UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

ANA FLÁVIA FELIX FARIAS

TESE DE DOUTORADO

BENTONITAS MODIFICADAS COM ÓXIDOS METÁLICOS DE Zn, Ce ou Cu APLICADAS PARA A PRODUÇÃO DE BIODIESEL

João Pessoa – PB
Fevereiro de 2016

ANA FLÁVIA FELIX FARIAS

TESE DE DOUTORADO

BENTONITAS MODIFICADAS COM ÓXIDOS METÁLICOS DE Zn, Ce ou Cu APLICADAS PARA A PRODUÇÃO DE BIODIESEL

Tese de doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química do DQ/CCEN, Universidade Federal da Paraíba, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de doutor em química.

Orientadoras: Dr[a] Iêda Maria Garcia dos Santos

Dr[a] Liliana F. B. Lira Pontes

João Pessoa – PB

Fevereiro de 2016

F224b Farias, Ana Flávia Felix.
Bentonitas modificadas com óxidos metálicos de Zn, Ce ou Cu aplicadas para a produção de biodiesel / Ana Flávia Felix Farias.- João Pessoa, 2016.
185f. : il.
Orientadoras: Iêda Maria Garcia dos Santos, Liliana F. B. Lira Pontes
Tese (Doutorado) - UFPB/CCEN
1. Química. 2. Montmorilonita. 3. ZnO, CuO, CeO_2. 4. Híbridos. 5. Catálise heterogênea. 6. Biodiesel.

UFPB/BC CDU: 54(043)

Bentonitas modificadas com óxidos metálicos de Zn, Ce ou Cu aplicadas para a produção de biodiesel.

Tese de Doutorado apresentada pela aluna Ana Flávia Felix Farias e aprovada pela banca examinadora em 29 de fevereiro de 2016.

Profa. Dra. Iêda Maria Garcia dos Santos
Orientadora/Presidente

Profa. Dra. Liliana de Fátima Bezerra Lira Pontes
2ª. Orientadora

Prof. Dr. Antonio de Souza Araújo
Examinador

Profa. Dra. Edcleide Maria Araújo
Examinadora

Profa. Dra. Nataly Albuquerque dos Santos
Examinadora

Dra. Márcia Rejane Santos da Silva
Examinadora

À minha avó, Maria Anunciada de Souza (in memorian).

À minha família, irmãos e irmãs e principalmente aos meus pais, Rizalva Maria de Farias (minha heroína) e Edmilson Felix de Farias, exemplos de fé, força, honra e humildade. Por toda dedicação, amor incondicional e ensinamentos valiosos e principalmente por compreender, aceitar e desculpar a minha ausência em momentos importantes e essenciais em nossas vidas.

Ao meu esposo Adriano Ferreira dos Santos, meu grande amor e eterno namorado e amigo; pelo companheirismo, cuidados, carinho, amor, respeito e por me fazer sorrir mesmo nos momentos mais difíceis e angustiantes dessa parte de nossa história.

À professora Drª Iêda Maria Garcia dos Santos, por antes mesmo de ser a profissional orientadora, foi uma verdadeira educadora, mestre, professora e amiga, com sensibilidade para enxergar em mim potencial e, principalmente, pelo investimento de tempo, carinho, dedicação e paciência. Seus ensinamentos, confiança e incentivo foram essenciais para que essa etapa de minha vida se tornasse realidade.

Dedico este trabalho com muito amor e carinho.

AGRADECIMENTOS

- ✓ *Ao Senhor meu Deus, por ser a minha base de sustentação em todos os instantes da minha vida, abençoando e protegendo diariamente a mim e aos meus familiares e amigos. Por todas as bênçãos, em especial por me permitir conhecer a Paraíba e crescer profissionalmente, mas principalmente, por me presentear com uma grande família, formada pelo coração, pelo amor da amizada verdadeira, a qual me fez e faz suportar a saudade diária daqueles que deixei em minha terra.*
- ✓ *À minha Família, esposo, pai, mãe, irmãos, sobrinhos, tios, primos, cunhados, sogra, e amigos. Obrigada pela confiança, apoio e especialmente pelas orações e demonstrações de carinho, torcida e esperança depositadas em mim.*
- ✓ *O meu agradecimento especial aos anjos que Deus colocou em minha vida:*

  Ao meu tio, Raimundo de Souza Nogueira, pelo carinho e amizade e, sobretudos, pela confiança e incentivo que me encoraja a persistir e buscar o crescimento pessoal e profissional;

  À Jakeline (Tampinha) que está sempre por perto como um anjinho, me acompanhando desde a graduação. Seus puxões de orelha e empurrões estimulantes e carinhosos de grande amiga, (bora branquela produzir para esse país! kkk), foram essenciais para que eu seguisse no caminho da pesquisa, pois foi a ponte que Deus utilizou para me levar até os meus orientadores da pesquisa: José Pires Dantas (Graduação), Marta Maria da Conceição (Mestrado) e Iêda Mª Garcia dos Santos (Doutorado).

