estrutura, propriedades e desempenho. Através das diversas técnicas empregadas neste estudo, foi possível aprofundar o conhecimento sobre essas correlações, destacando a relevância dos métodos analíticos para a análise precisa e robusta dos catalisadores. Dentre as técnicas utilizadas, incluem-se a difratometria de raios X (DRX), a fissionorção de nitrogênio, realizada com o equipamento ASAP 2020, a espectroscopia de absorção no infravermelho (FTIR), a microscopia eletrônica de varredura (MEV), e, por fim, a dessorção a temperatura programada de dióxido de carbono (TPD-CO<sub>2</sub>). Esses métodos, atuando de maneira integrada, são determinantes para a avaliação completa das propriedades físico-químicas dos catalisadores, promovendo um entendimento aprofundado das suas capacidades e limitações, o que, por conseguinte, reflete-se diretamente em seu desempenho catalítico.

#### 3.3.1. Difração de raio X

A técnica de difração de raios X é amplamente utilizada para investigar estruturas cristalinas e as distâncias entre átomos em diversos materiais. Seu princípio de funcionamento baseia-se na interferência construtiva que ocorre entre raios X monocromáticos e uma amostra cristalina. Esses raios X são gerados em um tubo de raios catódicos (tubo de raios X), passam por um processo de filtragem para obter radiação monocromática, são colimados e, então, direcionados para a amostra. Ao atingir um cristal com um espaçamento interplanar  $d$  e um comprimento de onda específico  $\lambda$ , a difração dos raios X ou a interferência construtiva dos raios X espalhados elasticamente pode ser observada em determinados ângulos,  $2\theta$ , desde que seja satisfeita a Lei de Bragg (KIM *et al.*, 1996). Como podemos observar na Figura 12:



**Figura 12:** Difração de raio X em um cristal.

**Fonte:** Adaptado Da Silva, 2020.

Onde  $n$  é um número inteiro,  $\lambda$  é o comprimento de onda dos raios X,  $d$  é a distância interplanar que irá gerar a difração e  $\theta$  é o ângulo de difração.

Uma das técnicas amplamente utilizadas para a análise estrutural de catalisadores heterogêneos é a difratometria de raios X por meio do método do pó. Esse método consiste em submeter a amostra, previamente pulverizada e distribuída de maneira uniforme sobre um suporte, à incidência de um feixe de raios X monocromático, isto é, com uma única frequência específica. A exposição aos raios X permite que os comprimentos de onda sejam correlacionados com as distâncias interplanares dos cristais da amostra, de modo que o feixe interage de maneira construtiva ou destrutiva em função dessas distâncias interplanares particulares (ATKINS & JONES, 2006).

A Cristalinidade Relativa (CR(%)) das amostras foi obtida por meio da Equação 1 (WANG *et al.*, 2017) :

$$CR(\%) = \left( \frac{\sum \text{Área}_{\text{amostra}}}{\sum \text{Área}_{\text{padrão}}} \right) \times 100 \quad (1).$$

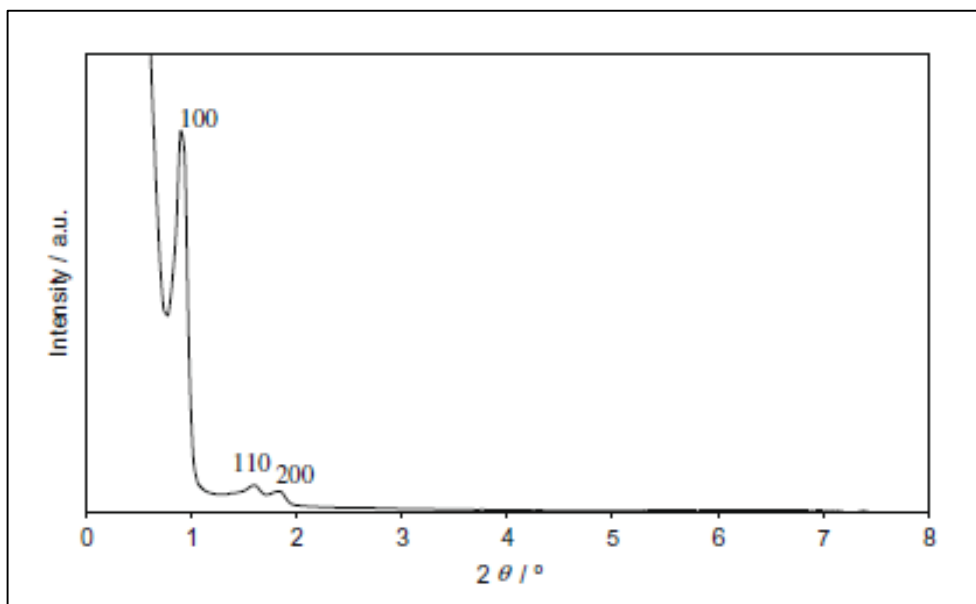
Em que:

$\text{Área}_{\text{amostra}}$  = Área dos picos de difração da amostra em análise, obtidos pelo somatório das intensidades dos picos dos difratogramas (grau dois teta ( $2\theta$ ) = 8,01°, 8,90°, 23,10°, 23,98°, 24,61°);

$\text{Área}_{\text{padrão}}$  = Área dos picos de difração da amostra com maior área.

De acordo com a literatura, o padrão de raio X do material de SBA-15 revela uma estrutura hexagonal (grupo espacial de  $p6mm$ ) para ângulos superiores a 10°, temos um

difratograma típico de materiais amorfos indicando que a estrutura é desordenada para domínios menores, isso sugere que a SBA-15 apresenta poros bem ordenados hexagonalmente, mas suas paredes são formadas por materiais amorfos, conforme mostra a Figura 13:



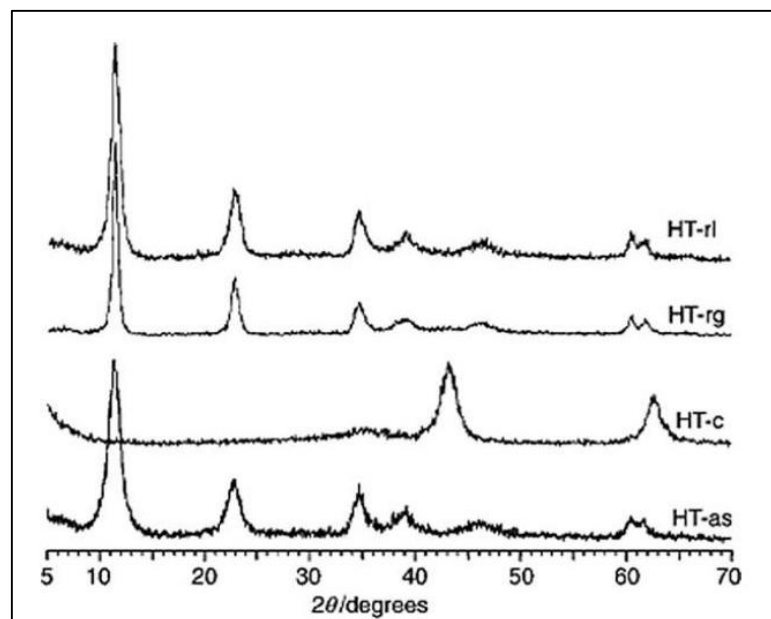
**Figura 13:** Padrões de DRX para materiais SBA-15.  
**Fonte:** Adaptado de Meynen; Cool; Vansant, 2009.

O difratômetro utilizado neste estudo não foi capaz de fazer varreduras em ângulos inferiores a 1 grau dois theta ( $2\theta$ ). Assim, o pico principal característico da estrutura hexagonal (grupo espacial de  $p6mm$ ) da SBA-15 referente ao plano (100) foi apresentado de forma parcial juntamente com os planos secundários (100 e 200).

As análises deste estudo foram obtidas em um difratômetro de raios X Rigaku Miniflex II utilizando a radiação  $\text{Cu-K}\alpha$  ( $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$ ) dotado de filtro de Ni, operando a 30 kV e 15 mA.

No difratograma, a largura dos picos é função do tamanho do cristal. Quanto menor o cristal mais largo será o pico de difração. A Varredura foi de 1 a 70 ( $2\theta$ ), com intervalos de  $0,02^\circ$  e tempo de aquisição de 2 segundos para as amostras foi utilizado para os valores de referências de ABELLO *et.al.*, 2005(Figura 14).





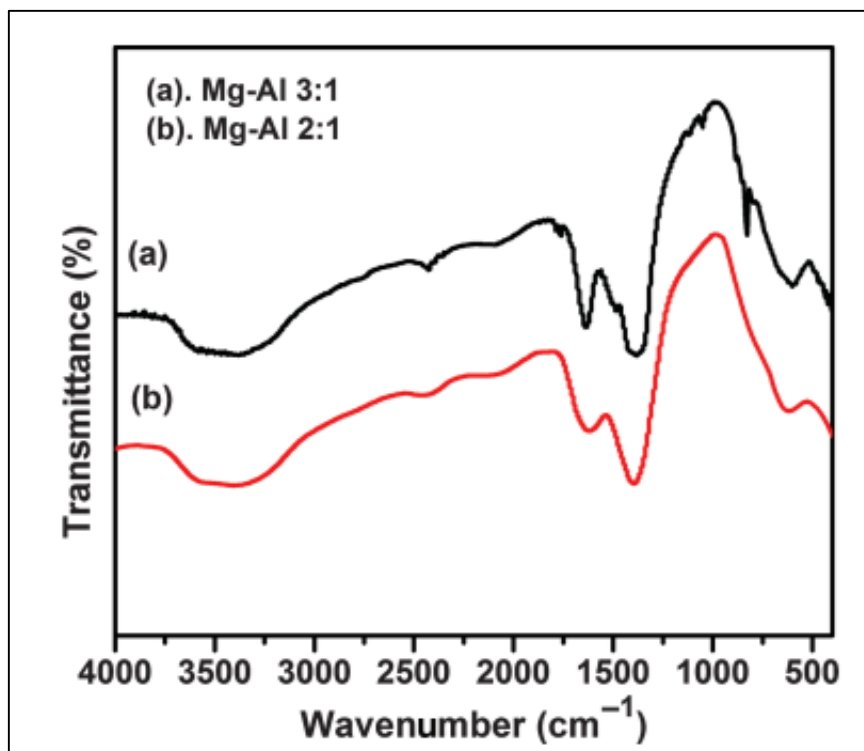
**Figura 14:** Padrões de DRX de uma hidrotalcita Mg-Al.

**Fonte:** Adaptado de Abello, 2005.

### 3.3.2. Espectroscopia de absorção no infravermelho (FTIR)

As Amostras foram submetidas as espectroscopia de absorção no infravermelho que permite observar algumas bandas características que indicam a presença de certos grupos funcionais e ligantes específicos dessa estrutura. Faixa abaixo de  $800\text{ cm}^{-1}$  estão relacionadas às vibrações de ligação entre os íons metálicos ( $\text{Mg}^{2+}$  e  $\text{Al}^{3+}$ ) e os grupos oxi-hidroxilas na estrutura lamelar da hidrotalcita. Embora essas bandas sejam mais difíceis de interpretar com exatidão, elas indicam a presença da estrutura lamelar típica de hidróxidos duplos. Essas bandas características são típicas e ajudam a identificar a hidrotalcita de Mg e Al, além de fornecer informações sobre o estado de hidratação, a presença e o tipo de ânions intercalados, e a integridade estrutural do material.

Os materiais obtidos nesse estudo foram analisados por meio de FTIR/ATR e foram obtidas na Central Analítica Multiusuário do Programa de Pós-graduação em Química da Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro. Os espectros de FT-IR/ATR das amostras foram registrados no espectrômetro Bruker, modelo Vertex 70, na faixa de  $4000 - 400\text{ cm}^{-1}$ , atmosfera ambiente, com resolução de  $4\text{ cm}^{-1}$  e 64 scans. O padrão da Figura 15 será utilizado como base para as observações do materiais caracterizados em FTIR.



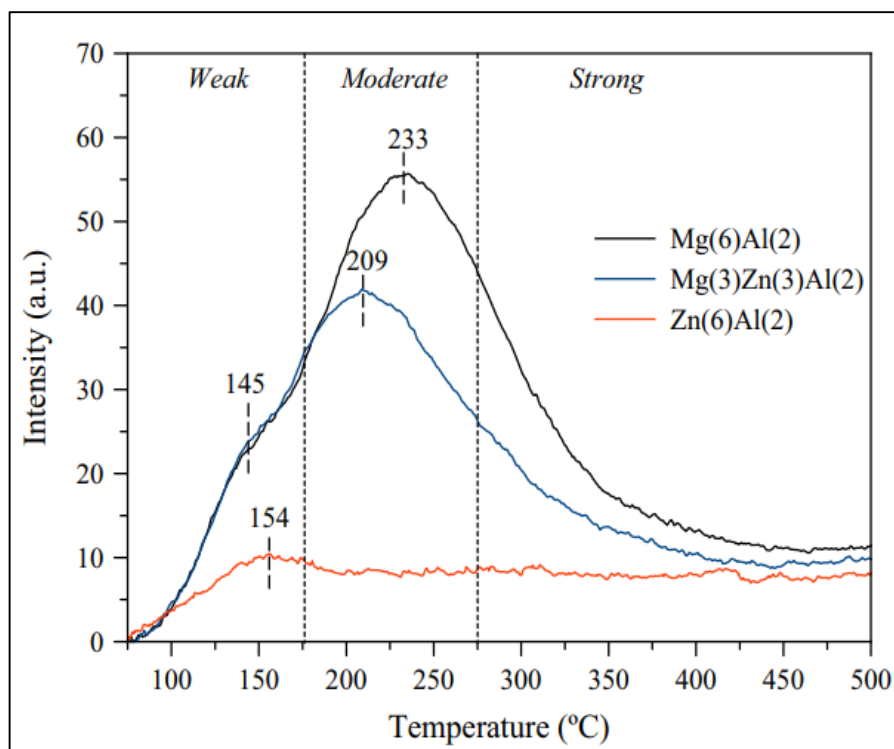
**Figura 15:** Padrões de FTIR de uma hidrotalcita Mg-Al.  
**Fonte:** Adaptado de KARTHIKEYAN & KARUPPUCHAMY, 2017.

### 3.3.3. Dessorção a Temperatura Programada (TPD-CO<sub>2</sub>)

A técnica de "dessorção à temperatura programada" (TPD) de CO<sub>2</sub> é amplamente utilizada na análise de superfícies catalíticas para caracterizar a basicidade das amostras, fornecendo a densidade dos sítios básicos e sua distribuição de força. No contexto do TPD-CO<sub>2</sub>, a amostra é exposta ao CO<sub>2</sub> a 50 °C para permitir a adsorção, seguida pelo aumento gradual da temperatura. Com o aquecimento, o CO<sub>2</sub> desorve (libera) em diferentes temperaturas, dependendo da força de interação entre o CO<sub>2</sub> e o material, a distribuição da força dos sítios básicos (DANTAS, 2014). Os valores de referências que serão utilizados nas análises dos materiais sintetizados estão de acordo com a Figura 16.

Os materiais obtidos neste estudo foram analisados por TPD-CO<sub>2</sub> no qual, investigaram os sítios básicos dos catalisadores. Foi utilizado uma unidade que possui um sistema com duas estações ambas de tratamento e análise, reator de quartzo em formato U usando hélio como gás inerte e CO<sub>2</sub> puro como gás de análise, a vazão de ambos foram controladas por controladores de vazão. A etapa de adsorção foi realizada com fluxo de 30 mL min<sup>-1</sup> em rampa partindo de temperatura ambiente até 300°C. A dessorção foi realizada também com fluxo de 30 mL min<sup>-1</sup>

com rampa de aquecimento com temperatura ambiente até 800°C. A força dos sítios básicos foram classificadas em médias e fortes. Todo o procedimento foi realizado no laboratório de Catálise do Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro.



**Figura 16:** Padrões de TPD-CO<sub>2</sub> de uma hidrotalcita Mg-Al.  
**Fonte:** Adaptado de Hernandez *et al.*, 2017.

### 3.3.4. Fisissorção de Nitrogênio (N<sub>2</sub>)

A Análise de área específica na catálise heterogênea é de suma importância. Desse modo as amostras foram submetidas para adsorção/dessorção de nitrogênio líquido por meio de equipamento *ASAP 2020 Plus Micromeritics* do Laboratório de Catálise do Departamento de Engenharia Química na Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, onde permitiu verificar as propriedades texturais dos materiais sólidos obtidos.

De acordo com a classificação estabelecida pela União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC), existe uma forma padronizada de categorizar os poros dos materiais baseada na medida da largura interna desses espaços. Esse critério de largura interna considera diferentes parâmetros, que variam conforme a geometria dos poros em questão. Nos poros que

possuem uma configuração cilíndrica, essa medida é determinada pelo diâmetro, ou seja, pela distância direta de uma borda à outra passando pelo centro. Já para os poros que apresentam uma forma de fenda, a largura interna é mensurada considerando a distância entre as duas paredes opostas da fenda. Com base nessa definição, os poros podem ser organizados em três tipos principais, segundo o tamanho da sua largura interna, que é descrito a seguir (IUPAC, 2023):

- **Microporos:** são aqueles poros que possuem uma largura interna extremamente pequena, inferior a 2 nanômetros (nm), tornando-os particularmente diminutos e restritos, o que lhes confere propriedades específicas para certos tipos de aplicação;
- **Mesoporos:** incluem-se nesta categoria os poros cuja largura interna se situa na faixa entre 2 e 50 nanômetros, caracterizando-se como intermediários em comparação com os microporos e macroporos, e possibilitando um leque diversificado de usos em função do seu tamanho moderado;
- **Macroporos:** nesta classificação estão os poros que têm uma largura interna superior a 50 nanômetros, sendo os maiores dentre as três categorias e proporcionando um espaço consideravelmente mais amplo dentro da estrutura do material.

A quantidade adsorvida de gás por um sólido é função de sua massa, da temperatura e da pressão parcial do gás. É comum expressar a quantidade adsorvida (número de moles ou volume) em um sólido particular mantido a uma temperatura fixa em função da pressão parcial do gás (isoterma de adsorção).

