

## SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE CATALISADORES VISANDO APLICAÇÃO NA OBTENÇÃO DE ÉSTERES METÁLICOS

Ítalo Barros Meira Ramos <sup>1</sup>  
Carlos Eduardo Pereira <sup>2</sup>  
Mateus Andrade Santos da Silva <sup>3</sup>  
Bianca Viana de Sousa Barbosa <sup>4</sup>

### INTRODUÇÃO

A atual conjuntura que relaciona as questões ambientais e a instabilidade política e econômica associada ao petróleo, impulsionou a procura de novas fontes de energia renováveis e menos poluentes. Neste contexto, vem-se intensificando o incentivo ao desenvolvimento de novas tecnologias energéticas, como a produção de biocombustíveis, na qual se destaca o biodiesel. Uma das formas de obtenção do biodiesel é a reação de transesterificação de triglicerídeos, combinados com álcool e catalisador. Portanto, este trabalho teve como objetivo sintetizar, caracterizar e avaliar as propriedades estruturais e texturais da peneira molecular ZS/SBA-15, além de identificar a fase hexagonal mesoporosa da peneira molecular e as fases da zircônia tetragonal e monoclinica dispersas no catalisador ZS/SBA-15. A síntese da peneira molecular SBA-15 foi realizada seguindo a composição molar: 1 SiO<sub>2</sub>; 0,017 P<sub>123</sub>; 5,7 HCl; 173 H<sub>2</sub>O; 0,044 EtOH. A zircônia foi obtida pelo método de precipitação e ativada por calcinação a uma temperatura de 700 °C. Em seguida, passou pelo processo de sulfatação. Dessa maneira, a zircônia sulfatada foi incorporada na SBA-15 utilizando-se o método de impregnação úmida, na proporção de 20% em massa. Os catalisadores obtidos foram caracterizados por meio das técnicas de difratometria de raios X e análise textural por adsorção de nitrogênio (método de Brunauer, Emmett e Teller), as quais indicaram por meio das propriedades cristalinas e texturais, a obtenção da peneira molecular SBA-15 e a presença da zircônia sulfatada na estrutura porosa.

### METODOLOGIA

O presente trabalho foi desenvolvido no Laboratório de Caracterização, Catálise e Biocombustível (LACCBIO), pertencente a Unidade Acadêmica de Engenharia Química (UAEQ) da Universidade Federal de Campina Grande (UFCG), Campina Grande – PB. A seguir, seguem descritos os métodos necessários para realização das etapas deste trabalho:

- **Síntese da peneira molecular ZS/SBA-15**

• **Obtenção do Óxido de Zircônia (ZrO<sub>2</sub>) e o processo de sulfatação**

O óxido de zircônia foi obtido por hidrólise do oxicloreto de zircônio (ZrOCl<sub>2</sub>.8H<sub>2</sub>O) com hidróxido de amônio (25%) e água destilada. A solução coloidal produzida foi maturada por 24 h, sob agitação constante e o gel obtido foi lavado com água deionizada para eliminação de cloretos

<sup>1</sup> Graduado do Curso de **ENGENHARIA QUÍMICA** da Universidade Federal de Campina Grande - UFCG, [italobmr@gmail.com](mailto:italobmr@gmail.com);

<sup>2</sup> Doutor pelo Curso de **ENGENHARIA QUÍMICA** da Universidade Federal de Campina Grande – UFCG, [dudaduda5@gmail.com](mailto:dudaduda5@gmail.com);

<sup>3</sup> Graduando do Curso de **ENGENHARIA QUÍMICA** da Universidade Federal de Campina Grande - UFCG, [mateusandradesantos@hotmail.com](mailto:mateusandradesantos@hotmail.com);

<sup>4</sup> Professora do Curso de **ENGENHARIA QUÍMICA** da Universidade Federal de Campina Grande - UFCG, [biancavianaeg@gmail.com](mailto:biancavianaeg@gmail.com).

e secado em estufa a 120 °C por 12 h. Em seguida, o material foi calcinado em fluxo de ar sintético em condições estáticas de 700 °C por 4 h. Por fim, a amostra de óxido de zircônia calcinada foi tratada em solução de ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) a 0,5 mol.L<sup>-1</sup>, sendo o tempo de impregnação de 30 min (sem agitação), utilizando-se a relação de 5 mL da solução ácida por grama de óxido. O material passou então por um tempo de secagem de 12 h a 150 °C em estufa, e depois, calcinado a 400 °C por 3 h.