  À Marta Cristina de Araújo (minha mãe preta), pela essencial participação em minha vida nos últimos anos, me dando amor, carinho, incentivo e exemplo de determinação, vontade de viver, bondade, generosidade e amizade verdadeira. Pois mesmo com todas as dificuldades está sempre com um sorriso largo no rosto, com um abraço forte e acolhedor e em especial, com um colo de mãe pra dengar, ouvir e puxar a orelha quando necessário;

  À minha irmã Maria Auxiliadora Felix dos Santos (Dodora), que mesmo tão longe, se fez presente durante essa etapa de minha vida, dividindo sorrisos e lágrimas, e com muita paciência ouviu os meus desabafos e reclamações e muito me acalmou e aconselhou.
- ✓ *Aos meus irmãos – amigos, aqueles que Deus me permitiu escolher, obrigada pelo carinho, cuidados e conselhos valiosos; à Débora Kelly, Gutemberg, João, Lucília, Flaviana, Pedro Jaime, Tércio, Jakeline, Alex, Adervando (Kiko), Clediana, Andrea Suame, Maria Lins (Teta), Marco Aurélio, Marcos Pequeno, Herbet, Dannielly (Dani),*

Márcia e Ana Rita. Com vocês eu tive apoio profissional e emocional essencial para me fortalecer em momentos importantes nessa jornada em busca de conhecimento. Fizeram com que eu me sentisse em casa e feliz, uma paraibana de coração (rs).

- ✓ *À Márcia, Dani e Ana Rita (florzinha), obrigada por acompanhar essa jornada mais de perto nos últimos anos tirando minhas milhões de dúvidas e me ajudarem com os textos, além de compartilhar aprendizados e as conversas bobas acompanhadas de longas risadas, que ao mesmo tempo foram produtivas.*
- ✓ *Às professoras, orientadoras e amigas, Iêda e Liliana F. B. Lira Pontes. Sou grata pelas contribuições e valiosas sugestões, frutos do vasto conhecimento que possuem, além de competência e experiência profissional. Obrigada em especial pela confiança em meu potencial, amizade e paciência, acompanhadas de uma agradável delicadeza na maneira de ensinar. O incentivo constante de vocês e a disponibilidade em momentos importantes foram fundamentais para conclusão deste trabalho.*
- ✓ *A todos, sem exceção, amigos, professores, funcionários e colegas que fazem parte da grande família LACOM (Laboratório de Combustíveis e Materias), que contribuíram de forma direta ou indireta para a realização deste trabalho e para o meu aprendizado profissional e pessoal. Obrigada pela convivência agradável, pela troca de experiências, pelas dicas, instruções, colaborações e particularmente por me aturarem sempre pedindo alguma coisa, ajuda, análise, reagente, rsrs. Sei o quanto perturbei, mas sempre fui atendida com carinho e atenção. Muito obrigada à Dani, Márcia, Ana Rita, Alex, Kaline, Francisco (Chiquinho), Kleber, Herbet, Thiago Marinho, Suelen, Laís, Juliana, Arnayra, João Jarlys, Polyana, Luzia, Mariana, Denise, Graycyelle, Líbia, Leonardo, Cleibson, Raquel, Jacqueline, Amanda, Anderson Alcantara, Maristela, Iago, as técnicas Evaneide, e Lúcia, e aos professores: José Rodrigues (meu anjo), Ary, Gardênnia, Nataly, Angela, Neide, Antônia Lúcia e Raul.*
- ✓ *Ao Prof^{o} Dr. Antonio Gouveia de Souza, pelo espaço cedido com total liberdade para o desenvolvimento deste trabalho.*
- ✓ *À CAPES pelo apoio financeiro concedido;*
- ✓ *A todos que compõem o Programa de Pós-Graduação em Química da UFPB.*
- ✓ *Aos professores da banca examinadora, pelas contribuições.*

“EDUCAÇÃO COMO EXERCÍCIO DA HUMILDADE – Humildade não é subserviência. Uma pessoa humilde é aquela que sabe que não sabe tudo; é aquela que sabe que não é a única que sabe; é aquela que sabe que outra pessoa sabe o que ela não sabe; é aquela que sabe que ela e outra pessoa saberão muitas coisas juntas; é aquela que sabe que ela e outra pessoa nunca saberão tudo o que pode ser sabido.”

“O conhecimento serve para encantar as pessoas e não para humilhá-las.”