As isotermas podem ser classificadas em seis grupos (figura 17):

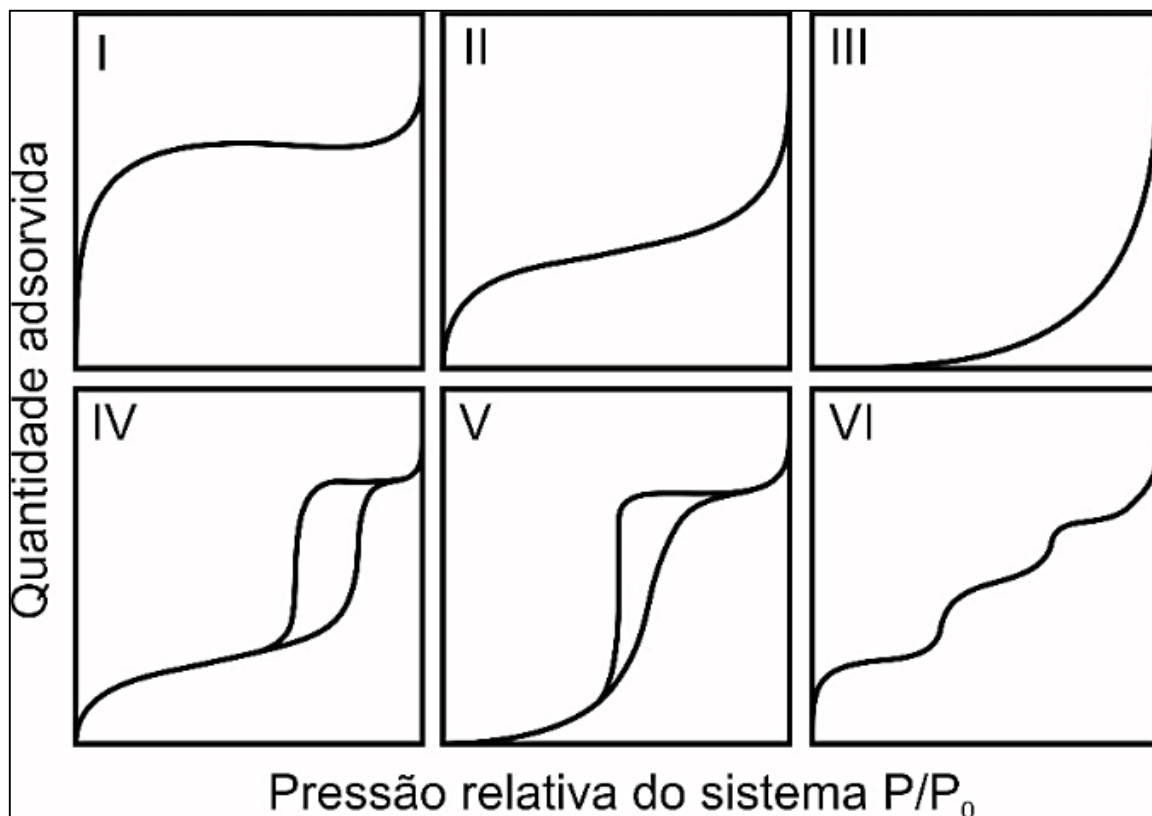
**Tipo I:** São caracterizadas por um patamar horizontal ou quasi-horizontal. Resultado da formação de uma monocamada ou da adsorção de gases sobre sólidos microporosos

**Tipo II:** Típica da adsorção em múltiplas camadas. Apresenta um ponto de inflexão devido a passagem da adsorção na primeira camada para as outras. Este ponto surge devido a diferença de energia de interação entre as moléculas gás-sólido e gás-gás.

**Tipo IV:** Típica da adsorção em sólidos mesoporosos, sendo caracterizada pelo aumento da quantidade adsorvida para pressões parciais relativas intermediárias, sendo frequentemente acompanhada de um *loop* de histerese. Resulta da condensação capilar.

**Tipo III e V:** São típicas de sistemas que apresentam fraca interação gás-sólido. A isoterma do tipo III ocorre para sólidos não porosos e a do tipo V é característica de sólidos meso ou microporosos.

**Tipo VI:** Característica da adsorção sobre sólidos apresentando superfície homogênea e interação lateral entre as moléculas adsorvidas. Cada degrau corresponde a formação de uma camada.



**Figura 17:** Classificação de isotermas de acordo com IUPAC.

**Fonte:** Adaptado de Shcma, 2013.

A isoterma do tipo VI é um caso particular que descreve a adsorção em múltiplas camadas, ocorrendo em etapas em uma superfície uniforme ou quase uniforme. A definição das etapas varia conforme o sistema, a temperatura e o grau de homogeneidade da superfície

adsorvente. Esse tipo de isoterma pode ser observado, por exemplo, com argônio e criptônio em superfícies de carbono grafitado, quando a temperatura está próxima à do nitrogênio líquido (MEYNEN; COOL, & VANSANT, 2009).

A análise de adsorção e dessorção de nitrogênio foi realizada nos materiais deste estudo, a uma temperatura controlada de 77,3 K, condição ideal para obter dados precisos sobre a textura e a porosidade das amostras. Para cada procedimento, foram selecionados aproximadamente 0,2 gramas da amostra, submetidos previamente a um rigoroso tratamento de desidratação e limpeza sob vácuo. Este pré-tratamento consistiu em expor as amostras a temperaturas variáveis entre 50°C e 300°C por um período contínuo de 12 horas, a fim de remover qualquer resíduo de umidade ou substâncias voláteis que poderiam interferir nas medições de adsorção.

Para determinar a área superficial específica das amostras deste estudo, foi aplicado o método de Brunauer-Emmett-Teller (BET), um procedimento amplamente utilizado para caracterizar superfícies porosas. Esse método calcula a área de monocamada adsorvida, baseando-se nas isotermas de adsorção de nitrogênio, permitindo assim uma quantificação precisa da área específica. O método BET é especialmente valioso em materiais microporosos e mesoporosos, onde a análise de adsorção em superfícies complexas é necessária.

O volume de mesoporos e a distribuição dos tamanhos de poros nas amostras foram determinados pelo método de Barrett, Joyner e Halenda (BJH), que avalia com detalhe a estrutura porosa com base nas isotermas de dessorção. O método BJH é uma técnica consagrada para a análise de mesoporos, já que oferece uma avaliação detalhada da distribuição de tamanho e volume, características importantes para entender o comportamento dos materiais em processos de adsorção.

Para complementar essa análise e obter informações adicionais sobre a presença de microporos, foi utilizado o método t-plot. Esse método se diferencia do BET por realizar medições em baixos valores de pressão relativa, condição essencial para acessar a área específica externa e o volume de microporos com precisão. A combinação desses métodos fornece um perfil abrangente das propriedades texturais das amostras, sendo fundamental para

a caracterização detalhada de materiais que possuem uma distribuição variada de tamanhos de poros e superfícies complexas.

### **3.3.5. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)**

A técnica de caracterização por microscopia eletrônica de varredura (MEV) é amplamente empregada para o estudo detalhado da superfície e da morfologia de materiais sólidos, permitindo uma análise aprofundada de suas características em uma escala nanométrica, que pode chegar a aproximadamente 10 nanômetros. Esse método de análise possibilita observar e investigar com precisão as particularidades da superfície, incluindo aspectos como a distribuição e o formato das partículas. Além disso, a MEV permite detectar eventuais aglomerações de partículas, o que pode fornecer informações relevantes sobre o processo de fabricação ou a estabilidade do material em questão. A técnica também revela diferenças na composição química e nas variações estruturais do material (MEYNEN; COOL; VANSANT, 2009).

Os materiais obtidos nesse estudo foram submetidas a análises do MEV no laboratório Multiusuário de Ultraestrutura (LMU) da Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro (UFRRJ) pelo equipamento microscópio eletrônico de varredura Phenom ProX Desktop (Thermo Fisher Scientific) é um MEV de bancada de alta resolução e de simples manuseio, sendo capaz de analisar amostras metalizadas ou não, integrado a um detector de espectroscopia de Energia dispersiva de Raio X (EDX).

## CAPÍTULO 4

**Resumo:** Este capítulo apresenta resultados obtidos através das análises feita sobre os matérias que foram sintetizados de forma experimental. Assim como as discursões que podem ser abordada acerca dos materiais sintetizados e caracterizados.

### RESULTADOS E DISCURSÕES

#### 4.1. DIFRATOMETRIA DE RAIOS X

Todas as amostras foram submetidas à análise por difratograma de raios X. As análises foram realizadas em condições relatadas na literatura.

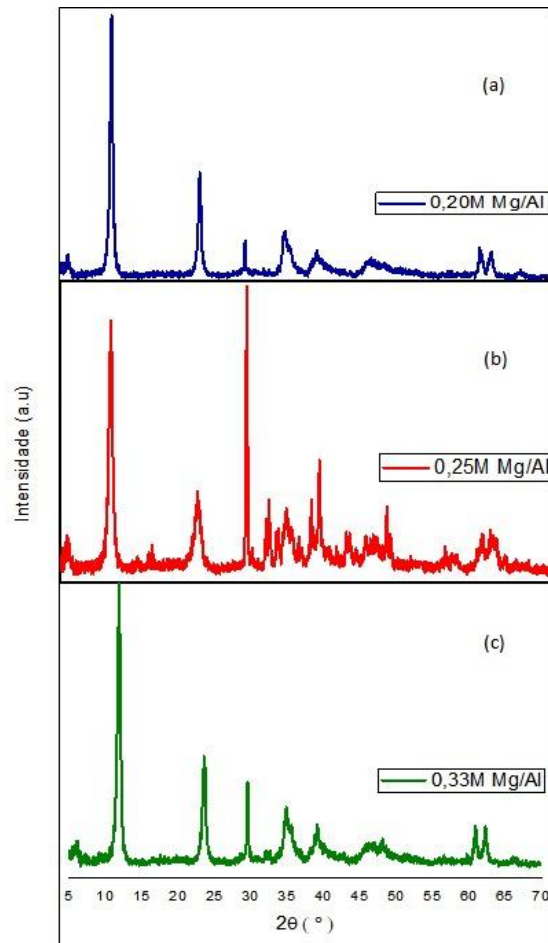
##### 4.1.1. Amostras de hidrotalcita Mg/Al

Foram analisados através de difratograma de raios X 3 amostras de hidrotalcita em diferentes razões molares (0,20; 0,25; 0,33) não calcinadas.

Picos bem definidos de difração de raios X costumam ser observadas em materiais estequiométricos de hidrotalcita, enquanto em outras variações de hidrotalcita, os picos tendem a ser mais largas. Esse fenômeno indica a presença de cristalitos menores e/ou uma estrutura menos ordenada (Figura 18).

As hidrotalcitas são compostos lamelares caracterizados pela presença de picos de difração em posições específicas de  $2\theta$ , que indicam as distâncias interlamelares e a organização das camadas de hidróxidos metálicos (Mg e Al) intercaladas com ânions e moléculas de água (CHAGAS *et. al.*, 2012). Além disso as hidrotalcitas exibem picos de difração intensos em ângulos baixos de (geralmente entre  $10^\circ$  e  $15^\circ$ ), que correspondem ao plano basal (003), e picos adicionais em ângulos mais altos relacionados aos planos (006), (009), e assim por diante estes picos refletem a estrutura lamelar e as distâncias entre as camadas intercaladas (DEBECKER; GAIGNEAUX & BUSCA, 2009).



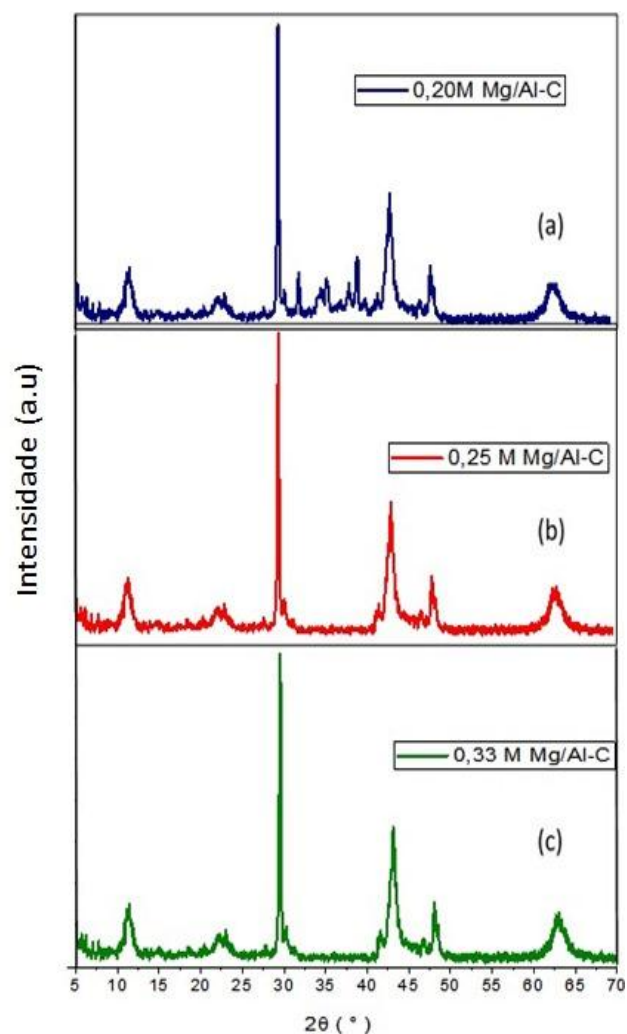


**Figura 18:** Difração de Raios X das amostras de Hidrotalcitas puras sem calcinar (a) 0,20M Mg/Al; (b) 0,25M Mg/Al; (c) 0,33M Mg/Al.

**Fonte:** Autora, 2024.

Na Figura 19, os três difratogramas (a), (b) e (c) apresentam picos característicos de hidrotalcitas em ângulos baixos e médios, confirmando a presença de uma estrutura lamelar típica:

- No difratograma da amostra com razão Mg/Al de 0,20 (a), os picos são bem definidos, indicando uma estrutura lamelar ordenada. À medida que a razão aumenta para 0,25 (b), a intensidade dos picos principais cresce, sugerindo uma melhora na cristalinidade ou uma fase mais estável.
- Na amostra com Mg/Al de 0,33 (c), os picos são visíveis, mas o padrão de difração parece mais "disperso", porém sua intensidade é mais baixa e são mais largos, indicando uma estrutura menos ordenada.
- A presença do pico em 30° indica uma fase contaminante, provavelmente formada por um óxido de Mg (EVANS & SLADE, 2006).



**Figura 19:** Difração de Raios X das amostras de Hidrotalcitas puras calcinadas (a) 0,20M Mg/Al; (b) 0,25M Mg/Al; (c) 0,33M Mg/Al.

**Fonte:** Autora, 2024.

Para os óxidos calcinados Mg/Al nas razões molares 0,20, 0,25, 0,33 podemos observar seus difratogramas de raio X na Figura 19. Cada padrão corresponde a uma amostra diferente, rotuladas como (a), (b) e (c), respectivamente:

- Observa-se uma variação significativa nas intensidades dos picos entre as amostras. A amostra com 0,25 Mg/Al-C (b) apresenta os picos mais intensos, especialmente em baixos valores de  $2\theta$ , sugerindo uma maior cristalinidade ou uma maior presença de fase nessa composição específica.
- Os picos aparecem em posições semelhantes em todas as amostras (a), (b) (c), o que indica que elas possuem estruturas cristalinas similares, consistentes com as

fases de óxidos mistos de metais formados a partir da hidrotalcita após a calcinação.

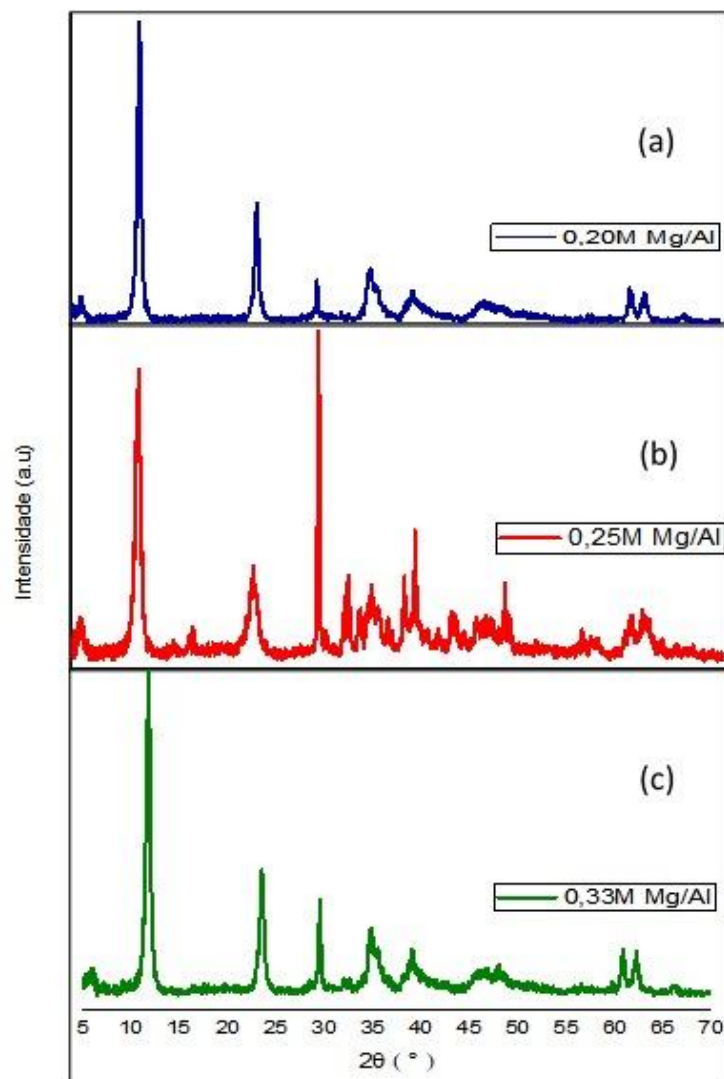
- A calcinação geralmente leva à formação de óxidos metálicos mistos, que podem reter alguma memória da estrutura original em camadas.
- Na amostra de 0,33M (c) mostram picos mais largos e menos intensos, o que indica tamanhos de cristalitos menores ou uma parcial amorfização.
- Também se observa o pico de difração em  $30^\circ$  (VACARRI, 2002).