• **Síntese da peneira molecular SBA-15**

É baseado no que foi descrito por ZHAO et al. (1998 a): Dissolveu-se o copolímero tribloco (P<sub>123</sub>) em água deionizada e o HCl 2 mol.L<sup>-1</sup> foi adicionado. A solução foi agitada até completa homogeneização, à temperatura de 35 °C. Em seguida, adicionou-se tetraetilortossilicato e o gel resultante permaneceu sob agitação durante 20 h, transferindo-se posteriormente o mesmo para uma autoclave que permaneceu em estufa à 80 °C por 24 h. Logo após, as amostras foram lavadas e secas a 60 °C durante 24 h. O material obtido foi ativado por calcinação sob fluxo de ar sintético a 500 °C por 6 h.

• **Incorporação da Zircônia Sulfatada a peneira molecular SBA-15**

Com base em WANG et al. (2008), a incorporação da zircônia sulfatada a SBA-15 foi realizada por via úmida. Processo no qual, fez-se uma mistura da peneira molecular, zircônia sulfatada, metanol e água sob agitação durante 1 h a temperatura ambiente, e em seguida, a mesma foi seca em estufa a 100°C por 12 h. A proporção de zircônia sulfatada utilizada na impregnação foi de 20% em massa.

- **Técnicas de caracterização do catalisador**

• **Difratometria de raios x (DRX)**

Os materiais foram analisados em um aparelho da marca Shimadzu XRD-6000 com radiação CuK $\alpha$ , operando em um tensão de 40 kV, corrente 30 mA e tempo por passo de 0,6 s no intervalo de 1,5° a 80°. Os valores dos espaçamentos interplanares (d<sub>hkl</sub>) foram obtidos utilizando-se a Lei de Bragg descrita na equação 1:  $n\lambda = 2 \cdot d_{100} \cdot \sin\theta$  (1), onde: n = 1, usualmente adotado;  $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ , comprimento de onda da radiação incidente; d<sub>100</sub> = Distância Interplanar e  $\theta$  = Ângulo de Bragg, direção na qual se observa a difração. A análise quantitativa das fases monoclinica e tetragonal é muito importante para o estudo da transformação de fases característica da zircônia. Os percentuais de zircônia tetragonal e monoclinica foram determinados de acordo com as equações 2 e 3:  $Zt(\%) = (100 \cdot \alpha \cdot It) / (Im + \alpha \cdot It)$  (2) e  $Zm(\%) = 100 - Zt(\%)$  (3), onde:  $\alpha = 0,81$ ; It = Intensidade integrada do pico (1 0 1) da zircônia tetragonal e Im = Soma das intensidades integradas dos picos (-1 1 1) e (1 1 1) da zircônia monoclinica.

• **Análise textural por adsorção de nitrogênio (método BET)**

As amostras foram analisadas no Micromeritics ASAP 2010, o qual é composto por um sistema de adsorção física automatizada que fornece dados de equilíbrio de adsorção e dessorção. Para tal finalidade, foram pesados cerca de 20 mg de cada uma das amostras que foram secas sob vácuo, por 2 h a 200 °C, antes de serem submetidas à adsorção de nitrogênio a 77 K (com faixa de pressão parcial de 0,01 a 0,95).

## DESENVOLVIMENTO

A matriz energética mundial está apoiada nos combustíveis fósseis. No entanto, o panorama global está mudando, por motivos ligados ao meio ambiente, a energia e a economia. Neste contexto, vem-se intensificando o incentivo ao desenvolvimento de novas tecnologias. Uma possibilidade que vem tendo destaque é a produção de biocombustíveis, os quais segundo a Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), são derivados de biomassa renovável e podem substituir, parcial ou totalmente, combustíveis derivados de petróleo (KNOTHE et al. 2006; HANH et al. 2009).

Conforme a Lei n° 11.097 (2005), o biodiesel é um combustível biodegradável, compondo-se de ésteres de ácidos graxos preparados a partir de matérias primas contendo

triglicerídeos, como óleos vegetais, gordura animal e resíduos. A semelhança desse composto com o diesel, revela que o mesmo possui potencial para atender ao mercado de veículos (CHRISTOFF, 2006). Segundo VIDAL (2000), o Brasil demonstra-se como sendo um país de porte e condições favoráveis para se tornar um dos principais fornecedores de biocombustíveis. Prova disso, é que em 2016, foram mapeadas 51 plantas produtoras de biodiesel autorizadas pela ANP.