(Mário Sérgio Cortella)

RESUMO

Os argilominerais têm despertado interesse para utilização na catálise heterogênea por apresentar alta versatilidade, baixo custo além de possuir propriedades estruturais que possibilitam modificações por ativação para produzir catalisadores ativos. Já os óxidos metálicos, como o ZnO, CuO e CeO_2, são materiais que vêm apresentando resultados promissores na catálise para síntese do biodiesel, tanto na forma pura como em mistura de diferentes óxidos ou mesmo como suportes. Devido à busca por catalisadores que facilitem o processo de separação e purificação do produto final da transesterificação, esta pesquisa propôs estudar a viabilidade da síntese do ZnO, CuO e CeO_2 e a deposição simultânea em bentonita na sua forma natural e acidificada. Além disso, foi avaliada a formação de híbridos de ZnO/Bentonita. Para produção dos catalisadores foi utilizado o método de síntese hidrotérmico/solvotérmico assistido por micro-ondas. Na síntese dos híbridos, foi utilizado um planejamento fatorial 2^3 para avaliar as diferentes condições experimentais. Os catalisadores foram caracterizados por difração de raio-X, adsorção de nitrogênio, microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo e microscopia eletrônica de transmissão, termogravimetria, fluorescência de raio-X e espectroscopia de infravermelho. O biodiesel foi obtido a partir do óleo de soja utilizando reator Parr, pela rota etílica. Nos testes com os híbridos, a influência dos catalisadores na produção de biodiesel foi avaliada utilizando um planejamento fatorial 2^2. Os produtos dos testes catalíticos foram caracterizados por viscosidade cinemática, ressonância magnética nuclear (RMN) de ^{13}C e ^{1}H e cromatografia gasosa (CG). O estudo possíbilitou perceber que a bentonita precursora natural é um bom suporte para a formação dos catalisadores pelo método hidro/solvotérmico assistido por micro-ondas, com eficácia tanto na produção de bentonita impregnada com óxidos metálicos, como na formação dos híbridos. Entre os óxidos metálicos, o ZnO demonstrou maior atividade. Os estudos estatísticos das condições de síntese permitiram identificar que o fator pH para os catalisadores e o fator temperatura para o biodiesel foram os de maior interferência na síntese. A utilização do ZnO como fase ativa para a formação dos catalisadores de bentonita impregnada e híbridos aumenta o efeito catalítico na reação de transesterificação, conduzindo a conversões superiores a 73% após 4 h de reação e agrega valor à bentonita.

Palavras Chave: montmorilonita, ZnO, CuO, CeO_2, híbridos, catálise heterogênea, biodiesel.

ABSTRACT

Clay minerals have attracted significant attention for use in heterogeneous catalysis, showing high versatility and low cost, besides their structural properties allow modifications by activation in order to obtain active catalysts. Otherwise, metallic oxides, like ZnO, CuO and CeO_2, are promising materials in the catalysis for the biodiesel synthesis, whether pure or in mixtures and supported materials. Due to the search for catalysts that facilitate the separation and purification processes of the final productof transesterification, this research aimed to study the viability of ZnO, CuO and CeO_2 synthesis and their simultaneous deposition on bentonite (natural and on its acid form). Moreover, the formation of ZnO/Bentonite hybrids was also evaluated. The microwave assisted hydrothermal/solvothermal method was employed to obtain the catalysts. A factorial design 2^3 was employed to evaluate the different experimental conditions for the synthesis of hybrids. The catalysts were characterized by X-ray diffraction, N_2 adsorption, field emission scanning electronic microscopy, transmission electronic microscopy, thermogravimetry, X-ray fluorescence and infrared spectroscopy. Biodiesel synthesis was carried out using the Parr reactor, employing ethyl alcohol and soy bean. For the tests using the hybrids, the influence of the catalyst on biodiesel production was evaluated using a factorial design 2^2. The products of catalytic tests were characterized by kinematic viscosity, ^{13}C and ^{1}H nuclear magnetic resonance spectroscopy (NMR) and gas chromatography (GC).The results indicated that the natural bentonite is a good support for the formation of the catalysts obtained by microwave assisted hydrothermal/solvothermal method, showing effective whether for the formation of impregnated bentoniteon metallic oxides or hybrids synthesis. Among the metallic oxides, ZnO showed the highest activity. The factorial design allowed to identify that the pH factor for the catalysts and the temperature one for the biodiesel were the parameters that had more influence in the synthesis. The use of ZnO as active phase for the formation of the impregnated bentonite catalysts and hybrids increases the catalytic activity for transesterification reaction, achieving more than 73% yield after 4 hours of reaction and adding value to the bentonite.