#### **4.1.2. Amostras de hidrotalcita Mg/Al sintetizados em meio amoniacal**

Este difratograma de raios X Figura 20 mostra os padrões de difração de hidrotalcitas não calcinadas, sintetizadas com diferentes razões molares de Mg/Al (0,20, 0,25 e 0,33) no qual, foram sintetizados em meio amoniacal. As três amostras obtiveram perfis distintos, mas todas apresentam picos característicos de estruturas lamelares típicas de hidrotalcita:

- No difratograma (a) os padrões apresentam picos bem definidos. Os picos mais intensos em ângulos menores ( $10^\circ$  a  $15^\circ$ ) são específicos de hidrotalcitas, associados à distância basal das camadas. Possuindo assim uma boa organização lamelar.
- A amostra (b) mostra picos de maior intensidade e mais estreitos em comparação com as outras concentrações, indicando que esta proporção de Mg/Al promove uma maior cristalização da hidrotalcita.
- Já na amostra (c) observa-se que os picos são mais largos e menos intensos, indicando menor ordenamento.

Para as amostras calcinadas a Figura 21 apresenta os difratogramas das amostras de hidrotalcitas calcinadas em diferentes razões molares de Mg/Al (0,20; 0,25; 0,33), evidenciadas por diferentes curvas (a, b, c). A interpretação pode ser feita considerando as mudanças estruturais causadas pela calcinação e a preservação parcial ou total da estrutura lamelar após o tratamento térmico.

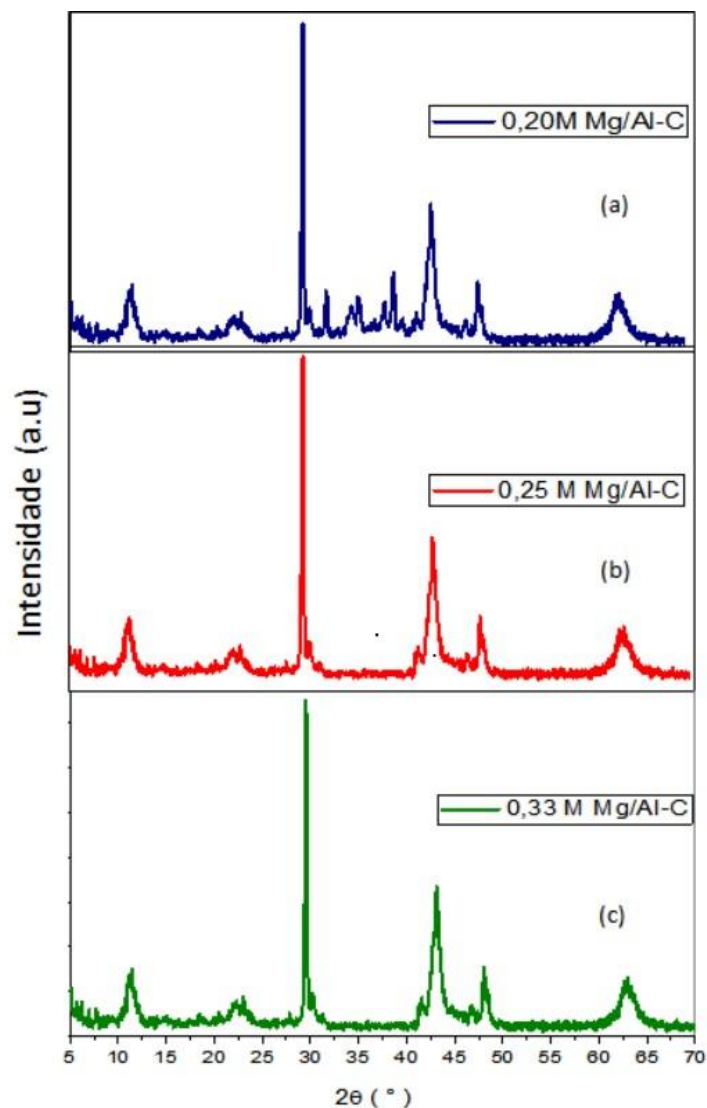


**Figura 20:** Difração de Raio X das amostras de Hidrotalcitas puras não calcinadas no preparo NH<sub>3</sub> (a) 0,20M Mg/Al; (b) 0,25M Mg/Al; (c) 0,33M Mg/Al.

**Fonte:** Autora, 2024.

Nas amostras não calcinadas podemos observar:

- Os picos mais intensos, como os encontrados em torno de 30°–40° (2θ), são frequentemente atribuídos à formação de óxidos mistos (Mg-Al-O), resultantes da desidroxilação e colapso da estrutura lamelar da hidrotalcita devido ao aquecimento.
- O colapso estrutural é evidenciado pela ausência de picos relacionados à estrutura lamelar típica de hidrotalcitas não calcinadas, que geralmente aparecem em valores menores de 2θ (<15°).



**Figura 21:** Difração de Raio X das amostras de Hidrotalcitas puras calcinadas no preparo NH<sub>3</sub> (a) 0,20M Mg/Al; (b) 0,25M Mg/Al; (c) 0,33M Mg/Al.

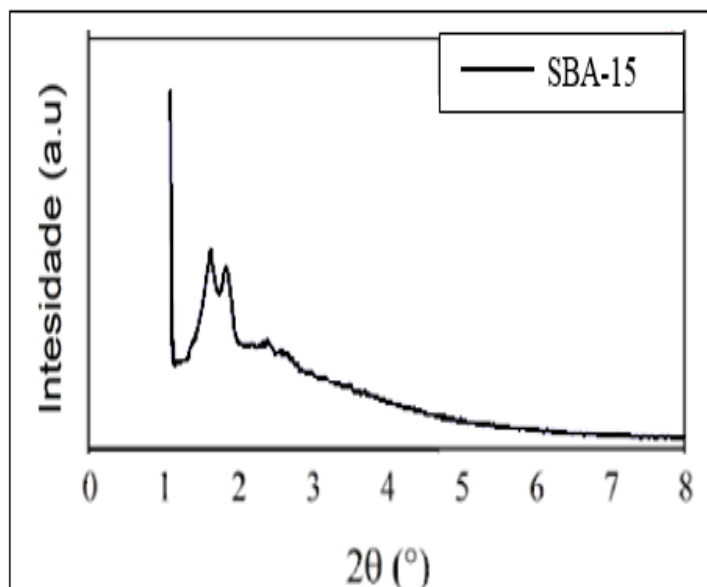
**Fonte:** Autora, 2024.

A calcinação de hidrotalcitas promove a perda de água interlamelar e a sedimentação dos íons intercalados, resultando na formação de óxidos mistos de alta área superficial. Segundo Klopoggeet *et. al*, (2000), isso é característico de hidrotalcitas calcinadas em temperaturas superiores a 400 °C.

#### 4.1.3. Amostra de SBA-15

Na figura 22, é exibido o difratograma de materiais do tipo SBA-15. O padrão de raios X em baixos ângulos evidência a estrutura hexagonal bidimensional (grupo espacial p6m)

característica dos poros. Além disso, não se observam picos em ângulos elevados devido a natureza amorfa das paredes dos poros (MEYNEN; COOL; VANSANT, 2009).



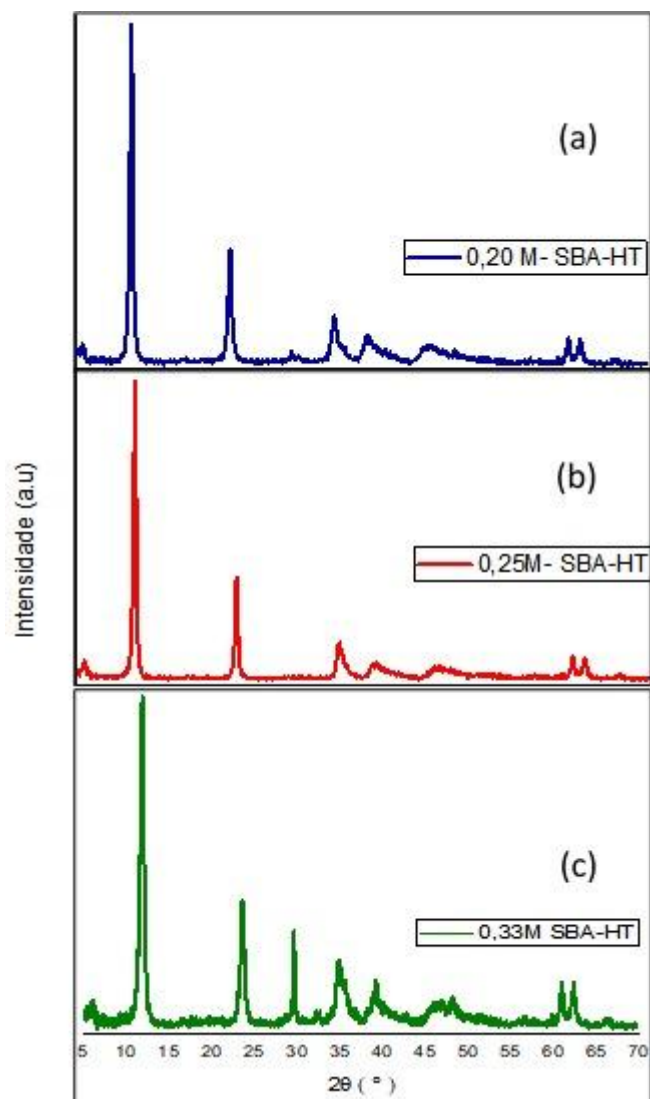
**Figura 22:** Difração de Raio X da amostra de SBA-15.

**Fonte:** Autora, 2024.

Para a análise de síntese de SBA-15 o equipamento utilizado para a realização da análise de DRX não foi capaz de fazer varreduras em ângulos menores que  $1^\circ$  ( $2\theta$ ), excluindo o pico pertencente ao plano (100). Dessa forma, apenas os planos secundários (110) e (200), foram apresentados neste trabalho.

#### **4.1.4. Amostras de hidrotalcita Mg/Al suportadas em SBA-15**

A Figura 23 apresenta os difratogramas de raio X das amostras de hidrotalcita (HT) suportadas em SBA-15 com diferentes razões molares Mg/Al (0,20; 0,25; 0,33).



**Figura 23:** Difração de Raio X das amostras de Hidrotalcitas com suporte de SBA-15 não calcinadas (a) 0,20M, SBA-HT; (b) 0,25M SBA-HT; (c) 0,33M SBA-HT.

**Fonte:** Autora, 2024.

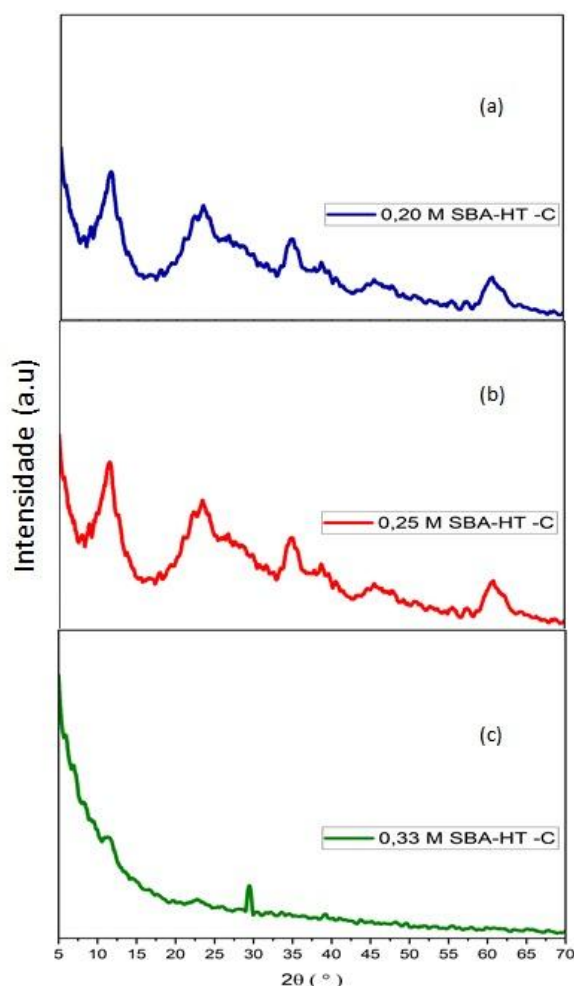
A seguir alguns tópicos a sobre as três amostras de hidrotalcita:

- A intensidade dos picos de difração muda conforme a razão molar varia;
- No padrão (a) com 0,20 M SBA-HT, os picos são os mais intensos, indicando uma estrutura bem ordenada com alta cristalinidade;
- A (b) 0,25 M SBA-HT, há uma ligeira redução na intensidade dos picos, possivelmente sugerindo uma diminuição na cristalinidade ou interferência parcial da estrutura;
- O padrão (c) com 0,33 M SBA-HT mostra intensidade de pico ainda mais reduzida. Essa redução pode indicar que a maior razão molar pode estar afetando a cristalização.

- Os picos de difração em  $30^\circ$  aparece somente na amostras com razão Mg/Al igual a 0,33.

Os padrões da Figura 23 exibem picos típicos de estruturas semelhantes à hidrotalcita, especialmente visíveis na faixa de ângulo baixo. As hidrotalcitas geralmente mostram picos em torno de  $2\theta = 11^\circ$ ,  $23^\circ$  e  $34^\circ$  correspondendo às reflexões (003), (006) e (012), respectivamente. Esses picos confirmam a presença de uma estrutura de hidróxido duplo em camadas (HDL) associada à hidrotalcita (CAVANI, 1991).

Para as próximas amostras na Figura 24 apresenta uma análise de DRX de hidrotalcitas (HT) suportadas em SBA-15 calcinadas com diferentes razões molares de Mg/Al (0,20, 0,25 e 0,33). As curvas (a), (b) e (c) refletem o impacto da variação da razão molar na formação das fases estruturais das amostras após calcinação.



**Figura 24:** Difração de Raio X das amostras de Hidrotalcitas suportadas em SBA-15 calcinadas (a) 0,20M SBA-HT; (b) 0,25M SBA-HT; (c) 0,33M SBA-HT.

**Fonte:** Autora, 2024.

Observamos os seguintes tópicos:



- A presença de picos largos em ângulos anexos ( $2\theta \approx 5^\circ\text{--}10^\circ$ ) em todas as amostras sugere a preservação parcial da estrutura mesoporosa da SBA-15;
- No entanto, a intensidade reduzida desses picos em razões mais altas (como observada em (c), 0,33) pode indicar uma desordem leve ou colapso parcial da estrutura mesoporosa da SBA-15 devido à calcinação e à interação com a HT;
- Durante a calcinação, as hidrotalcitas sofrem desidroxilação e colapso das camadas lamelares, formando óxidos mistos Mg-Al-O. Esses óxidos interagem com o SBA-15, o que pode causar alterações na estrutura original mesoporosa.

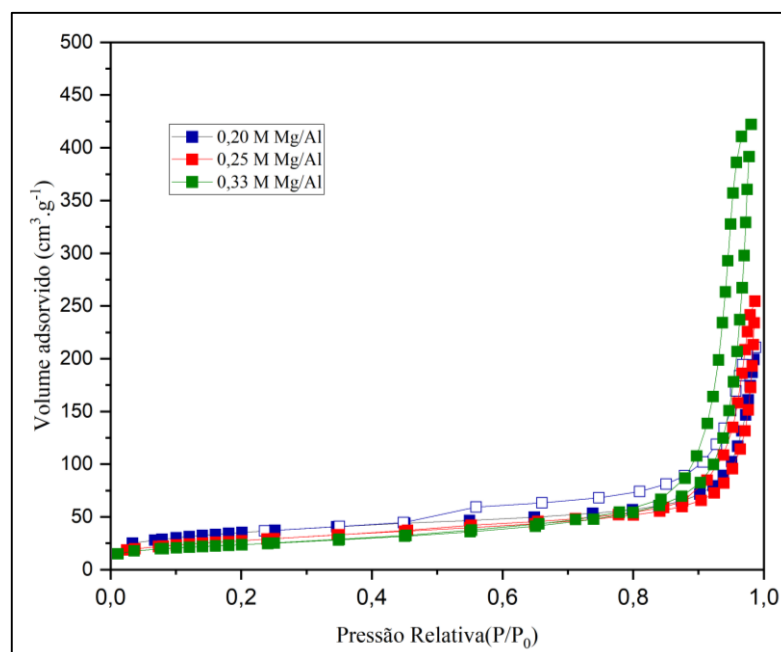
As difrações que apresenta maiores ângulos ( $2\theta > 20^\circ$ ) apresenta picos menos intensos e mais difusos. Este comportamento é esperado, conforme discutido por Valente *et. al.*, 2014.

## 4.2 FISSORÇÃO DE NITROGÊNIO

A análise da fisissorção de nitrogênio ( $N_2$ ) é fundamental para caracterizar as propriedades texturais de materiais porosos, como hidrotalcitas de Mg/Al, SBA-15 e compostos de hidrotalcita suportados em SBA-15.