A utilização de catalisadores heterogêneos pode potencialmente moderar os custos da produção do biodiesel, tornando-o competitivo em relação ao diesel fóssil. A peneira molecular SBA-15 tornou-se uma promissora fonte de estudos devido ao seu grande leque de aplicações, que vai da adsorção até a nanotecnologia (MAGALHÃES, 2011). Portanto, de todos os materiais mesoestruturados, a SBA-15 tem sido o de maior interesse para ser utilizado como catalisador, adsorvente e suporte catalítico. Além disso, um aspecto importante deste material é a possibilidade de incorporar heteroátomos e/ou óxidos metálicos em sua estrutura (FORNÉS et al., 2003). FUXIANG et al. (2007) citam que a incorporação de metais como a zircônia é realizada para elevar o poder catalítico da SBA-15. Logo, a zircônia torna-se um material bastante promissor, por apresentar dois fatores importantíssimos na catálise, que são uma área superficial considerável e uma excelente atividade catalítica (PEREIRA, 2004). E a modificação da zircônia com a inserção de íons sulfato, faz com que a mesma adquira uma atividade ainda superior ao óxido. Com isso, fica evidente que materiais porosos como a SBA-15, quando impregnados com a zircônia sulfatada, tornam-se fortes candidatos para estudos e aplicações na catálise heterogênea (GANAPATI e JAYESH, 1999).

Tendo em vista a necessidade de novas fontes alternativas de combustível, das quais, o biodiesel apresenta-se como um dos destaques, pesquisas sobre a sua produção são cada vez mais pertinentes, buscando o catalisador ideal para otimizar o processo e fortalecer a sua utilização no mercado.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### - Caracterização da Zircônia ( $ZrO_2$ ) e Zircônia Sulfatada (ZS) • Difratomia de raios x (DRX)

Na Figura 1, é possível observar a difratometria de raios X das amostras de óxido de zircônia ( $ZrO_2$ ) e zircônia sulfatada (ZS). A partir da Figura 1, os picos referentes a fase tetragonal da  $ZrO_2$  (●) foram identificados nos planos (1 0 1), (0 0 2), (1 1 0), (1 1 2) e (2 1 1), correspondentes a difração em  $2\theta = 30,27^\circ$ ,  $34,80^\circ$ ,  $35,24^\circ$ ,  $50,37^\circ$  e  $60,19^\circ$ , respectivamente. Já os picos da fase monoclinica (○) foram classificados pelos planos (1 1 0), (-1 1 1), (1 1 1), (1 2 0), (2 1 0), (1 0 2), (-1 2 1), (2 1 1), (0 2 2), (2 0 2), (-1 1 3) e (-2 3 1), em congruência com os máximos de difração em  $2\theta = 24,45^\circ$ ,  $28,18^\circ$ ,  $31,46^\circ$ ,  $38,83^\circ$ ,  $39,42^\circ$ ,  $41,13^\circ$ ,  $41,39^\circ$ ,  $45,49^\circ$ ,  $49,26^\circ$ ,  $54,06^\circ$ ,  $55,58^\circ$  e  $65,93^\circ$ , respectivamente. Todos os picos mencionados foram indexados de acordo com as cartas cristalográficas N° 01-083-0939 e 01-088-1007, conforme o banco de dados da ICDD®.

A difratometria apresentada na Figura 1 (b) confirma que o processo de sulfatação do óxido de zircônia não comprometeu a formação dos picos característicos das fases tetragonal e monoclinica da ZS, mantendo a organização cristalina. Os percentuais de zircônia tetragonal (Zt) e monoclinica (Zm) foram obtidos a partir das equações 2 e 3, que utilizam dados dos difratogramas das amostras de óxido de zircônia e de zircônia sulfatada. Os resultados referentes a essas frações estão descritos na Tabela 1, juntamente com os diâmetros médios do cristalito para a fase monoclinica, uma vez que essa é a preponderante. A Tabela 1 mostra que com o tratamento de sulfatação do óxido de zircônia, os percentuais das fases monoclinica e tetragonal permaneceram praticamente os mesmos. O alto percentual de zircônia monoclinica revela que a ativação do óxido de zircônia a  $700^\circ C$  favorece a predominância dessa fase na estrutura cristalina do material (SOUZA, 2007). Além disso, percebe-se a diminuição do diâmetro médio do cristalito com a sulfatação, indicando de acordo com MACHADO (2011), uma maior organização

estrutural. Portanto, diante desse resultado, a zircônia sulfatada se confirma como uma excelente opção para uma posterior impregnação na SBA-15.