Keywords: Montmorillonite, ZnO, CuO, CeO_2, hybrids, heterogeneous catalysis, biodiesel.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2. 1 Unidades estruturais de argilominerais: a) Tetraedros de sílica, b) Octaedros de hidróxido de alumínio.....30
Figura 2. 2 Ilustração esquemática: do empilhamento de camadas de 2:1 (enfatizando os cátions trocáveis presentes nas galerias) e da estrutura cristalina de uma esmectita 31
Figura 2. 3 Representação esquemática do híbrido ZnOx-montmorilonita.....35
Figura 2. 4 Representação esquemática de uma célula cúbica de face centrada (CFC) de CeO_2 36
Figura 2. 5 Representação esquemática de uma célula monoclínica de CuO 38
Figura 2. 6 Estrutura cristalina do ZnO: (a) wurtzita, (b) sal de rocha e (c) blenda de zinco ..39
Figura 2. 7 Esquema de (a) célula unitária e (b) posicionamento atômico referente ao composto óxido de zinco 39
Figura 2. 8 Esquema de formação de defeitos intersticiais: (a) vacância de oxigênio ($Vo^{\cdot\cdot}$) e (b) átomos de zinco intersticiais ($Zni^{\cdot\cdot}$) 40
Figura 2. 9 Diagrama esquemático do processo de formação das propostas de estruturas básicas de ZnO 46
Figura 2. 10 Reação geral da transesterificação de triacilglicerídeo. 47
Figura 2. 11 Etapas da reação de transesterificação de um triacilglicerídeo 48
Figura 2. 12 Reação geral de esterificação 49
Figura 2. 13 Fenômenos de interação em catalisadores de Brönsted-Lowry: (a) interação de álcoois com a superfície de uma zeólita básica; (b) protonação do grupo carbonila de materiais graxos por um ácido de Brönsted-Lowry.....51
Figura 2. 14 Mecanismo de trasesterificação em meio heterogêneo. “L” representa o sítio ácido de Lewis, “R1” e “R2” são radicais dos ácidos graxos 52
Figura 2. 15 Mecanismo de transesterificação em meio heterogêneo. “B” representa o sítio básico de Lewis, “R1” e “R2” são radicais dos ácidos graxos 53

Figura 3. 1 Fluxograma da síntese dos catalisadores pelo método solvotermal/ hidrotermal assistida por micro-ondas 63
Figura 3. 2 Esquema do Reator de Micro-ondas para a síntese de materiais nanoestruturados 64
Figura 3. 3 Fluxograma da síntese do biodiesel 67

Figura 3. 4 DRX das bentonita precursoras: natural (NAT) e ácida (ACD) e das mesmas impregnadas com CuO, ZnO e CeO_2 71
Figura 3. 5 Imagens MEV-EC das amostras bentonitas (a) ACD e (b) NAT, impregnadas com ZnO, CuO e CeO_2. 74
Figura 3. 6 Curvas termogravimétricas (TG): (a) bentonita NAT e ACD antes da adsorção de n-butilamina; (b) amostras de NAT, ACD, NAT Zn e ACD Zn após adsorção de n-butilamina; Curvas termogravimétricas e suas respectivas derivadas (DTG) das amostras de bentonitas (c) antes da adsorção de n-butilamina; (d) após adsorção de n-butilamina. 77
Figura 3. 7 (a) Os espectros de RMN ^{1}H do óleo de soja e dos produtos obtidos após os testes catalíticos. (b) amplificação dos espectros de RMN ^{1}H entre 3,8 e 4,4 ppm 82
Figura 3. 8 Espectros de RMN de ^{13}C das amostras após ensaio catalítico; (b) amplificação dos espectros entre 56 e 70 ppm 84

Figura 4. 1 Fluxograma da síntese dos híbridos ZnO/Bentonita por hidrotermalização assistida por micro-ondas 94
Figura 4. 2 Diagrama de dispersão: Intensidade do pico de ZnO x Porcentagem de ZnO nas misturas padrões de ZnO comercial e bentonita 96
Figura 4. 3 Variação do pH de carga zero em função do pH inicial na solução da bentonita .. 98
Figura 4. 4 Gráfico de Pareto para visualização dos efeitos na porcentagem de ZnO presente nos híbridos como variável de resposta 103
Figura 4. 5 Superfície de resposta em função da concentração de cátions metálicos M e do pH da solução reacional da síntese dos híbridos 104
Figura 4. 6 Relação entre porcentagem de ZnO teórico e a porcentagem de ZnO experimental obtidos para os híbridos ZnO/bentonita 104
Figura 4. 7 DRX das amostras de híbridos ZnO/Bentonita nas suas diferentes condições de síntese: (a) 10 % de ZnO e (b) 20 % de ZnO. 106
Figura 4. 8 Espectros de infravermelho da bentonita precursora (BF) 109
Figura 4. 9 Espectros de infravermelho dos híbridos ZnO/ bentonita (a) 10 % de ZnO e (b) 20 % ZnO. 111
Figura 4. 10 Isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio das bentonitas precursora e dos híbridos 113
Figura 4. 11 Imagens MEV-EC da bentonita natural 115
Figura 4. 12 Imagens MEV-EC da amostra do híbrido ZnO/ bentonita (M15_B20_Z11) 117
Figura 4. 13 Imagens MEV-EC da amostra do híbrido ZnO/Bentonita (M15_B10_Z11) 118