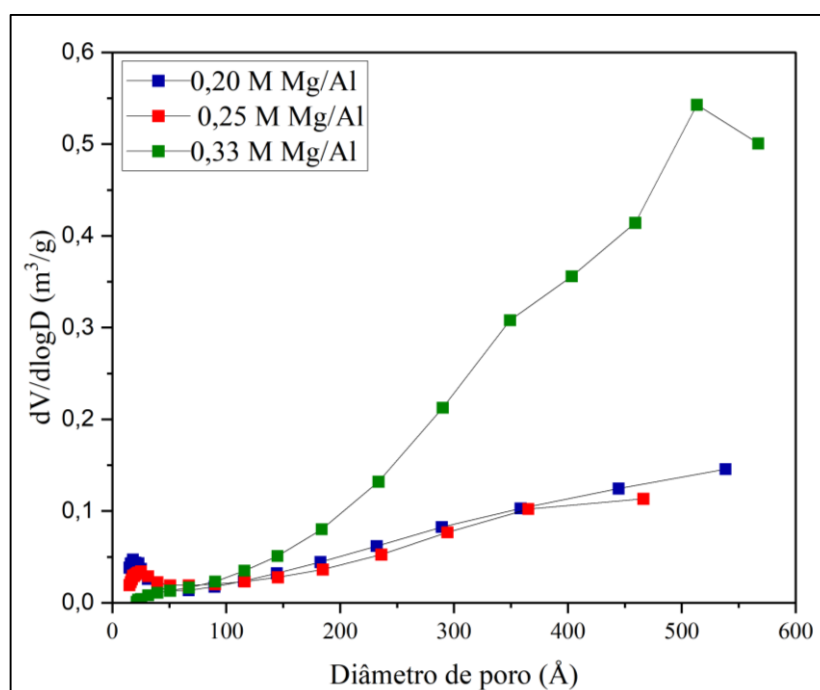
### 4.2.1. Amostras de hidrotalcita Mg/Al

Na figura 25 são apresentados as isotermas de adsorção de  $N_2$  das amostras de hidrotalcita Mg/Al calcinadas. Observa-se que todas são do tipo IV, típicas de materiais mesoporosos. Essas isotermas apresenta um aumento significativo da quantidade adsorvida para valores da  $P/P_0$  próximos 1,0, que é características da condensação capilar em mesoporos relativamente grandes, provavelmente resultado da estrutura lamelar das hidrotalcitas. As isotermas destas 3 amostras apresentam perfil muito semelhante, fazendo somente um aumento de quantidade adsorvida em pressões ( $P/P_0$ ) próximas a 10 com o aumento da razão molar Mg/Al, indicando um aumento da quantidade de mesoporos. Isto pode ser continuando na Figura 26 que apresenta a distribuição de tamanho de poros.



**Figura 25:** Isotermas de adsorção/dessorção das amostras de Hidrotalcitas puras calcinadas com 0,20M Mg/Al; 0,25M Mg/Al; 0,33M Mg/Al.  
**Fonte:** Autora, 2024.

As diferentes razões molares de Mg/Al (0,20, 0,25 e 0,33) apresentam variações na adsorção, o que pode estar associado a mudanças na composição estrutural e propriedades de superfície das hidrotalcitas.



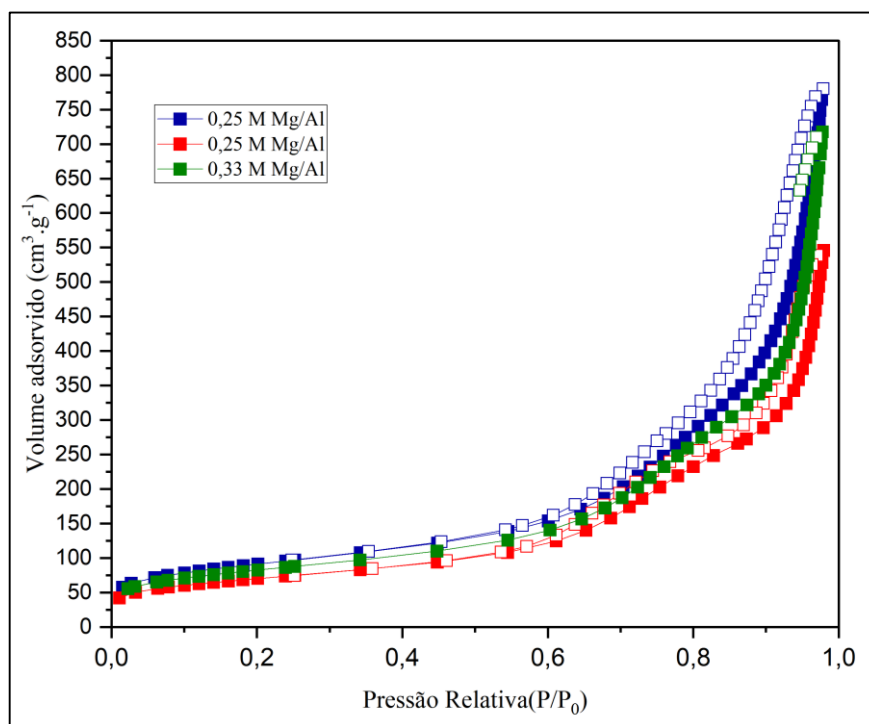
**Figura 26:** Curva de distribuição de diâmetro de poro obtidos pelo método BJH para as amostras de hidrotalcitas puras calcinadas com 0,20M Mg/Al; 0,25M Mg/Al; 0,33M Mg/Al.  
**Fonte:** Autora, 2024.

O volume de poros é tipicamente baixo, refletindo uma porosidade limitada. O diâmetro dos poros (figura 26) varia conforme o método de síntese e tratamento térmico, mas geralmente está na faixa de microporos a mesoporos pequenos (MANIKANDAN & SANGEETHA, 2022).

Na literatura, é amplamente descrito que o processo de calcinação pode induzir mudanças estruturais significativas, gerando óxidos mistos com maior área superficial e, consequentemente, alterações na distribuição de poros (CAVANI *et al.*, 1991). Em particular, estudos indicam que a criação de mesoporos ocorre devido à reestruturação parcial durante a reidratação ou memória estrutural das camadas.

#### 4.2.2. Amostras de hidrotalcita Mg/Al sintetizadas em meio amoniacal

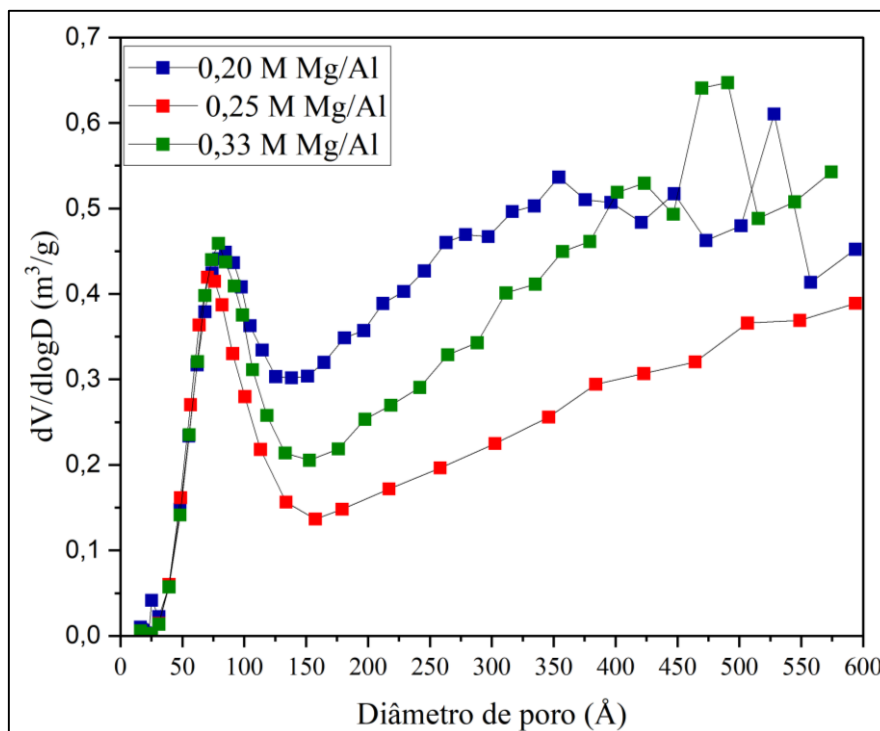
O preparo com  $\text{NH}_3$  parece ter um impacto crucial nas propriedades texturais das hidrotalcitas de Mg/Al, aumentando significativamente tanto a área superficial quanto o volume de poros. Estudos na literatura confirmam que materiais com  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CO}_2$  ou  $\text{H}_2$  no preparo podem induzir mudanças estruturais (CHAGAS, 2012). Na figura 27 podemos observar a Isoterma de adsorção e dessorção do material.



**Figura 27:** Isotermas de adsorção/dessorção das amostras de Hidrotalcitas puras calcinadas com 0,20M Mg/Al; 0,25M Mg/Al; 0,33M Mg/Al para amostras sintetizadas com amônia.

**Fonte:** Autora, 2024.

Na figura 28 curva apresentada mostra a distribuição do volume adsorvido em função do diâmetro de poros para hidrotalcitas de Mg/Al com diferentes razões molares (0,20, 0,25 e 0,33), utilizando o método BJH (Barrett–Joyner –Halenda).



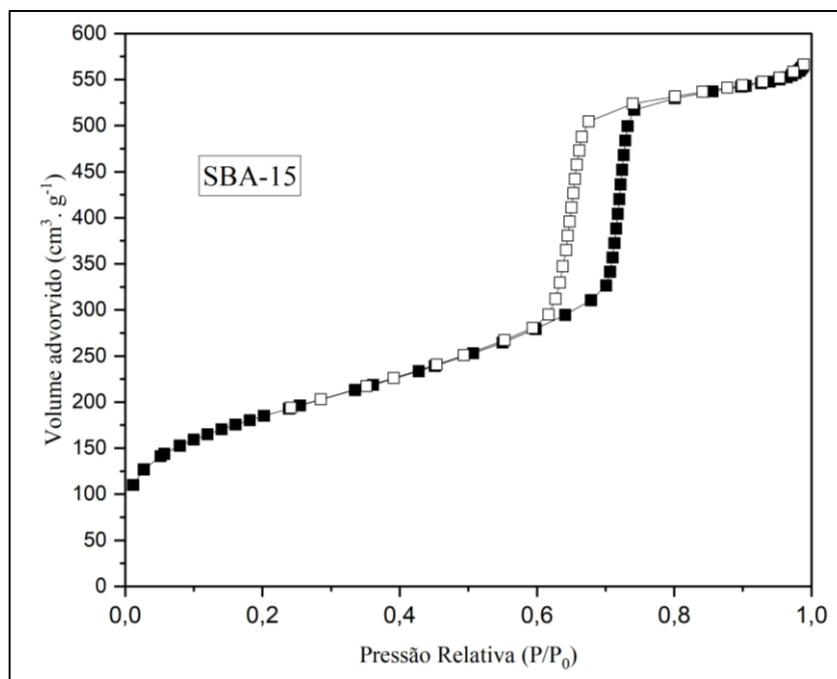
**Figura 28:** Curva de distribuição de diâmetro de poro obtidos pelo método BJH para as amostras de hidrotalcita com razões em 0,20M Mg/Al; 0,25M Mg/Al; 0,33M Mg/Al.

**Fonte:** Autora, 2024.

As três amostras mostram uma clara distribuição de mesoporos (diâmetro entre 20 e 500 Å), característica comum em materiais porosos como hidrotalcitas. As diferenças no volume adsorvido e na posição dos picos indicam variações estruturais causadas pela razão de Mg/Al na síntese.

#### 4.2.3. Amostra de SBA-15

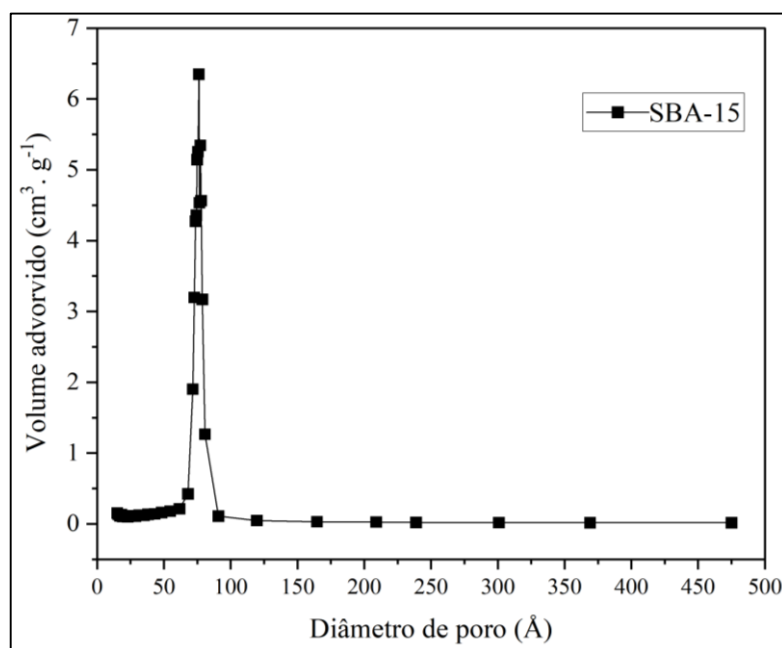
O valor de área específica BET da amostra de SBA-15 pura (662 m²/g) está de acordo com os valores relatados na literatura de Zhao *et al.*, (1998), que geralmente variam entre 500 e 1000 m²/g, dependendo das condições de natureza (como o tipo de surfactante e condições de calcinação) (SAMPIERE *et al.*, 2018). Isso reflete a alta mesoporosidade e organização estrutural da SBA-15, exclusivamente reconhecida como suporte catalítico (WU *et al.*, 2015). Na figura 29 observamos a isortema de adsorção e dessorção do tipo IV com histerese H1.



**Figura 29:** Isotermas de adsorção/dessorção da amostra de SBA-15.

**Fonte:** Autora, 2024.

O material da SBA-15 pura apresenta um volume mesoporoso de 0,8064 cm<sup>3</sup>/g, valor consistente com a literatura, que descreve volumes típicos de 0,6-1,2 cm<sup>3</sup>/g para SBA-15 sintetizadas detalhadamente (ZHAO *et al.*, 1998). Esse volume elevado está associado à organização estrutural hexagonal de seus mesoporos (figura 30).

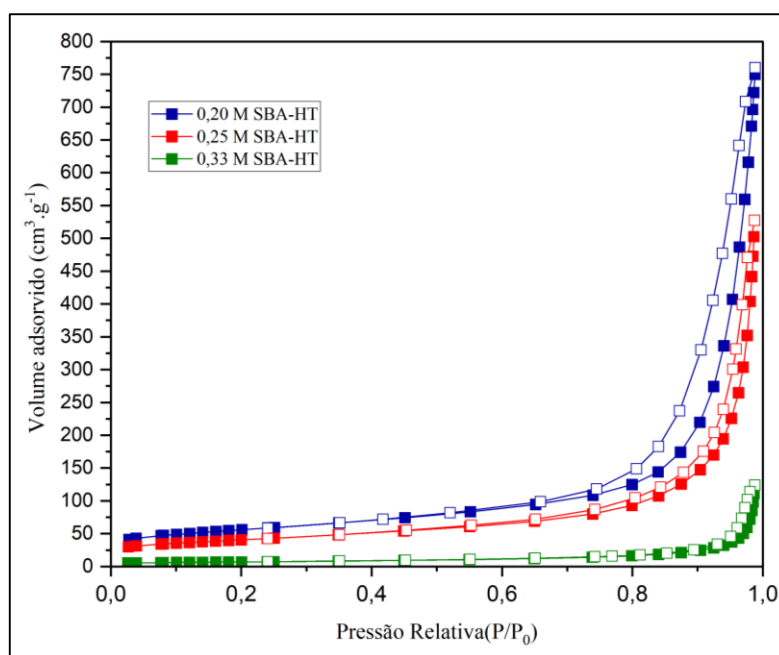


**Figura 30:** Curva de distribuição de diâmetro de poro obtidos pelo método BJH para as amostras da SBA-15.

**Fonte:** Autora, 2024.

#### 4.2.4. Amostras de hidrotalcita Mg/Al com suporte de SBA-15

Para as amostras de hidrotalcita suportadas em SBA-15 na figura 31 observamos a isoterma de adsorção e dessorção em diferentes razões molares (0,20; 0,25; 0,33).

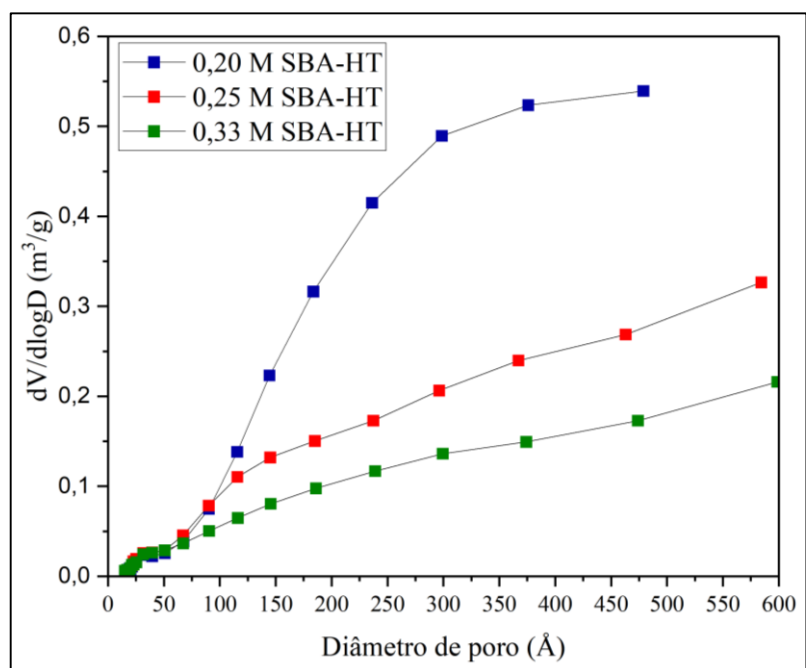


**Figura 31:** Isotermas de adsorção/dessorção da amostra de Hidrotalcita com suporte de SBA-15 (0,20M SBA-HT; 0,25M SBA-HT; 0,33M SBA-HT).

**Fonte:** Autora, 2024.

Um aumento no volume mesoporoso após impregnação com hidrotalcitas (0,4351-0,2962 cm<sup>3</sup>/g) é esperado, pois os poros da SBA-15 ficam parcialmente necessários. Isso é relatado na literatura, demonstrando que a funcionalidade do SBA-15 com hidrotalcitas geralmente sacrifica a mesoporosidade em troca de maior funcionalidade catalítica (SILVA *et al.*, 2019) (figura 32).