• **Análise textural por adsorção de nitrogênio (método BET)**

A Figura 2 apresenta as isotermas de adsorção e dessorção das amostras (a) de óxido de zircônia ( $ZrO_2$ ) e (b) zircônia sulfatada (ZS) e a distribuição de tamanho de poro (c) do  $ZrO_2$  e (d) da ZS. As isotermas de adsorção de  $N_2$  apresentadas na Figura 2 (a) e (b) são do Tipo II, pertencentes a materiais macroporosos. As regiões que podem ser diferenciadas são: a baixas pressões relativas ( $P/P_0 < 0,5$ ), onde prevalece a formação de uma monocamada de moléculas adsorvidas, e a altas pressões relativas ( $P/P_0 > 0,5$ ), em que ocorre adsorção das multicamadas na superfície. Observa-se que a curva de dessorção apresentou “loop” de histerese do tipo H3. Este comportamento é encontrado em sólidos constituídos de aglomerados de partículas que formam poros com tamanho e/ou forma não uniformes (LEOFANTI et al., 1998). Por meio da Figura 2 (c) pode-se observar na distribuição de tamanho de poro um pico em 495 Å, referente a uma distribuição unimodal. A Figura 2 (d) apresenta uma estrutura de poros bimodal em 20 e 205 Å. A natureza macroporosa das amostras é atestada pelos altos valores de diâmetros de poros encontrados.

Na Tabela 2, são expostos os valores referentes a análise textural das amostras de óxido de zircônia e zircônia sulfatada. A partir da Tabela 2, verificou-se que o valor de área total superficial ( $S_{BET}$ ) da ZS apresentou um aumento em relação ao da  $ZrO_2$  de 21,97  $m^2.g^{-1}$  para 48,97  $m^2.g^{-1}$ . O mesmo ocorreu para a área externa ( $S_{EXT}$ ), que foi de 21,11  $m^2.g^{-1}$  para 33,93  $m^2.g^{-1}$ . Percebe-se ainda uma considerável redução entre o valor de  $S_{BET}$  para o de  $S_{EXT}$  da amostra de ZS. De acordo com SANTOS (2015), essas modificações podem ter ocorrido devido ao preenchimento dos poros do suporte pelos íons sulfato provenientes do ácido sulfúrico. No entanto, essas moléculas depositadas na superfície provocaram a diminuição do diâmetro médio do poro, proporcionando uma maior seletividade a reagentes e produtos.

- **Caracterização das Peneiras Moleculares SBA-15 e ZS/SBA-15**

• **Difratometria de raios x (DRX)**

A Figura 3 apresenta o difratograma de raios X da peneira molecular SBA-15 (a) antes e (b) após o processo de ativação por calcinação. A partir da Figura 3, foi possível confirmar a formação da estrutura mesoporosa da SBA-15, devido à presença do pico identificado pelo Índice de Miller (1 0 0) em  $2\theta = 0,99^\circ$ , sinal característico da rede hexagonal bem organizada. Ademais, verifica-se que o plano representado por (2 0 0), particular deste tipo de peneira, apresentou um pico em  $2\theta = 1,94^\circ$ , correspondente ao elevado grau de organização do material (ZHAO et al., 1998 a). Observa-se que o processo de ativação por calcinação elevou o grau de organização estrutural da SBA-15, uma vez que houve aumento da intensidade dos picos característicos. Isso ocorre devido a desobstrução dos poros da peneira, a partir da eliminação do direcionador. A Tabela 3, a seguir, apresenta os parâmetros cristalográficos da peneira molecular SBA-15. A partir dos parâmetros cristalográficos calculados e descritos na Tabela 3, verificou-se que para a amostra calcinada, o pico 1 0 0 refletiu um espaçamento ( $d_{100}$ ) de 89,23 Å, correspondente a um parâmetro de unidade de célula ( $a_H$ ) de 103,04 Å, e estes valores encontram-se em conformidade com a literatura descrita por ZHAO et al. (1998 b).