Figura 4. 14 Imagens MEV-EC da amostra do híbrido ZnO/Bentonita (M05_B20_Z08).....119
Figura 4. 15 Imagens MEV-EC da amostra do híbrido ZnO/Bentonita (M05_B20_Z11).....120
Figura 4. 16 Imagens MEV-EC da amostra do híbrido ZnO/Bentonita (M15_B20_Z08).....121
Figura 4. 17 Imagens MEV-EC da amostra do híbrido ZnO/Bentonita (M05_B10_Z08).....122
Figura 4. 18 Imagens MET da amostra da bentonita natural 123
Figura 4. 19 Diferentes estruturas de nanocompósitos polímeros-argila 125
Figura 4. 20 Imagens MET do híbrido ZnO/Bentonita (M05B20Z08).....125
Figura 4. 21 Imagens MET do híbrido ZnO/Bentonita (M05B20Z11).....127

Figura 5. 1 Fluxograma da síntese do biodiesel 137
Figura 5. 2 DRX da bentonita natural e dos catalisadores brancos – fase suporte.....139
Figura 5. 3 DRX da bentonita natural, dos catalisadores brancos – fase ativa e dos catalisadores híbridos ZnO/ bentonita 141
Figura 5. 4 Espectros de infravermelho dos catalisadores brancos-fase suporte.....144
Figura 5. 5 Espectros de RMN ^{1}H do (a) óleo de soja puro; (b)biodiesel etílico puro.....150
Figura 5. 6 Espectros de RMN ^{1}H do óleo de partida e dos produtos finais dos testes catalíticos realizados a 200 ºC para os catalisadores híbridos de ZnO/ bentonita (CZ08R0 e CZ11R0) e para os brancos: (BF, Zn08 e Zn11) com a amplificação dos espectros entre 3,8 e 4,6 ppm 151
Figura 5. 7 Espectros de RMN ^{13}C do (a) óleo de soja puro e do (b) produto com maior conversão catalítica após teste.....154
Figura 5. 8 Espectros de RMN ^{13}C do óleo de partida e dos produtos de testes catalíticos realizados a 200 ºC para os catalisadores híbridos de ZnO/bentonita (CZ08R0 e CZ11R0) e para os brancos: (BF, Zn08 e Zn11) com a amplificação dos espectros entre 56,0 e 70,0 ppm 156
Figura 5. 9 Gráfico de Pareto para a visualização dos efeitos na conversão em ésteres como variável de resposta 159

LISTA DE TABELAS

Tabela 3. 1 Substâncias utilizadas nas sínteses dos catalisadores, impregnação dos óxidos nas bentonitas 62
Tabela 3. 2 Condições de programação da temperatura 70
Tabela 3. 3 Valores 2θ, espaçamento basal e área superficial dos catalisadores 72
Tabela 3. 4 Distribuição dos sítios de adsorção para NAT, ACD, NAT Zn e ACD Zn 78
Tabela 3. 5 Valores de viscosidade do óleo de soja e dos produtos dos ensaios catalíticos 80
Tabela 3. 6 Percentagens de conversão em ésteres etílicos ($\%C_{EE}$) obtidas após os testes catalíticos. 84
Tabela 3. 7 Valores Deslocamentos químicos (δ) de átomos de carbonos em diferentes classes de glicerídeos e de éster etílico 86

Tabela 4. 1 Substâncias utilizados na síntese dos híbridos (ZnO/Bentonita) 91
Tabela 4. 2 Níveis para realização do planejamento fatorial 92
Tabela 4 3 Matriz do planejamento fatorial 2^3 usado para sintetizar híbridos ZnO/bentonita 92
Tabela 4. 4 Condições de síntese e códigos das amostras dos híbridos 93
Tabela 4. 5 Misturas padrões de porcentagens de ZnO e bentonita 95
Tabela 4. 6 Espécies químicas formadas em solução prévia a hidrotermalização 99
Tabela 4. 7 Composição química em porcentagem da bentonita natural e dos híbridos ZnO/ bentonita, considerando apenas os componentes da bentonita 101
Tabela 4. 8 Respostas (R) do planejamento fatorial 2^3 102
Tabela 4. 9 Os resultados obtidos a partir dos padrões de DRX para os planos (001) da esmectita antes e após a síntese dos híbridos 107
Tabela 4. 10 Atribuições e regiões de bandas de referência no espectro de infravermelho para a bentonita precursora e para os híbridos ZnO/Bentonita 112
Tabela 4. 11 Propriedades texturais obtidas a partir de medições de adsorção de N_2 114

Tabela 5. 1 Níveis e variáveis usados no planejamento fatorial 2^2 135
Tabela 5. 2 Matriz do planejamento fatorial 2^2 para os testes catalíticos 135
Tabela 5. 3 Os resultados obtidos a partir dos padrões de DRX para os catalisadores brancos e híbridos 140
Tabela 5. 4 Composição química, em porcentagem, da bentonita natural, dos híbridos ZnO/Bentonita e dos catalisadores brancos – fase suporte 142