Na literatura, o material SBA-15 é frequentemente usado como suporte devido à sua alta área superficial e mesoporosidade. No entanto, sua funcionalidade catalítica é limitada sem modificações (WU *et al.*, 2015). As hidrotalcitas, por outro lado, são valorizadas por suas propriedades básicas e moderadamente área superficial, mas sofrem de baixa estabilidade térmica e acessibilidade de poros (SILVA *et al.*, 2018). A combinação desses materiais (SBA-HT) permite preservar parte da mesoporosidade da SBA-15 e introduzir sítios básicos e aumentar a funcionalidade química (MELO *et al.*, 2017).



**Figura 32:** Curva de distribuição de diâmetro de poro obtidos pelo método BJH para as amostras de HT suportadas em SBA-15.  
**Fonte:** Autora, 2024.

Na tabela 4 são apresentadas as propriedades texturais das amostras de hidrotalcitas de Mg/Al determinadas a partir da isoterma de adsorção de N<sub>2</sub>.

**Tabela 4:** Propriedades texturais das amostras caracterizadas por adsorção e dessorção de N<sub>2</sub>:

Amostras	Área Específica (m <sup>2</sup> /g)		Volume Específico (cm <sup>3</sup> /g)	
	BET	Externa (t-plot)	Microporos (t-plot)	Mesoporos (BJH)
0,20 M Mg/Al	127	110	0,0071	0,1812
0,25 M Mg/Al	99	92	0,0021	0,1553
0,33 M Mg/Al	84	70	0,0062	0,3860
0,20 M Mg/Al (NH <sub>3</sub> )	327	285	0,0163	1,0371
0,25 M Mg/Al (NH <sub>3</sub> )	251	222	0,0114	0,6930
0,33 M Mg/Al (NH <sub>3</sub> )	295	261	0,0131	0,9056
0,20 M SBA-HT	198	161	0,0162	0,7067
0,25 M SBA-HT	143	117	0,0118	0,4351
0,33 M SBA-HT	104	94	0,0039	0,2962
SBA-15	662	538	0,0478	0,8064

**Fonte:** Autora, 2024

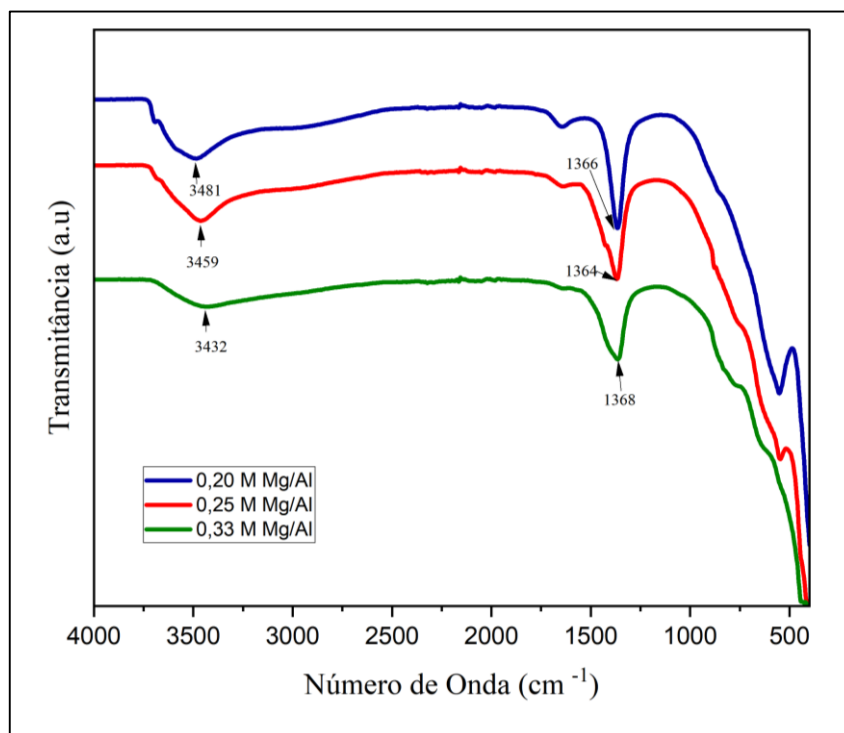
Na literatura, hidrotalcitas de Mg/Al costumam apresentar áreas superficiais entre 50-150 m<sup>2</sup>/g, dependendo da composição, método de síntese e condições de calcinação (XU *et al.*,

2020). Os valores observados (84-127 m<sup>2</sup>/g) para as hidrotalcitas puras são consistentes com esses números. No entanto, quando tratados com NH<sub>3</sub>, as áreas específicas aumentam significativamente (até 327 m<sup>2</sup>/g), o que é raro para hidrotalcitas tradicionais (SILVA *et al.*, 2018). Esse aumento está associado a modificações estruturais e maior acessibilidade dos poros devido ao tratamento, como também descrito por estudos que aplicam amônia ou outros agentes alcalinos para melhorar a dispersão de partículas (MELO *et al.*, 2017).

### 4.3. ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NO INFRAVERMELHO (FTIR)

#### 4.3.1. Amostras de hidrotalcita Mg/Al

Na Figura 33 são apresentados os espectros no infravermelho das amostras de hidrotalcita Mg/Al razões molares de Mg/Al (0,20, 0,25 e 0,33):



**Figura 33:** FTIR das amostras de Hidrotalcitas puras calcinadas 0,20M Mg/Al; 0,25M Mg/Al; 0,33M Mg/Al.

**Fonte:** Autora, 2024.

À medida que a razão de Mg/Al aumenta (de 0,20 para 0,33), a intensidade dos picos diminui, principalmente dos picos característicos da estrutura de hidrotalcita. Isso sugere uma menor ordem estrutural das amostras com maior teor de Mg.

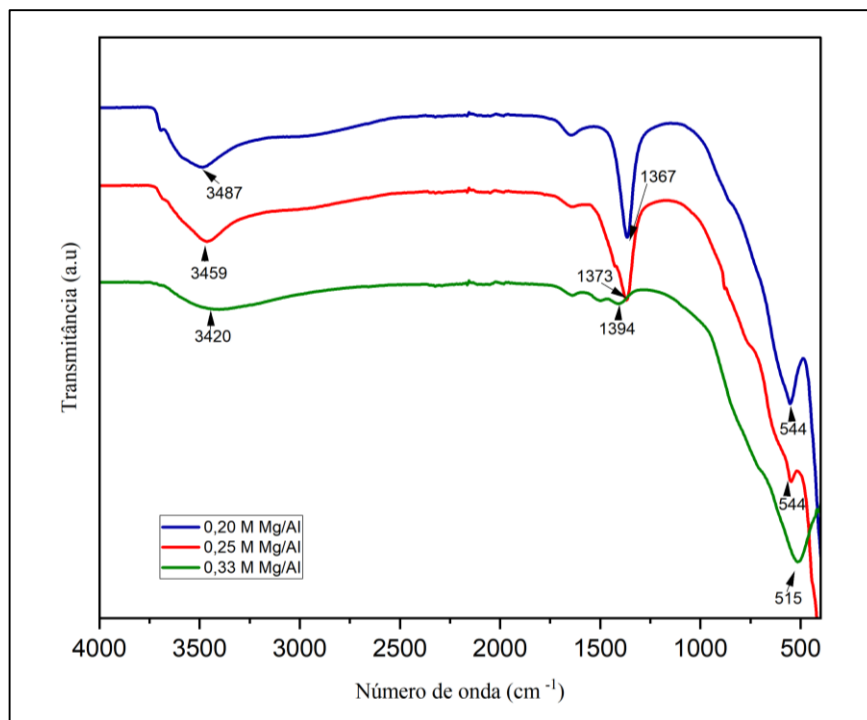


A seguir alguns pontos a serem observados:

- Existem picos ao redor de  $3481\text{ cm}^{-1}$ ,  $3459\text{ cm}^{-1}$  e  $3432\text{ cm}^{-1}$ . Estes picos são atribuídos à vibração de estiramento OH, inclusive à presença de grupos hidroxila ou água ligada;
- Observe-se a presença de picos em torno de  $1366$ ,  $1364$  e  $1368\text{ cm}^{-1}$ , que são característicos de vibrações associadas a grupos como nitratos ( $\text{NO}_3^-$ ) ou carbonatos ( $\text{CO}_3^{2-}$ ) (FROST, 2005);
- Picos menores que  $800\text{ cm}^{-1}$  estão relacionados às vibrações das ligações Mg-O ou Al-O, refletindo a estrutura da rede cristalina do material (CAVANI, 1991).

#### 4.3.2. Amostras de hidrotalcita Mg/Al preparada em meio amoniacal

Na Figura 34 são apresentados os espectros no infravermelho das amostras de hidrotalcita sintetizadas com diferentes razões molares de Mg (Mg+Al) (0,20, 0,25 e 0,33) em meio amoniacal. Alguns pontos de destaque na análise do espectro:



**Figura 34:** FTIR das amostras de Hidrotalcitas puras calcinadas com 0,20M Mg/Al; 0,25M Mg/Al; 0,33M Mg/Al com amônia no preparo da síntese.

**Fonte:** Autora, 2024.

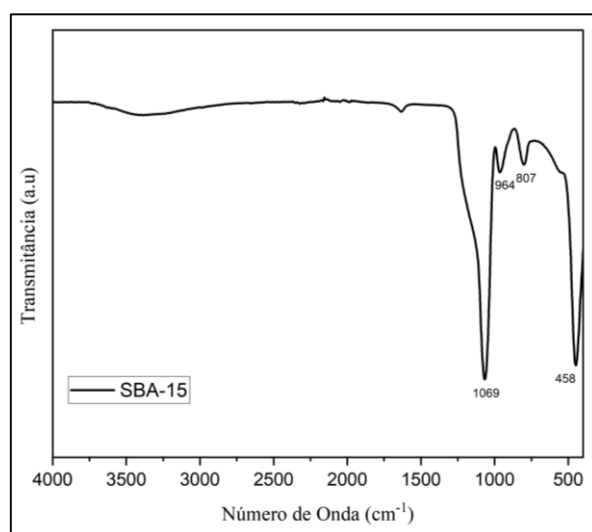
- Observa-se um pico largo centrado nas proximidades de  $3487\text{ cm}^{-1}$ ,  $3459\text{ cm}^{-1}$  e  $3420\text{ cm}^{-1}$ , que pode ser atribuída à vibração de estiramento OH.

- Picos de  $\sim 544\text{ cm}^{-1}$  e  $\sim 515\text{ cm}^{-1}$  são características das vibrações de ligação de metal-oxigênio (Mg-O e Al-O) presentes na estrutura da hidrotalcita. As diferenças entre as bandas podem ser resultado da variação na razão Mg/Al, que influencia a estrutura das lamelas da hidrotalcita.
- À medida que a razão de Mg/(Mg+Al) aumenta (de 0,20 a 0,33), algumas bandas diminuem de intensidade, o que sugere que a proporção entre os metais pode estar influenciando a organização estrutural e a quantidade de íons intercalados.

#### 4.3.3. Amostra de SBA-15

Para a amostra de SBA-15 podemos observar na figura 35 as seguintes características do espectro de infravermelho:

- O pico  $\sim 1069\text{ cm}^{-1}$  é um dos mais intensos no espectro e está associado às vibrações assimétricas de estiramento da ligação Si-O-Si, que é característica dos materiais à base de sílica.
- Em pico  $\sim 807\text{ cm}^{-1}$  é atribuído à vibração de estiramento simétrico Si-O-Si. É outra característica dos materiais de sílica, confirmando a presença de ligações de sílica na estrutura SBA-15.
- Em pico  $\sim 458\text{ cm}^{-1}$  está associada à vibração de flexão da ligação Si-O-Si. A presença desse pico reforça a confirmação de que o material é composto principalmente por estruturas de sílica.

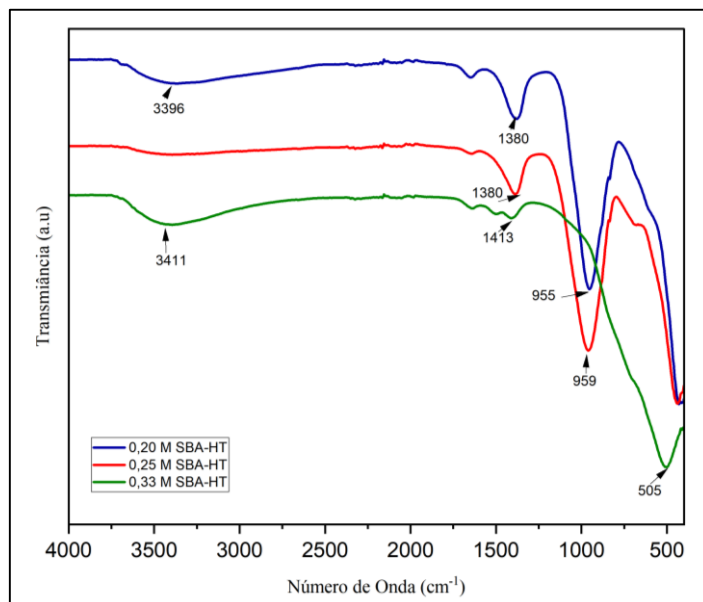


**Figura 35:** FTIR das amostras de SBA-15.

**Fonte:** Autora, 2024.

#### 4.3.4. Amostras de hidrotalcita Mg/Al suportadas em SBA-15

Na Figura 36 são apresentados os espectros no infravermelho das amostras de hidrotalcita com diferentes razões molares Mg/ (Mg +Al) (0,20, 0,25 e 0,33), suportadas em SBA-15 (SBA-HT).



**Figura 36:** FTIR das amostras de Hidrotalcitas com SBA-15 (0,20M SBA-HT; 0,25M SBA-HT; 0,33M SBA-HT).

**Fonte:** Autora, 2024.

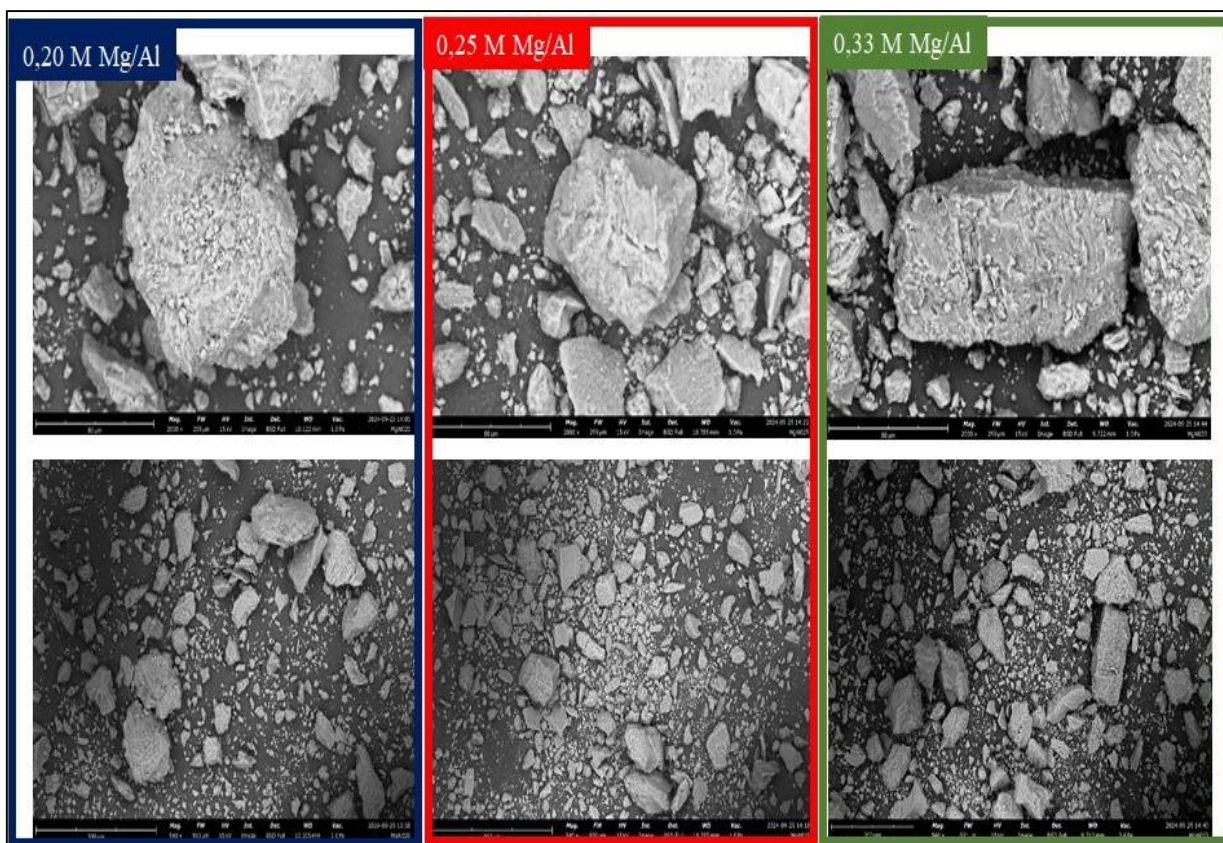
Alguns pontos a serem observados:

- Observa-se uma banda larga na região 3396 e 3411  $\text{cm}^{-1}$ , associada ao estiramento OH, atribuindo a presença de grupos hidroxila e água adsorvida, que são comuns na estrutura da hidrotalcita e da SBA -15.
- Os picos próximas de 1380  $\text{cm}^{-1}$  e 1413  $\text{cm}^{-1}$  estão associadas aos íons carbonato ( $\text{CO}_3^{2-}$ ) intercalados, que são comuns em estruturas de hidrotalcitas.
- Na região de 955 e 959  $\text{cm}^{-1}$  podem ser atribuídas a vibrações de estiramento de ligações Si-O ou Si-OH da SBA-15. Esses picos indicam a contribuição do suporte de sílica (SBA-15) na estrutura total do material composto (MALDONADO, 2014).
- Um pico em torno de 505  $\text{cm}^{-1}$  está geralmente associada a vibrações de ligações metal-oxigênio (como Mg-O e Al-O) típicas da estrutura da hidrotalcita. Esse pico sugere que a estrutura de hidrotalcita permaneça preservada, apesar de ser suportada na SBA-15.