A zircônia sulfatada foi incorporada a peneira molecular SBA-15 na proporção mássica de 20%, a qual foi nomeada como 20\_ZS/SBA-15. O difratograma da amostra 20\_ZS/SBA-15 está apresentado na Figura 4. Com a intenção de se obter uma melhor visualização, as escalas do gráfico foram ajustadas. Portanto, para análise da estrutura cristalina da SBA-15 (a), a escala utilizada foi de  $2\theta = 0^\circ$  a  $10^\circ$ , e para análise das fases da zircônia sulfatada (b), o *range* escolhido foi de  $2\theta = 10^\circ$  a  $80^\circ$ . Por meio da análise do difratograma apresentado na Figura 4 (a), foi possível observar que a estrutura cristalina característica da peneira molecular SBA-15 se manteve presente após o processo de incorporação da zircônia sulfatada. No entanto, verificou-se que a intensidade do pico (1 0 0) diminuiu, reduzindo a fase hexagonal do material mesoporoso, o que está interligado diretamente a instabilidade que a impregnação de ZS traz a este tipo de estrutura.

Observa-se na Figura 4 (b) a presença dos picos das fases tetragonal e monoclinica, característicos da zircônia após o processo de incorporação. O resultado referente às frações de zircônia nas fases tetragonal e monoclinica presentes na amostra 20\_ZS/SBA-15 pode ser visto na Tabela 4, juntamente com o diâmetro médio do cristalito para a fase monoclinica. Com os resultados da Tabela 4, pode-se perceber que a inserção da ZS sobre o suporte não interferiu na predominância da fase monoclinica da zircônia (83,9%). Em contrapartida, em comparação com o resultado da zircônia sulfatada (Tabela 1), houve um decréscimo no valor do diâmetro médio do cristalito do metal associado a peneira molecular SBA-15, o que pode ter ocorrido devido à formação de aglomerados de partículas de ZS de ambas as fases na superfície da SBA-15.

• **Análise textural por adsorção de nitrogênio (método BET)**

Na Figura 5 estão apresentadas as isotermas de adsorção e dessorção e a distribuição de tamanho de poro para a peneira molecular 20\_ZS/SBA-15. A isoterma de adsorção de N<sub>2</sub> apresentada na Figura 5 (a) é do Tipo IV, relacionada a materiais mesoporosos. As regiões que podem ser diferenciadas são: a baixas pressões relativas ( $P/P_0 < 0,5$ ), onde o processo é o mesmo que acontece nos sólidos macroporosos, e a altas pressões relativas ( $P/P_0 > 0,5$ ), em que a adsorção nos mesoporos leva a formação da multicamada até a condensação. Na mesma figura, observa-se que a curva de dessorção apresentou “loop” de histerese do tipo H1. Este comportamento é encontrado em sólidos constituídos por partículas formadas por canais quase cilíndricos ou por aglomerados de partículas esferoidais, com poros de tamanho e forma uniformes (LEOFANTI et al., 1998). A Figura 5 (b) apresenta uma estrutura de poros unimodal em 49 Å, confirmando a natureza mesoporosa da amostra.

Na Tabela 5, encontram-se presentes os valores referentes a análise textural da peneira molecular 20\_ZS/SBA-15. Com base nas informações contidas na Tabela 5, verificou-se que os valores de área total superficial ( $S_{BET}$ ) e área externa ( $S_{EXT}$ ) após o processo de incorporação da ZS na SBA-15 na proporção de 20% em massa, são bem superiores aos da zircônia sulfatada (Tabela 2). Isso ocorre devido a associação das características do óxido metálico sulfatado (ZS) com as do suporte (SBA-15), fornecendo, portanto, um catalisador com excelentes propriedades superficiais. Percebe-se ainda um maior volume total de mesoporos, confirmando dessa forma, o caráter mesoporoso da peneira molecular 20\_ZS/SBA-15, a qual apresentou um diâmetro médio de poro de 44,95 Å.

## CONSIDERAÇÕES FINAIS

Com base nos resultados obtidos acerca deste estudo, conclui-se que a partir dos difratogramas de raios X, comprovou-se a obtenção das fases monoclinica e tetragonal da zircônia antes e após o processo de sulfatação, por meio da presença de picos característicos. Verificou-se que a presença da fase monoclinica foi mais expressiva, devido a calcinação do óxido metálico a 700 °C. Além disso, também se confirmou a formação da fase hexagonal mesoporosa da peneira molecular SBA-15. Ademais, foi possível identificar a zircônia sulfatada dispersa no catalisador 20\_ZS/SBA-15, demonstrando a eficiência do processo de impregnação. Ademais, as propriedades texturais mostraram que a fase cristalina dos materiais foi ampliada, o que consequentemente favorece a seletividade a reagentes e produtos. Os autores agradecem ao suporte de: Laboratório de Caracterização Catalise e Biocombustível (LACCBIO), Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), Programa de Educação Tutorial (PET) e Fundo Nacional de Desenvolvimento da Educação (FNDE).