Tabela 5. 5 Atribuições e regiões de bandas de referência no espectro de infravermelho para os catalisadores brancos-fase suporte 144
Tabela 5. 6 Os resultados obtidos a partir de medições de adsorção de N2 para a bentonita precursora, para os catalisadores brancos e para os respectivos híbridos. 145
Tabela 5. 7 Dados da redução de viscosidade dos produtos dos testes de catalíticos por 4 h, dos híbridos de ZnO/ bentonita: CZ08 e CZ11 147
Tabela 5. 8 Dados da redução de viscosidade dos produtos dos testes de catalíticos para catalisadores brancos 148
Tabela 5. 9 Valores de conversões alcançados pelos produtos dos testes catalíticos..... 152
Tabela 5. 10 Respostas (R) do planejamento fatorial 2^2..... 157
Tabela 5. 11 Valores dos efeitos principais e seus erros padrão da reação de transesterificação 158

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ACD - Bentonita precursora com tratamento ácido

ACD Ce - Bentonita ácida e impregnada com cério

ACD Cu - Bentonita ácida e impregnada com cobre

ACD Zn - Bentonita ácida e impregnada com zinco

AGLs - Ácidos graxos livres

AIPEA – "Association Internationale pour l'Estude des Argiles"

BET - Brunauer-Emmet-Teller

BJH - Barret-Joyner-Halanda

CEE – Conversão em ésteres etílicos

CG - Cromatografia gasosa

CMS – "Clay Minerals Society"

CTC - Capacidade de troca catiônica

DAGs - diacilglicerídeos

DRX - Difratometria de raios X

EEAG - Éster etílico de ácido graxo

FRX - Fluorescência de raio X

GL - Glicerol

ICDD - "International Centre for Diffraction Data"

INCTMN - Instituto Nacional de Ciência e Tecnologia em Materiais Nanométricos

IUPAC - International Union of Pure and Applied Chemistry

IV - Espectroscopia no infravermelho

M05B10Z08 – Híbrido ZnO/Bentonita obtido em: 05 min, 10% de ZnO e pH 8,0

M05B10Z11 – Híbrido ZnO/Bentonita obtido em: 05 min, 10% de ZnO e pH 11,0

M15B10Z08 – Híbrido ZnO/Bentonita obtido em: 15 min, 10% de ZnO e pH 8,0

M15B10Z11 – Híbrido ZnO/Bentonita obtido em: 15 min, 10% de ZnO e pH 11,0

M05B20Z08 – Híbrido ZnO/Bentonita obtido em: 05 min, 20% de ZnO e pH 8,0

M05B20Z11 – Híbrido ZnO/Bentonita obtido em: 05 min, 20% de ZnO e pH 11,0

M15B20Z08 – Híbrido ZnO/Bentonita obtido em: 15 min, 20% de ZnO e pH 8,0

M15B20Z11 – Híbrido ZnO/Bentonita obtido em: 15 min, 20% de ZnO e pH 11,0

MAGs - monoacilglicerídeos

MET - Microscopia eletrônica de transmissão

MEV-EC - Microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo

MMT - Montmorillonita

NAT - Bentonita precursora natural

NAT Ce - Bentonita natural impregnada com cério

NAT Cu - Bentonita natural impregnada com cobre

NAT Zn - Bentonita natural impregnada com zinco

PCZ - Ponto de carga zero

pH - Potencial hidrogeniônico

RMN ^{13}C- Ressonância magnética nuclear de carbono 13

RMN ^{1}H - Ressonância magnética nuclear de hidrogênio 1

TAGs - triacilglicerídeos

TG Termogravimetria

UFSCar - Universidade Federal de São Carlos

UNFCCC - “United Nations Framework Convention on Climate Change”

UPMC “Université Pierre at Marie Curie”, Paris VI

α_S – Área superficial específica

SUMÁRIO

CAPÍTULO I – INTRODUÇÃO E OBJETIVOS 22

1 INTRODUÇÃO 23

1.1 OBJETIVOS 27

1.1.1 Objetivo geral 27

1.1.2 Objetivos específicos 27

CAPÍTULO II – FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA 28

2 CONCEITOS GERAIS 29

2.1 ARGILOMINERAIS DA FAMÍLIA DAS ESMECTITAS 29

2.2 ARGILOMINERAIS – PROPRIEDADES, APLICAÇÕES E USO COMO SUPORTE CATALÍTICO 31

2.3 NANOCOMPÓSITOS - CARACTERÍSTICAS, PROPRIEDADES E APLICAÇÕES 33

2.4 CARACTERÍSTICAS, PROPRIEDADES E APLICAÇÕES DOS ÓXIDOS METÁLICOS ESTUDADOS 35

2.4.1 Óxido de cério 36

2.4.2 Óxido de cobre 37

2.4.3 Óxido de zinco 38

2.4.3.1 Defeitos estruturais do ZnO 40

2.4.3.2 Propriedades e aplicações do ZnO 40

2.5 MÉTODO HIDROTERMAL ASSISTIDO POR MICRO-ONDAS 42

2.6 PROCESSOS DE PRODUÇÃO DE BIODIESEL 46

2.6.1 Reação de transesterificação de óleos vegetais 46

2.6.2 Reação de esterificação de ácidos graxos 48

2.7 MECANISMOS CATALÍTICOS PARA A PRODUÇÃO DO BIODIESEL 49

2.8 ÓXIDOS METÁLICOS E ARGILOMINERAIS COMO CATALISADORES NA PRODUÇÃO DO BIODIESEL 53

2.9 PLANEJAMENTO E OTIMIZAÇÃO DE EXPERIMENTOS 58

CAPÍTULO III – OBTENÇÃO DE BIODIESEL ATRAVÉS DA ROTA ETÍLICA USANDO CATALISADORES: CuO, ZnO OU CeO_2 SUPORTADOS EM BENTONITA..... 60