## 4.4 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

### 4.4.1. Amostras de hidrotalcita Mg/Al

As micrografias obtidas por Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) das hidrotalcitas das amostras de hidrotalcita com diferentes razões molares Mg/(Mg+Al) (0,20, 0,25 e 0,33). Na Figura 37 revela diferenças estruturais significativas entre as amostras. As imagens apresentadas incluem ampliações de 2000X, que permitem a observação detalhada da morfologia das partículas, e 540X, que oferecem uma visão geral da distribuição e tamanho dos aglomerados.



**Figura 37:** MEV das amostras de hidrotalcitas puras calcinadas 0,20M Mg/Al, 0,25M Mg/Al, 0,33M Mg/Al (superior) 80 µm e amplificação 2000X; (inferior) 300 µm e amplificação 540X.

**Fonte:** Autora, 2024.

Na razão molar Mg/(Al+Mg) 0,20, as imagens de ampliação de 2000X mostram partículas menores e mais uniformes, com uma textura relativamente compacta e presença de aglomerados mais finos. Segundo estudos na literatura, partículas menores e uniformes podem

ser resultado de uma maior disponibilidade de magnésio no processo de síntese, que aumenta o crescimento cristalino (CAVANI *et al.*, 1991). A ampliação de 540X revela que as partículas possuem menor coesão e aparência dispersa, o que é específico de estruturas mais cristalinas.

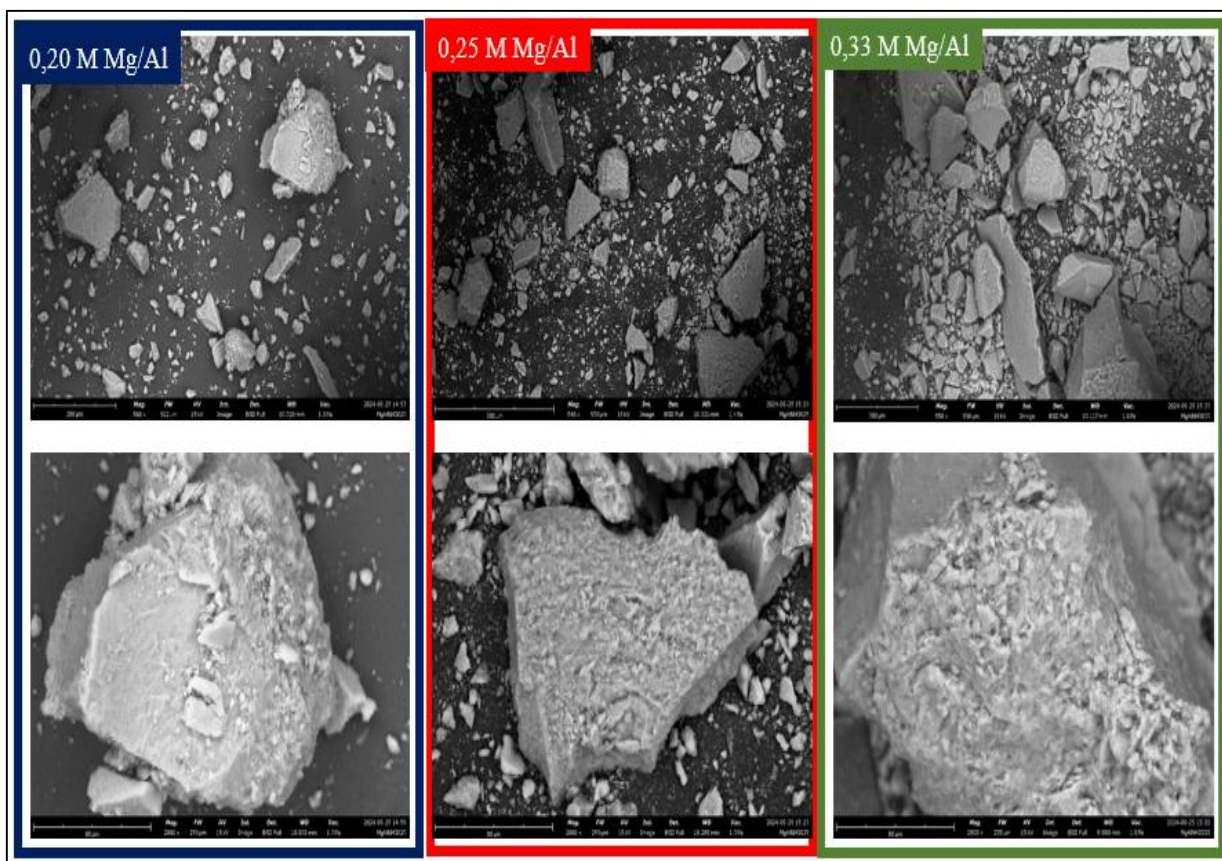
Com o aumento da razão molar para 0,25, observa-se uma evolução no crescimento das partículas. Na ampliação de 2000X, os aglomerados se mostram maiores e mais densos, com alguma lamelaridade (CAVANI *et al.*, 1991). A ampliação de 540X apresenta partículas de tamanhos variados, diminuindo uma distribuição menos uniforme em relação à razão 0,20. A formação de partículas maiores e mais heterogêneas pode ser atribuída à maior disponibilidade de magnésio, o que promove o crescimento das lamelas características das hidrotalcitas (REDDY *et al.*, 2001).

Na razão molar  $Mg/(Al+Mg)$  0,33, as micrografias de com ampliação de 2000X revelam aglomerados bem definidos, com partículas de bordas retangulares e maior densidade. Isso está de acordo com a literatura, que sugere que maiores razões  $Mg/Al$  favorecem a formação de estruturas lamelares coesas e bem organizadas (EVANS & SLADE, 2006). As imagens de 540X mostram grandes aglomerados, confirmando a maior interação entre as partículas e a coesão estrutural. Este comportamento reflete o efeito positivo de magnésio na estabilidade e formação das hidrotalcitas (TRIFIRÒ *et al.*, 2001).

#### **4.4.2. Amostras de hidrotalcita $Mg/Al$ sintetizadas em meio amoniacal**

As micrografias de microscopia eletrônica de varredura das amostras de hidrotalcitas sintetizadas em meio amoniacal, com diferentes razões molares  $Mg/(Al+ Al)$  (0,20, 0,25 e 0,33), apresenta características específicas relacionadas às condições de síntese. As imagens com ampliações de 540X (superior) e ampliação 2000X (inferior) permitem observar a morfologia geral e detalhes texturais das partículas (figura 38).





**Figura 38:** MEV das amostras de hidrotalcitas calcinadas sintetizadas em meio amoniacal 0,20M Mg/Al, 0,25M Mg/Al, 0,33M Mg/Al (inferior) 80 µm e amplificação 2000X; (superior) 300 µm e amplificação 540X.

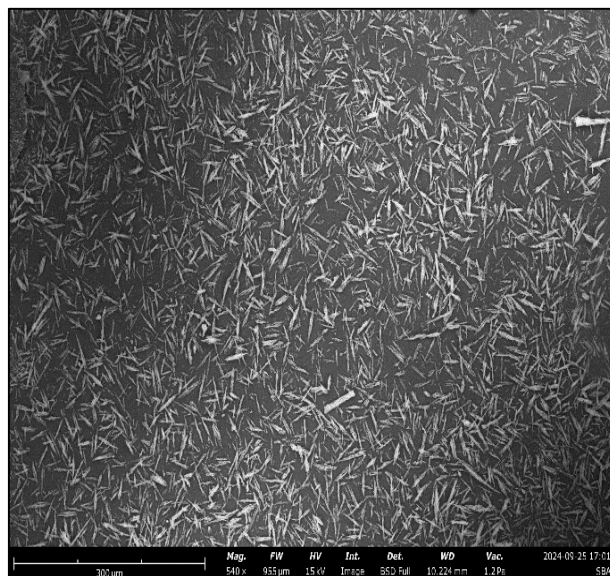
**Fonte:** Autora, 2024.

Nas amostras com razão molar  $Mg/(Mg+Al)$  igual a 0,20, observa-se um crescimento das partículas e maior aglomeração, com destaque para a maior concentração de magnésio favorecendo a cristalização e resistência térmica após a calcinação (EVANS & SLADE, 2006). Amostras com razão molar (0,33) são mais porosas e fragmentadas, o que pode beneficiar aplicações que exigem alta área superficial. A calcinação promoveu a desaglomeração parcial e exposição de texturas porosas nas amostras, enquanto em algumas as partículas aparentam maior coesão e aglomeração, preservando estruturas maiores. A porosidade e os sítios ativos expostos em 0,20 e 0,25 são projetados para aplicações em catálise heterogênea, enquanto a estrutura mais coesa em 0,33 pode ser vantajosa em sistemas que exigem maior estabilidade térmica.

#### 4.4.3. Amostra de SBA-15

Na amostra da peneira mesoporosa SBA-15 a imagem com ampliação de 540X mostra partículas altamente organizadas com uma morfologia fibrilar e aglomerações lineares

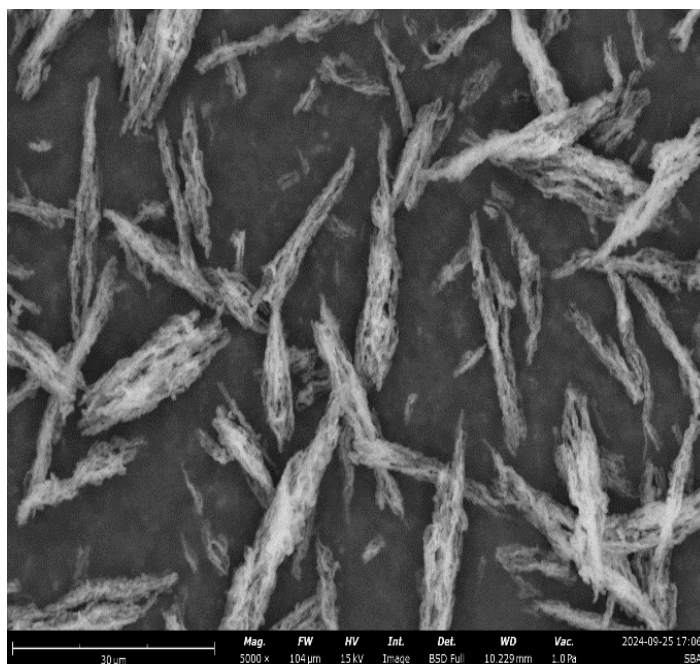
característica. A SBA-15 é conhecida por sua estrutura hexagonal ordenada composta de poros mesoscópicos e superfícies organizadas (VALENZUELA *et al.*, 2010). Isso é consistente com a disposição uniforme e linear observada na figura 39.



**Figura 39:** Amostra de SBA-15 com ampliação de 540X e 300 μm micrômetros.  
**Fonte:** Autora, 2024.

As fibras observadas parecem estar em uma faixa sem a presença significativa de partículas fora do padrão morfológico. Essa uniformidade é fundamental para garantir propriedades como alta área superficial específica e volume de poros adequados para aplicações catalíticas e de adsorção (RYOO *et al.*, 1999).

Para a ampliação maior de 5000X e 30 micrômetros (figura 40) mostra partículas uniformes e organizadas, características de um material bem sintetizado. A morfologia fibrilar e a disposição projetada, porém controlada, indicam propriedades detalhadas, como alta área superficial e mesoporosidade controlada, sendo consistentes com a estrutura hexagonal ordenada descrita na literatura (VALENZUELA *et al.*, 2010; ZHANG *et al.*, 2005).



**Figura 40:** Amostra de SBA-15 com ampliação de 5000X e 30 µm micrômetros.

**Fonte:** Autora, 2024.

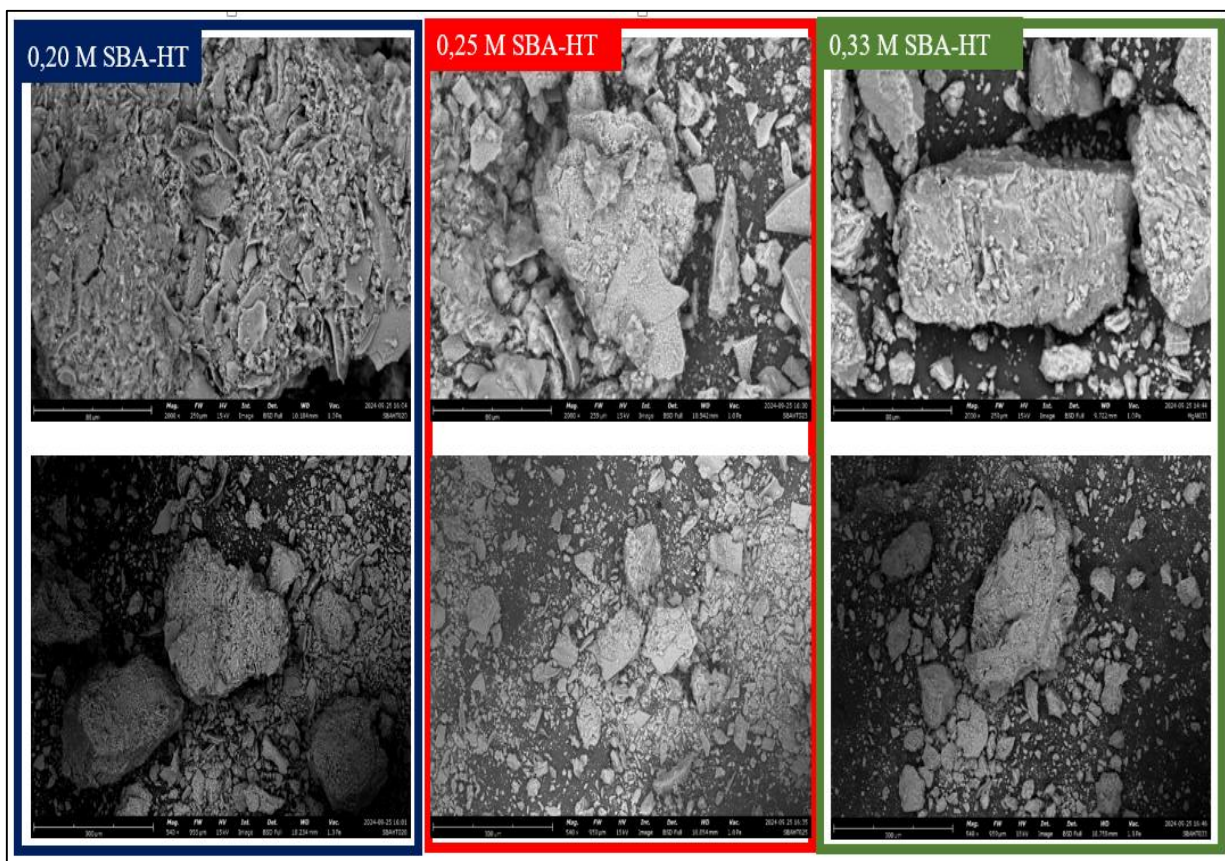
Observa-se que as partículas possuem formato alongado e estão entrelaçadas de forma, formando uma matriz densa. Essa estrutura é característica do processo de formação da SBA-15 baseada em moldes estruturantes como surfactantes tribloco (TEMPLIN *et al.*, 1997).

A boa organização observada reflete a eficiência do processo de síntese e controle de condições como pH, temperatura e concentração de surfactante, que influenciam diretamente na qualidade final do material (GARCIA-BLANCO *et al.*, 2007).

#### 4.4.4. Amostras de hidrotalcita Mg/Al suportadas em SBA-15

Para as amostras de hidrotalcita suportados em SBA-15 em diferentes razões molares (0,20; 0,25; 0,33) (figura 41) revela diferenças morfológicas significativas tanto nas imagens de ampliação de 2000X (superior) quanto de 540X (inferior). Essas diferenças são influenciadas pelas proporções molares de magnésio e alumínio e pela interação entre a estrutura porosa da SBA-15 e as hidrotalcitas.





**Figura 41:** MEV das amostras de hidrotalcitas suportadas em SBA-15 em diferentes razões molares (0,20, 0,25 0,33) (superior) 80  $\mu\text{m}$  e amplificação 2000X; (inferior) 300  $\mu\text{m}$  e amplificação 540X.

**Fonte:** Autora, 2024.

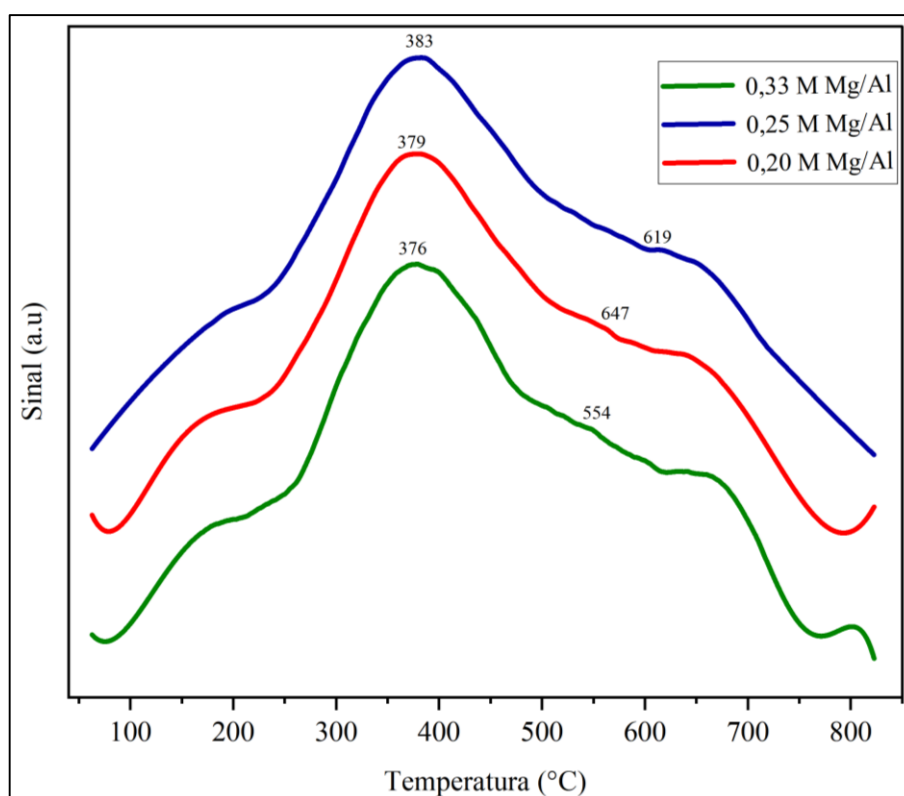
Observe-se uma textura altamente rugosa e heterogênea. A superfície parece desorganizada, com aglomerados menores dispersos ao longo do suporte SBA-15. As partículas são de tamanho limitado, com fragmentação evidente e menor densidade de aglomeração em comparação com as amostras de proporções molares mais altas.