**Palavras-chave:** Síntese, Caracterização, Catalisadores, Biodiesel.

## REFERÊNCIAS

BRASIL. **Decreto nº 11.097 de 13/01/2005.** Disponível em <<http://www2.camara.leg.br/legin/fed/lei/2005/lei-11097-13-janeiro-2005-535383-norma-pl.html>>. Acesso em 08 nov. 2018.

CHRISTOFF, P. **Produção de biodiesel a partir do óleo residual de fritura comercial. Estudo de caso: Guaratuba, litoral paranaense.** 83 p. Dissertação (Mestrado) em Desenvolvimento de Tecnologia, Instituto de Engenharia do Paraná, 2006.

FORNÉS, V.; LÓPEZ, H. H.; MARTÍNEZ, A. **Catalytic performance of mesoporous VOx/SBA-15 catalysts for the partial oxidation of methane to formaldehyde.** Applied Catalysis A., v. 249, p. 345-354, 2003.

FUXIANG, L.; FENG, Y.; YONGLI, L.; RUIFENG, L.; KECHANG, X. **Direct synthesis of Zr-SBA-15 mesoporous molecular sieves with high zirconium loading: Characterization and catalytic performance after sulfated.** Microporous and Mesoporous Materials, v. 101, p. 250-255, 2007.

GANAPATI, D. Y.; JAYESH, J. N. **Sulfated zirconia and its modified versions as promising catalysts for industrial processes.** Microporous and Mesoporous Materials, v. 33, p. 1-48, 1999.

HANH, H. D.; DONG, N. T.; OKITSU, K.; NISHIMURA, R.; MAEDA, Y. **Biodiesel production through transesterification of triolein with various alcohols in an ultrasonic field.** Renewable Energy, v. 34, p. 766-768, 2009.

KNOTHE, G.; GERPEN, J. V.; KRAHL, J.; RAMOS, L. P. **Manual de biodiesel.** Edgard Blucher, São Paulo, 1ª ed., 2006.

LEOFANTI, G.; PADOVAN, M.; TOZZOLA, G.; VENTURELLI, B. **Surface area and pore texture of catalysts.** Catalysis Today, v. 41, p. 207-219, 1998.

MACHADO, A. S. **Quantificação do teor de char e finos no coque de pó de balão do alto forno por difração de raios-x.** 139 p. Dissertação (Mestrado) em Engenharia de Minas, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2011.

MAGALHÃES, D. **Síntese, caracterização e aplicação de sílica mesoporosa esférica como adsorvente.** 104 p. Tese (Doutorado) em Química, Universidade de São Paulo, 2011.

PEREIRA, A. L. C. **Efeito das condições de preparação sobre as propriedades do óxido de zircônio sulfatado contendo ferro.** 113 p. Dissertação (Mestrado) em Química, Universidade Federal da Bahia, 2004.

SANTOS, J. O. P. N. **Influência da concentração de ácido sulfúrico e teor de zircônia sulfatada na acidez do catalisador SZ/SBA-15.** Trabalho de Conclusão de Curso em Engenharia Química, Universidade Federal de Campina Grande, 2015.

SOUZA, A. M. G. P. **Desenvolvimento de catalisadores bifuncionais de óxido de zircônio modificado por óxidos de tungstênio e molibdênio contendo platina para reação de isomerização de n-parafinas.** 247 p. Tese (Doutorado) em Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2007.

VIDAL, J. W. B. **Brasil, civilização suicida.** Star Print, Brasília, 1ª ed., 2000.

ZHAO, D.; FENG, J.; HUO, Q.; MOLISH, N.; FREDRICKSON, G. H.; CHMELKA, B. F.; STUCKY, G. D. **Triblock copolymer synthesis of mesoporous silica with periodic 50 to 300 Å pores.** Science, v. 279, p. 548, 1998.

ZHAO, D.; HOU, Q.; FENG, J.; CHMELKA, B. F.; STUCKY, G. D. **Nonionic triblock and star diblock copolymer and oligomeric surfactant syntheses of highly ordered, hydrothermally stable, mesoporous silica structures.** Journal of the American Chemical Society, v. 120, p. 6024-6036, 1998.