3 INTRODUÇÃO..... 61

3.1 METODOLOGIA..... 62

3.1.1 Materiais..... 62

3.1.2 A síntese dos catalisadores..... 62

3.1.3 Técnicas de caracterização dos materiais 64

3.1.3.1 Difração de raios – X (DRX) 64

3.1.3.2 Adsorção de nitrogênio pelo método BET - (Brunauer-Emmet-Teller)..... 65

3.1.3.3 Microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo (MEV-EC) 65

3.1.3.4 Determinação de sítios ácidos totais 65

3.1.3.5 Termogravimetria (TG) 66

3.1.4 Testes catalíticos 66

3.1.5 Técnicas de caracterização do biodiesel 68

3.1.5.1 Viscosidade cinemática..... 68

3.1.5.2 Espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN ^{1}H e ^{13}C)..... 69

3.1.5.3 *Teor de* ésteres por cromatografia em fase gasosa (CG) 69

3.2 RESULTADOS E DISCUSSÃO..... 71

3.2.1 Síntese dos catalisadores..... 71

3.2.2 Teste catalítico 80

***3.3 CONSIDERAÇÕES* 88**

CAPÍTULO IV – OTIMIZAÇÃO DAS CONDIÇÕES DE SÍNTESE DE HÍBRIDOS ZnO/BENTONITA ATRAVÉS DO MÉTODO HIDROTERMAL ASSISTIDO POR MICRO-ONDAS 89