Os aglomerados são mais numerosos e apresentam maior estabilidade estrutural, com partículas de tamanhos mais variados. Há interação entre a hidrotalcita e a superfície do SBA-15, resultando em aglomerados mais densos. Essa coesão pode ser atribuída à maior disponibilidade de magnésio, que facilita a formação de lamelas organizadas (VALENZUELA *et al.*, 2010).

## 4.5 QUIMISSORÇÃO ATRAVÉS DE TPD-CO<sub>2</sub>

### 4.5.1. Amostras de hidrotalcita Mg/Al

Análise por TPD-CO<sub>2</sub> apresentada na Figura 42 indica a basicidade das amostras com diferentes relações molares de Mg/Al (0,33 M, 0,25 M, e 0,20 M). A basicidade é atribuída à capacidade das superfícies das amostras de adsorver e dessorver CO<sub>2</sub>, sendo um indicador importante de propriedades catalíticas (SMOLÁKOVÁ *et.al.*, 2017).



**Figura 42:** Perfil de TPD-CO<sub>2</sub> para amostras de hidrotalcita puras (0,20 Mg/Al; 0,25 Mg/Al; 0,33 Mg/Al).  
**Fonte:** Autora, 2024.

De acordo com a Figura 37, a temperatura de dessorção, que está diretamente relacionada à força dos sítios básicos, apresenta valores diferentes entre as amostras. A amostra 0,20 Mg/Al tem temperatura de 383°C, indica sítios básicos moderados, enquanto a amostra 0,25 Mg/Al apresenta uma temperatura um pouco maior, 397°C, apontando sítios básicos mais fortes. Já a amostra 0,33 Mg/Al, com uma temperatura de 376°C, possui sítios básicos menos fortes. Esses resultados sugerem que, com o aumento da razão Mg/Al, pode haver formação de óxidos.

A tabela 5 apresentada demonstra os resultados da análise de TPD-CO<sub>2</sub> para hidrotalcitas calcinadas com diferentes razões molares de Mg/Al (0,20, 0,25 e 0,33), características como temperatura de dessorção, que reflete a força dos sítios básicos, e a quantidade total de sítios básicos em (mmol CO<sub>2</sub>/g).

**Tabela 5:** Quantidade de sítios básicos presente nas hidrotalcitas calcinadas em diferentes razões molares (0,20 Mg/Al; 0,25MMg/Al; 0,33 Mg/Al).

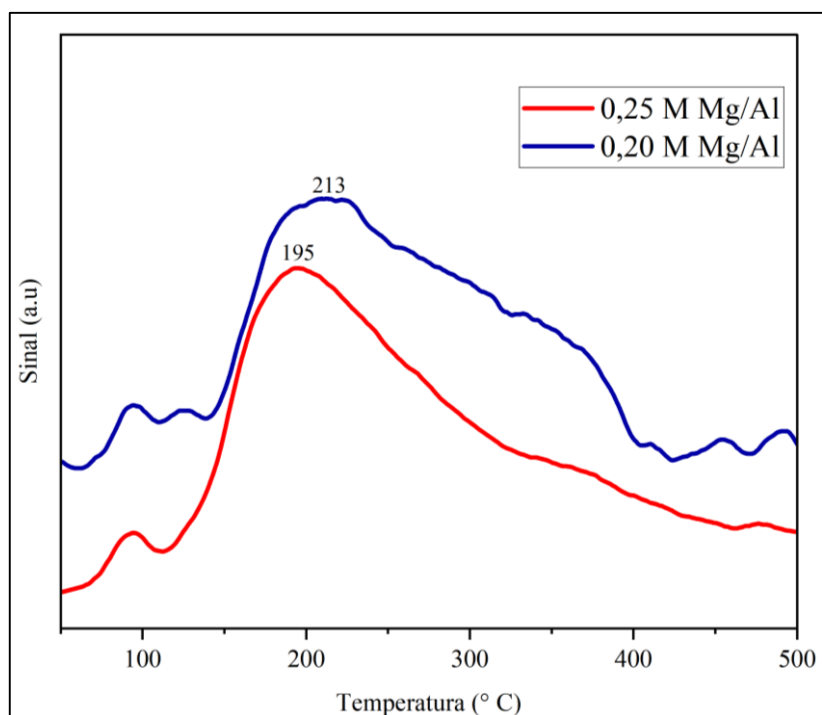
<b>Características</b>	<b>Amostras</b>		
	<b>0,20 Mg/Al</b>	<b>0,25 Mg/Al</b>	<b>0,33 Mg/Al</b>
<b>Temperatura (°C)</b>	383	397	376
<b>Quantidade de Sítios básicos (mmol CO<sub>2</sub>/g)</b>	0,679	0,673	0,424

**Fonte:** Autora, 2024.

Em relação à quantidade de sítios básicos (Tabela 4), a amostra 0,20 Mg/Al apresenta o maior valor, com 0,679 mmol CO<sub>2</sub>/g, seguida de perto pela amostra 0,25 Mg/Al, com 0,673 mmol CO<sub>2</sub>/g. A amostra 0,33 Mg/Al apresenta o menor valor, 0,424 mmol CO<sub>2</sub>/g, indicando uma redução significativa na quantidade de sítios básicos disponíveis. Esse comportamento pode ser explicado pela dispersão do Mg e Al. Em menores razões de Mg/Al, há uma melhor integração do Mg, resultando em maior acessibilidade e uniformidade dos sítios básicos. Já em razões maiores, como 0,33, ocorre a redução de sítios básicos, conforme observado nas referências bibliográficas sobre óxidos mistos (SMOLÁKOVÁ *et al.*, 2017).

#### **4.5.2. Amostras de hidrotalcita Mg/Al sintetizadas em meio amoniacal**

A análise de TPD-CO<sub>2</sub> mostrada na Figura 43 avalia a basicidade de hidrotalcitas com diferentes razões molares de Mg/Al (0,25 e 0,20). A presença de picos a diferentes temperaturas indica a força e a quantidade dos sítios básicos, fundamentais para aplicações catalíticas. Neste caso, o uso de amônia no preparo pode fornecer informações complementares e a basicidade dos materiais.



**Figura 43:** Perfil de TPD-CO<sub>2</sub> para amostras de hidrotalcita sintetizada em meio amoniacal em diferentes razões molares (0,20M Mg/Al; 0,25M Mg/Al).

**Fonte:** Autora, 2024.

Conforme a Figura 43, a amostra 0,20 M Mg/Al apresenta um pico principal a 213°C, enquanto a amostra 0,25 M Mg/Al apresenta um pico principal a 195°C. Estes picos refletem sítios básicos de força moderada, que são característicos de hidrotalcitas, indicando a capacidade de adsorção e dessorção de CO<sub>2</sub>.

- A amostra 0,20 M Mg/Al tem maior intensidade no pico principal (213°C), indicando maior quantidade de sítios básicos disponíveis, o que pode estar associado a uma estrutura mais aberta ou a maior dispersão do magnésio.
- A amostra 0,25 M Mg/Al, embora com menor intensidade no pico, apresenta uma dessorção em temperaturas próximas, sugerindo uma menor quantidade de sítios básicos.

**Tabela 6:** Quantidade de sítios básicos presente nas hidrotalcitas calcinadas sintetizadas em meio amoniacal.

Características	Amostras	
	0,20 Mg/Al	0,25 Mg/Al
<b>Temperatura (°C)</b>	213	195
<b>Quantidade de Sítios básicos (mmol CO<sub>2</sub>/g)</b>	0,588	0,557

**Fonte:** Autora, 2024.

- A amostra 0,20 M Mg/Al apresenta maior quantidade de sítios básicos (0,588 mmol CO<sub>2</sub>/g) em comparação à amostra 0,25 M Mg/Al (0,557 mmol CO<sub>2</sub>/g) (tabela 6), apesar de ambas apresentarem sítios básicos de força similar (temperaturas próximas de 208°C e 195°C, respectivamente).
- Isso sugere que a composição Mg/Al 0,20 M otimiza a criação de sítios básicos na superfície, possivelmente devido a uma melhor dispersão do Mg na matriz de Al. Este equilíbrio proporciona maior acessibilidade aos sítios básicos.

Ambas as amostras têm picos de temperatura de dessorção relativamente baixos (< 300°C), estabelecendo níveis básicos de força moderada. Sítios básicos com essa força são ideais para reações catalíticas como transesterificação de óleos para biodiesel e valorização de biomassa (NISHIMURA & EBITANI, 2018).

Não foi possível determinar a basicidade das amostras de SBA-HT devido a um problema ocorrido com o equipamento.

## 4.6 AVALIAÇÃO CATALÍTICA

A avaliação catalítica das amostras de hidrotalcita Mg/Al em diferentes razões molares (0,20; 0,25; 0,33) e uma peneira mesoporosa (SBA-15) foram testadas na reação de transesterificação para produção de biodiesel com óleo de soja e metanol. As amostras foram diluídas em um solvente orgânico (hexano) com concentração das amostras em 0,02 g/mL.

A análise do biodiesel é frequentemente realizada por cromatografia a gás, que permite determinar a composição dos ésteres metílicos e monitorar a presença de impurezas. A eficiência catalítica pode ser correlacionada com o perfil de conversão obtido nessa análise. Estudos recentes sugerem que a proporção ideal de Mg/Al e a presença de SBA-15 aumentam a produção de biodiesel com alta pureza (>96,5%), conforme normas como a EN 14214 (SILVA *et al.*, 2024).

As análises foram realizadas em um cromatógrafo à gás (CG) na Fundação Osvaldo Cruz (FIOCRUZ) no Instituto de Tecnologia em Fármacos Farmanguinhos, aguardando ainda resultados.

Os estudos baseados em hidrotalcitas, com ou sem suporte SBA-15, evidenciam avanços inovadores no campo da catálise heterogênea aplicada à produção de biodiesel. Estudos contínuos são necessários para melhorar as configurações de propriedades e ocorrências, promovendo uma aplicação mais ampla em escala industrial.

## 5. CONCLUSÕES

A análise de DRX confirma a formação de hidrotalcitas com estrutura cristalina bem definida. A análise mostrou que as amostras nas razões molares (0,20, 025) mantiveram a ordenação cristalina mesmo após o processo de calcinação, o que é fundamental para preservação das propriedades catalíticas. Nos resultados apoiados no SBA-15, é explicado uma boa integração entre a hidrotalcita e o suporte mesoporoso, sem comprometer a estrutura do SBA-15 exceto a amostras de razão molar 0,33 que apresentou perfil amorfo, pois está próximo da razão máxima de uma hidrotalcita.

Uma análise no BET revelou que a incorporação da hidrotalcita no SBA-15 não comprometeu significativamente a área específica do suporte mesoporoso, que se manteve elevada, favorecendo a dispersão dos sítios ativos. A grande área superficial e o volume de poros do SBA-15 garantem uma melhor acessibilidade das moléculas reagentes, otimizando a eficiência catalítica.

As análises de FTIR mostrou que as ligações químicas possuem características dos grupos hidróxido e dos íons intercalados nas hidrotalcita para as sínteses puras, diminuem que a estrutura lamelar foi preservada após o processo de síntese. No caso dos estudos apoiados, observou-se a presença de interações químicas entre a hidrotalcita e o SBA-15, contribuindo para a estabilidade do material.

As imagens do MEV revelou uma morfologia uniforme das hidrotalcitas e sua boa dispersão nos matérias com SBA-15. A análise evidenciou a formação de partículas bem distribuídas, sem aglomeração significativa, o que é crucial para maximizar a exposição dos sítios ativos e aumentar a eficiência catalítica.

Além disso, as sínteses preparadas em meio amoniacal apresentaram boa estabilidade estrutural, mas não superaram os resultados obtidos com o preparo convencional em termos de basicidade. Assim, a visão convencional mostrada é mais robusta e viável, especialmente para aplicações industriais.

## **6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS**

Como sugestão de trabalhos futuros, sugere-se um estudo da influência da temperatura de calcinação do catalisador SBA-HT. Uma análise termogravimétrica pode ser integrada à caracterização dos estudos para avaliar a estabilidade térmica e os processos de manipulação. Especificamente, a Análise Termogravimétrica (TGA) pode ser usada para identificar as etapas de perda de massa relacionadas à desidratação, colocação de ânions intercalados e calcinação da hidrotalcita. Monitorar a interação entre a hidrotalcita e o SBA-15, observando se há variações no comportamento térmico em função da síntese.

Concluir a avaliação catalítica e fazer uma variação maior no tempo de reação, estabelecer o tempo ideal para atingir conversão de 99% de biodiesel, eficiência e custo.

Otimizar o processo de biodiesel usando o catalisador SBA-15/HT através da técnica de planejamento de experimentos. Estudar o desempenho dos desenvolvimentos em reações de transesterificação diferentes fases reacionais como em fase gasosa, comparando com a fase líquida. Analisar a influência de diferentes condições operacionais, como pressão e temperaturas mais elevadas, no desempenho catalítico em fases separadas.

Desenvolver modelos cinéticos que correlacionem (tempo, temperatura, razões molares) para otimizar a produção de biodiesel, permitindo condições industriais.



## 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABBASZAADEH, A., GHOBADIAN, B., OMIDKHAH, M. R., & NAJAFI, G. Current biodiesel production technologies: A comparative review. **Energy Conversion and Management**, v. 63, p. 138-148, 2012.
- ABDULLAH, A.Z.; RAZALI, N.; LEE, K.T. Influence of the silica-to-surfactant ratio and the pH of synthesis on the characterization of mesoporous SBA-15. **J. Phys. Sci.**, v. 21, n. 2, p. 2010.
- AMAL, R., & USMAN, M. A review of breakthroughs in biodiesel production with transition and non-transition metal-doped CaO nano-catalysts. **Biomass and Bioenergy**, v. 184, p. 107158, 2024.
- ANP; Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis; Vol. 2023.
- ATABANI, Abrangente. **Revisões de energia renovável e sustentável**, v. 16, 2014.
- ATKINS, P.; JONES, L. **Princípios de Química: Questionando a vida moderna e o meio ambiente Bookman**, 2006.
- BECK, JS; VARTULI, JC; ROTH, WJ; LEONOWICZ, ME; KRESGE, CT; SCHMITT, KD; SCHLENKER, J. A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates. **Journal of the American Chemical Society**, v. 114, n. 27, p. 10834-10843, 1992.
- BRAMANTI, E., BONACCORSI, L., CAMPANELLA, B., FERRARI, C., MALARA, A., & FRENI. Structural characterization of electrospun tetraethylortosilicate (TEOS)/Polyvinylpyrrolidone (PVP) microfibers. **Química e Física de Materiais**, p. 287, 2022.
- BRASIL, H., PEREIRA, P., CORREA, J., & RODRIGUES, E. Preparation of hydrotalcite–hydroxyapatite material and its catalytic activity for transesterification of soybean oil. **Research Gate**, v. 1, p. 471-478, 2014.
- BRINKER, CJ, & SCHERER, GW Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing. **Academic press**, 2013.

BUKHARI, S. N. Tailoring the properties and catalytic activities of Ni/SBA-15 via different TEOS/P123 mass ratios for CO<sub>2</sub> reforming of CH<sub>4</sub>. **Journal of environmental chemical engineering**, v. 5, n. 4, p. 3122-3128, 2017.

CAO, K., YU, Z., & YIN, D. Preparation of Ce-MOF@ TEOS to enhance the anti-corrosion properties of epoxy coatings. **Progress in Organic Coatings**, v. 135, p. 613-621, 2019.

CAVANI, F., TRIFIRÒ, F., & VACCARI, A. Hydrotalcite-type anionic clays: Preparation, properties and applications. **Catalysis Today**, v. 11, n. 2, p. 173-301, 1991.

CHAGAS, L. H., DE FARIAS, S. B., LEITÃO, A. A., DINIZ, R., CHIARO, S. S., SPEZIALI, N. L. & MUSSEL, W. N. Comparação estrutural entre amostras de materiais tipo hidrotalcita obtidas a partir de diferentes rotas de síntese. **Química Nova**, v. 35, p. 1112-1117, 2012.

CONCEIÇÃO, L. D., PERGHER, S. B., MORO, C. C., & OLIVEIRA, L. C. Compósitos magnéticos baseados em hidrotalcitas para a remoção de contaminantes aniônicos em água. **Química Nova**, v.30, p. 1077-1081, 2017.

CRAWLEY, MATTHEW L.; TROST, BARRY M. (ED.). Aplicações da catálise de metais de transição na descoberta e desenvolvimento de fármacos: uma perspectiva industrial. John Wiley & Sons, 2012.

CREASEY, J. J., CHIEREGATO, A., MANAYIL, J. C., PARLETT, C. M., WILSON, K., & LEE, A. F. Alkali-and nitrate-free synthesis of highly active Mg–Al hydrotalcite-coated alumina for FAME production. **Catalysis Science & Technology**, v. 4(3), p. 861-870, 2014.

CREPALDI, E. L., & VALIM, J. B. Layered double hydroxides: structure, synthesis, properties and applications. **Química Nova**, v. 21, p. 300-311, 1998.

DAHDAH, E., ESTEPHANE, J., TALEB, Y., EL KHOURY, B., EL NAKAT, J., & AOUAD, S. The role of rehydration in enhancing the basic properties of Mg–Al hydrotalcites for biodiesel production. **Sustainable Chemistry and Pharmacy**, v. 22, p. 100487, 2021.

DA SILVA, RENATO F. A Difração de Raios X: uma técnica de investigação da estrutura cristalina de materiais. **Revista Processos Químicos**, v. 14, n. 27, p. 73-82, 2020.

DANTAS, Sandra Cristina. Influência do teor e efeito promotor de Ag, Fe, Pd e Pt ao catalisador Ni/CeZrO<sub>2</sub> nas reações de oxidação parcial e reforma autotérmica do metano. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2014.

DEBECKER, D. P., GAIGNEAUX, E. M., & BUSCA, G. Exploring, tuning, and exploiting the basicity of hydrotalcites for applications in heterogeneous catalysis. **Chemistry–A European Journal**, v. 15(16), p. 3920-3935, 2009.

ERTL, GERHARD; FREUND, HANS-JOACHIM. Catalysis and surface science. **Physics Today**. v. 52.p. 1, 1999.

EVANS, DAVID G.; SLADE, ROBERT C. T. Structural aspects of layered double hydroxides. **Layered double hydroxides**, p. 1-87, 2006.

FECHETE, IOANA; WANG, YE; VÉDRINE, JACQUES C. The past, present and future of heterogeneous catalysis. **Catalysis Today**, v. 189, n. 1, p. 2-27, 2012.

FROST, R. L.; WEIER, M. L.; MARTENS, W. Thermal decomposition of jarosites of potassium, sodium and lead. **Journal of thermal analysis and calorimetry**, v. 82, n. 1, p. 115-118, 2005.

GAJARDO, J, COLMENARES-ZERPA, J., PEIXOTO, A. F., SILVA, D. S. A., SILVA, J. A., GISPert-GUIRADO, F, & CHIMENTÃO, R. J. Revealing the effects of high Al loading incorporation in the SBA-15 silica mesoporous material. **Journal of Porous Materials**, v. 30, n. 5, p. 1687-1707, 2023.

GAURAV, A., LEITE, M. L., Ng, F. T., & REMPEL, G. L. Transesterification of triglyceride to fatty acid alkyl esters (biodiesel): comparison of utility requirements and capital costs between reaction separation and catalytic distillation configurations. **Energy & fuels**, v.27(11), p. 6847-6857, 2013.

GUO, X., ZHANG, L., & CHEN, J. Óxidos mistos de Mg-Al derivados de hidrotalcita como catalisadores de base sólida para produção de biodiesel. **Fuel Processing Technology**, v. 109, p. 27-33, 2013.

HASANNIA, SAEED; KAZEMEINI, MOHAMMAD; SEIF, ABDOLVAHAB. Optimizing parameters for enhanced rapeseed biodiesel production: A study on acidic and basic carbon-based catalysts through experimental and DFT evaluations. **Energy Conversion and Management**, v. 303, p. 118201, 2024.

HORVÁTH, IT, & KALLO, D. Homogeneous catalysis: principles and industrial practice. **Chemical Reviews**, v. 118(1), p.1-38, 2018.

HUTSON, N. D., & ATTWOOD, B. C. High temperature adsorption of CO<sub>2</sub> on various hydrotalcite-like compounds. **Adsorption**, v. 14, p. 781-789, 2008.

IGLESIAS, J., MELERO, J. A., BAUTISTA, L. F., MORALES, G., SÁNCHEZ-VÁZQUEZ, R., ANDREOLA, M. T., & LIZARRAGA-FERNÁNDEZ, A. Zr-SBA-15 as an efficient acid catalyst for FAME production from crude palm oil. **Catalysis Today**, v. 167(1), p. 46-55, 2011.

JI, CHANGCHUN; WANG, YUDONG; ZHAO, NING. Synthesis of CuAl hydrotalcite-SBA-15 composites and CO<sub>2</sub> capture using the sorbent. **Applied Surface Science**, v. 481, p. 337-343, 2019.

KARTHIKEYAN, C., & KARUPPUCHAMY, S. Transesterification of Madhuca longifolia derived oil to biodiesel using Mg–Al hydrotalcite as heterogeneous solid base catalyst. **Materials Focus**, v. 6(2), p.101-106, 2017.

KIM, H. S., D. S., KIM, G. H., & KUM, D. W. Analysis of X-ray diffraction patterns from mechanically alloyed Al-Ti powders. **Metals and Materials**, v. 2, p. 15-21, 1996.

KLOPROGGE, JT, HICKEY, L., & FROST, RL. The effects of synthesis pH and hydrothermal treatment on the formation of zinc and aluminum hydrotalcites. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 153(1), p. 118-126, 2000.

KRESGE, CT, LEONOWICZ, ME, ROTH, WJ, VARTULI, JC, & BECK, JS. Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism. **Nature**, v. 359(6397), p. 710-712, 1992.

KUMAR, S., KUMAR, G., SAROHA, B., & GULATI, K. Metal oxide heterostructures as catalysts in organic reactions. In *Metal Oxide-Based Heterostructures*. **Elsevier**. p. 417-451, 2023.

LEUNG, DENNIS YC; WU, XUAN; LEUNG, MICHAEL KWOK HI. A review on biodiesel production using catalyzed transesterification. **Applied energy**, v. 87, n. 4, p. 1083-1095, 2010.

LEVCHENKO, G., BUKIN, G., FYLYMONOV, H., LI, Q., GASPAR, A. B., & REAL, J. A. Electrical voltage control of the pressure-induced spin transition at room temperature in the microporous 3D polymer [Fe (pz) Pt (CN) 4]. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 123(9), p. 5642-5646, 2019.

LI, JR, KUPPLER, RJ, & ZHOU, HC. Selective gas adsorption and separation in metal–organic frameworks. **Chemical Society Reviews**, v. 38(5), p.1477-1504, 2009.

LI, S., ZHU, J., SHI, D., GUO, P., WANG, J., ZHAO, D., & MA, Y. Interfacial templating strategy for asymmetric mesoporous materials: synthesis and typical applications. **Next Materials**, v. 2, p. 100144, 2024.

LING, T. R., Li, Y. Y., TSAI, C. M., & HUNG, T. T. Biodiesel produced from waste cooking oil by microwave transesterification using inert aluminium foil (1%) as a heating promoter. **Sustainable Chemistry and Pharmacy**, v. 41, p. 101738, 2024.

LINS, PV DOS S. Síntese de composto MgAl-HDL/biocarvão de osso bovino para aplicação como agente adsorvente. 104 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal de Alagoas, Maceió, 2018.

MANIKANDAN, MARIMUTHU; SANGEETHA, PALANIVELU. Facile synthesis of nanoarchitected hydrotalcite/SBA-15 composites for the efficient conversion of levulinic acid to ethyl levulinate. **Silicon**, p. 1-6, 2022.

MALDONADO, CAROLINA SOLIS, C. S., DE LA ROSA, J. R., LUCIO-ORTIZ, C. J., HERNÁNDEZ-RAMÍREZ. Low concentration Fe-doped alumina catalysts using sol-gel and impregnation methods: the synthesis, characterization and catalytic performance during the combustion of trichloroethylene. **Materials**, v. 7, n. 3, p. 2062-2086, 2014.

- MELO, JP, COSTA, AL, & SOUZA, MA. Effect of chemical treatments on the porosity and structure of Mg/Al hydrotalcites. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 249, p. 90-100, 2017.
- MEYNEN, V., COOL, P., & VANSANT, E. F. Verified syntheses of mesoporous materials. **Microporous and mesoporous materials**, v.125 (3), p. 170-223, 2009.
- MEYNEN, V., COOL, P., VANSANT, E. F. Synthesis of siliceous materials with micro- and mesoporosity. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 104, p. 26-38, 2007.
- NEWMAN, SP, & JONES, W. Synthesis, characterization and applications of layered double hydroxides containing organic guests. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 137(2), p. 143-153, 1998.
- NGOMADE, Serges Bruno Lemoupi et al. Catalytic performances of CeO<sub>2</sub>@ SBA-15 as nanostructured material for biodiesel production from Podocarpus falcatus oil. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 194, p. 789-800, 2023.
- NGUYEN, T. P. B., LEE, J. W., SHIM, W. G., & MOON, H. Synthesis of functionalized SBA-15 with ordered large pore size and its adsorption properties of BSA. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 110(2-3), p. 560-569, 2008.
- NISHIMURA, S., & EBITANI, K. Ajustando basicidade e porosidade em hidrotalcitas para catálise. **Applied Catalysis A: General**, v. 549, p. 129–142, 2018.
- OLIVEIRA, SAMUEL ALVES DE. Avaliação cinética e potencial do Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> obtido a partir de um complexo de nióbio para formação do oleato de metila através da ocorrência de esterificação do ácido oleico. 127 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2014.
- PÉREZ-VERDEJO, A., SAMPIERI, A., PFEIFFER, H., RUIZ-REYES, M., SANTAMARÍA, J. D., & FETTER, G. Nanoporous composites prepared by a combination of SBA-15 with Mg–Al mixed oxides. Water vapor sorption properties. **Beilstein journal of nanotechnology**, v. 5(1), p. 1226-1234, 2014.

PIERRE, AC, & PAJONK, GM. Chemistry of aerogels and their applications. **Chemical Reviews**, v. 102(11), p. 4243-4265, 2002.

PRABU, M., MANIKANDAN, M., KANDASAMY, P., KALAIVANI, P. R., RAJENDIRAN, N., & RAJA, T. Synthesis of biodiesel using the Mg/Al/Zn hydrotalcite/SBA-15 nanocomposite catalyst. **ACS Omega**, v. 4(2), p. 3500-3507, 2019.

REDDY, BM, PATIL, MK. Anionic clays and their applications. **Applied Clay Science**, v. 21, p. 65-73, 2001.

RODRIGUES, E., BRASIL, H., BARROS, T., PEREIRA, C., DOS REIS, M. A. L., & ALMEIDA, O. Synthesis and characterization of hydrotalcite-hydroxyapatite material doped with carbon nanotubes and its application in catalysis of transesterification reaction. **Cerâmica**, v. 64, p. 166-175, 2018.

SAKAI, TOSHIO; ALEXANDRIDIS, PASCHALIS. Mechanism of gold metal ion reduction, nanoparticle growth and size control in aqueous amphiphilic block copolymer solutions at ambient conditions. **The journal of physical chemistry B**, v. 109, n. 16, p. 7766-7777, 2005.

SAKKA, S. **Materiais e aplicações de Sol-Gel**. Revista de Ciência e Tecnologia Sol-Gel, 2013.

SALOMÃO, RAFAEL. Nova rota de síntese de hidrotalcita ( $\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}(\text{CO}_3) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) a partir de suspensões aquosas de MgO e  $\text{Al}(\text{OH})_3$  e sua utilização em cerâmicas porosas para isolamento térmico em altas temperaturas, Tese (Livre-Docência) – Universidade de São Paulo, Escola Politécnica, São Paulo, 2012.

SCHMAL M. Cinética e Reatores: Aplicação na Engenharia Química, teoria e exercícios. 2. **Synergia**, v. 3, 2013.

SHELDON, RA. Engineering a more sustainable world through catalysis and green chemistry. **Journal of The Royal Society Interface**, v. 317, p. 1-20, 2016.

SILVA, C. C. C., RIBEIRO, N. F., SOUZA, M. M., & ARANDA, D. A. Biodiesel production from soybean oil and methanol using hydrotalcites as catalyst. **Fuel Science & Technology**, v. 28(1), p. 79-92, 2024.

- SILVA, FA, ROCHA, JL, & MOURA, J. Modification of SBA-15 with hydrotalcite-like materials for enhanced adsorption and catalysis. **Applied Catalysis A: General**, v. 582, p. 250-260, 2019.
- SILVA, FM, OLIVEIRA, CR, & COSTA, C. Enhanced performance of NH<sub>3</sub>-treated Mg/Al hydrotalcites for catalytic applications. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 267, p. 50-60, 2018.
- SMOLÁKOVÁ, L., FROLICH, K., TROPPOVÁ, I., KUTÁLEK, P., KROFT, E., & ČAPEK, L. Determinação de sítios básicos em óxidos mistos de Mg–Al pela combinação de calorimetria de adsorção de TPD-CO<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub>. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 127, p. 1921–1929, 2017.
- TEMPLIN, M., FRANKEN, M., LINDEN, M. Sílica mesoporosa com poros ultragrandes: síntese e aplicações. **Science**, v. 278, p. 1795-1798, 1997.
- THANGARAJ, B., SOLOMON, P. R., MUNIYANDI, B., RANGANATHAN, S., & LIN, L. Catalysis in biodiesel production—a review. **Clean Energy**, v. 3(1), p. 2-23, 2018.
- THITSARTARN, WARINTORN; MANEERUNG, THAWATCHAI; KAWI, SIBUDJING. Highly active and durable Ca-doped Ce-SBA-15 catalyst for biodiesel production. **Energy**, v. 89, p. 946-956, 2015.
- TRACEY, C. T., SHAVRONSKAYA, D. O., YANG, H., KRIVOSHAPKIN, P. V., & KRIVOSHAPKINA, E. F. Heterogeneous carbon dot catalysts for biodiesel production: A mini review. **Fuel**, v. 362, p. 130882, 2024.
- TRIFIRÒ, F., VACCARI, A., & CAVANI, F. Hydrotalcite-like compounds in catalysis: preparation, properties and applications. **Topics in catalysis**, v. 15, n. 1-4, p. 27-35, 2001.
- VACCARI, A. Resenha de livro: Hidróxidos duplos em camadas: presente e futuro. V. Rives (Ed.), Nova Science Publishers, Inc., Nova York, 2001, IX+ 439 pp., ISBN 1-59033-060-9. **Applied Clay Science**, v. 22, n. 1, p. 75-76, 2002.



VALENTE, JS, BOKHIMI, X., & HERMOSILLO, J. Hydrotalcites and hydrotalcite-like compounds: Structure and properties. **Journal of Materials Chemistry**, v. 24, p. 16250-16261, 2014.

VALENZUELA, JA, CLIMENT, MJ, & CORMAN, A. Ordered mesoporous silica materials. **Chemical Society Reviews**, v. 39, n. 2, p. 755-768, 2010.

VILAS-BÔAS, R. N., LUCCHETTI, L., FERNANDES, L. D., DA S. COSTA, M. A., & MENDES, M. F. Preparation and utilization of hydroxyapatite-supported Na and CaO–CeO<sub>2</sub> catalysts for biodiesel production using vegetable oil deodorization distillate as raw material. **Catalysis Letters**, v. 153(8), p. 2456-2470, 2023.

WANG, C., DUAN; ZHANG, W., MA, B., DENG, Y., LI, W., & ZHAO, D. Interfacial assembly and applications of functional mesoporous materials. **Chemical reviews**, v. 121, n. 23, p. 14349-14429, 2021.

WU, X., LI, Q., & SONG, H. SBA-15 as an efficient catalyst support for enhanced catalytic performance in hazardous waste treatment. **Journal of Hazardous Materials**, v. 284, p. 35-45, 2015.

XING, Y., BAE, S., RITZ, E., YANG, F., BIROL, T., CAPA SALINAS, A. N., & MADHAVAN, V. Optical manipulation of the charge-density-wave state in RbV<sub>3</sub>Sb<sub>5</sub>. **Nature**, p. 1-7, 2014.

XU, L., WANG, H., & ZHANG, Y. Structural and textural characterization of Mg/Al hydrotalcites for catalytic applications. **Catalysis Today**, v. 354, p. 35-45, 2020.

YAN, Y., ZENG, L., TANG, C., & HU, H. Synthesis of Mesoporous Silica SBA-15 with Customized Pore Size and Its Adsorption Properties for Protein. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 352(1), p. 25-34, 2010.

YANG, P., ZHAO, D., MARGOLESE, DI, CHMELKA, BF, & STUCKY, GD. Sínteses generalizadas de óxidos metálicos mesoporosos de poros grandes com estruturas semicristalinas. **Nature**, v. 396 (6707), p. 152-155, 2009.

YI, HONGCHAO; LI, ZIXIAN; LI, KEHUA. Application of mesoporous SiO<sub>2</sub>- Modified carbon paste electrode for voltammetric determination of epinephrine. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 846, p. 113157, 2019.

ZHANG, F., YANG, X., & ZHAO, D. Mesoporous silica SBA-15: synthesis, functionalization and applications. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 99, p. 63-74, 2005.

ZHAO, D., FENG, J., HUO, Q., MELOSH, N., FREDRICKSON, GH, CHMELKA, BF, & STUCKY, GD. Syntheses of mesoporous silica triblock copolymer with periodic pores from 50 to 300 Å. **Science**, 279(5350), 548-552, 1998.

ZHAO, T ELZATAHRY, A., LI, X., & ZHAO, D. Single-micelle-directed synthesis of mesoporous materials. **Nature Reviews Materials**, v. 4, n. 12, p. 775-791, 2019.

## ANEXO A

		Biodiesel	Razão		Tempo	
MgAl	{	Razão Al/(Mg+Al) 0,20	1:20	5h	1:30	2h
		Razão Al/(Mg+Al) 0,25	1:20	5h	1:30	2h
		Razão Al/(Mg+Al) 0,33	1:20	5h	1:30	2h
MgAlNH <sub>3</sub>	{	Razão Al/(Mg+Al) 0,20	1:20	5h	1:30	2h
		Razão Al/(Mg+Al) 0,25	1:20	5h	1:30	2h
		Razão Al/(Mg+Al) 0,33	1:20	5h	1:30	2h
MgAl +SBA-15	{	Razão Al/(Mg+Al) 0,20	1:20	5h	1:30	2h
		Razão Al/(Mg+Al) 0,25	1:20	5h	1:30	2h
		Razão Al/(Mg+Al) 0,33	1:20	5h	1:30	2h
SBA-15	{	SBA-15	1:20	5h	1:30	2h

**Tabela 7:** Produção de Biodiesel elaborada pela autora.

## ANEXO B

		CATALISADORES	AMOTRA
MgAl	{	Razão Al/(Mg+Al) 0,20	46,73g
		Razão Al/(Mg+Al) 0,25	40,81g
		Razão Al/(Mg+Al) 0,33	27,80g
MgAlNH <sub>3</sub>	{	Razão Al/(Mg+Al) 0,20	38,90g
		Razão Al/(Mg+Al) 0,25	12,64g
		Razão Al/(Mg+Al) 0,33	26,15g
MgAl +SBA-15	{	Razão Al/(Mg+Al) 0,20	22,75 g
		Razão Al/(Mg+Al) 0,25	22,86g
		Razão Al/(Mg+Al) 0,33	23,04g

**Tabela 8:** Cronograma de Sínteses dos catalisadores produzidos.