4 INTRODUÇÃO..... 90

4.1 METODOLOGIA..... 91

4.1.1 Materiais e método 91

4.1.1.1 Planejamento experimental para a síntese dos híbridos 92

4.1.1.2 Síntese dos híbridos 93

4.1.2 Técnicas de caracterização dos híbridos 94

4.1.2.1 Fluorescência de raios - X (FRX) 95

4.1.2.2 Espectroscopia na região do infravermelho (IV) 96

4.1.2.3 Microscopia etetrônica de transmissão (MET) 97

4.2 RESULTADOS E DISCUSSÃO 98

4.2.1 Avaliação do sistema reacional pré hidrotermalização 98

4.2.2 Caracterização e identificação dos híbridos 100

4.2.2.1 Análise de composição por fluorescência de raios - X (FRX) 100

4.2.2.2 Estudo estatístico aplicado aos dados de FRX – Planejamento fatorial 2^3 ... 102

4.2.2.3 Difração de raios – X (DRX) 106

4.2.2.4 Espectroscopia na região do infravermelho (IV) 108

4.2.2.5 Adsorção de nitrogênio pelo método BET - (Brunauer-Emmet-Teller) 113

4.2.2.6 Microscopia eletrônica de varredura com fonte de emissão eletrostática (MEV-EC) 115

4.2.2.7 Microscopia eletrônica de transmissão (MET) 123

4.3 CONSIDERAÇÕES 130

CAPÍTULO V – AVALIAÇÃO DO USO DE HÍBRIDOS DE ZnO/BENTONITA NA CATÁLISE HETEROGÊNEA PARA A PRODUÇÃO DE BIODIESEL 131

5 INTRODUÇÃO 132

5.1 METODOLOGIA 133

5.1.1 Síntese dos catalisadores brancos. 133

5.1.1.1 Catalisadores brancos - fase ativa (ZnO) 133

5.1.1.2 Catalisadores brancos - fase suporte (Bentonita natural) 134

5.1.2 Síntese do Biodiesel 134

5.1.2.1 Otimização do processo catalítico - Planejamento Experimental 134

5.1.2.2 Materiais utilizados nos testes catalíticos 135

5.1.2.3 Testes catalíticos 136

5.1.2.4 Técnicas de caracterização do biodiesel 137

5.2 RESULTADOS E DISCUSSÃO 139

5.2.1 Caracterização dos catalisadores brancos 139

5.2.1.1 Difração de raio-X (DRX) 139

5.2.1.2 Fluorescência de raios - X (FRX) 142

5.2.1.3 Espectroscopia na região do infravermelho (IV) 143

5.2.1.4 Adsorção de nitrogênio pelo método BET - (Brunauer-Emmet-Teller) 145

5.2.2 Testes catalíticos 147

5.2.2.1 Viscosidade Cinemática 147

5.2.2.2 Espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN ^{1}H) 149

5.2.2.3 Espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN ^{13}C) 154

5.2.2.4 Estudo estatístico aplicado aos dados de conversão em ésteres obtidos por RMN ^{1}H. 157

5.3 CONSIDERAÇÕES 160

6 CONCLUSÃO GERAL 161

REFERÊNCIAS 162

APÊNDICE 185

CAPÍTULO I – INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

1 INTRODUÇÃO

Mais do que uma preocupação com a escassez de combustíveis fósseis, o desenvolvimento de novas fontes de energias renováveis para substituição dos combustíveis fósseis, tornou-se uma necessidade para atender aos acordos firmados por quase todos os países do mundo na "Convenção-Quadro das Nações Unidas sobre Mudanças Climáticas" (UNFCCC, do inglês "United Nations Framework Convention on Climate Change", 2015). As metas estabelecidas buscam a redução ou estabilização do aquecimento global e, portanto, das mudanças climáticas causadas pela emissão de gases de efeito estufa [1]. Nesse sentido, nos dias atuais, o desenvolvimento de biocombustíveis desperta a atenção de cientistas que possuem o intuito de atender à crescente demanda por energia de forma sustentável, ou seja, atender às necessidades econômicas e energéticas da sociedade moderna atual sem comprometer as gerações futuras [1, 2].

No atual estágio tecnológico, a utilização de energias alternativas tornou-se prioridade para o mundo, e o biodiesel na qualidade de combustível renovável e pouco poluente assume importância cada vez maior nessa questão, já que existe uma relação direta entre consumo de energia e desenvolvimento econômico [1]. É importante destacar que os combustíveis alternativos ao diesel devem apresentar, além de competitividade econômica, uma técnica de produção definida, aceitabilidade ambiental e disponibilidade para que o processo de obtenção do biocombustível seja otimizado possibilitando a recuperação do glicerol e do catalisador, tornando assim seu preço mais competitivo [1, 3].

O biodiesel pode ser obtido mediante reações de esterificação de ácidos graxos livres (AGLs) ou pela transesterificação dos triacilglicerídeos (TAGs), que constituem os óleos vegetais e gorduras animais. Essa é a reação comumente utilizada industrialmente para produzir biodiesel e pode ser realizada utilizando um álcool de cadeia curta, via catálise homogênea, heterogênea, enzimática ou supercrítica [1, 4, 5].

Os produtos obtidos na reação por catálise homogênea concentram impurezas, tais como: a glicerina formada, o próprio catalisador, resíduos de álcool e triglicerídeos, além de mono e diglicerídeos e possíveis ácidos graxos livres não reagidos. Por essas razões, são

[1] LEE, A. F.; et al. **Chem. Soc. Rev**., 43, 7887—7916, 2014.
[2] GAÉTAN, L. Tese (Engenharia Química) WPI – Worcester Polytechnic Institute, Massachusetts, 2013.
[3] HELWANI, Z.; et al. **Appl. Catal., A**, 363, 1–10, 2009.
[4] COLOMBO, K.; BARROS, A. A. C. **Revista Evidência**, 9, 7-16, 2009.
[5] SUWANNAKARN, K.; et al. **Ind. Eng. Chem. Res**., 48, 2810-2818, 2009.

necessários processos de purificação do biodiesel, como a lavagem, que em escala industrial, potencializam a geração de resíduos aumentando assim os custos da produção [2, 4].

A catálise heterogênea tem recebido, neste contexto, grande destaque para a síntese de biodiesel, por apresentar diversas vantagens quando comparada à catálise homogênea, entre as quais está a facilidade de separação dos produtos finais da reação e do catalisador e a facilidade de purificação do biodiesel. Este processo não provoca a formação de emulsão na mistura reacional, necessitando de poucas lavagens. Além disso, o catalisador é facilmente recuperado, podendo ainda ser reutilizado ao final da reação [3, 6].

É importante enfatizar a necessidade de buscar o desenvolvimento e a otimização de processos químicos menos danosos ao ambiente. Nesse sentido, estudos têm sido direcionados em prol do desenvolvimento de processos que envolvam a substituição da utilização de catalisadores ácidos ou básicos aquosos pelo uso de reações catalíticas a base de novos catalisadores sólidos inorgânicos [7, 8, 9]. Todavia, o desenvolvimento de processos catalíticos industriais para a síntese do biodiesel exige pesquisa e empenho na busca de catalisadores mais ativos e principalmente mais seletivos e estáveis.

Os argilominerais têm sido bastante utilizados na catálise heterogênea e vêm despertando interesse por apresentar alta versatilidade, baixo custo, alta seletividade e por serem facilmente manipuláveis, podendo ainda serem utilizados como suportes para catalisadores mais ativos [10, 11, 12, 13]. Esses argilominerais quando naturais possuem uma baixa atividade em reações catalíticas. Entretanto, as propriedades estruturais destes materiais podem ser modificadas por métodos de ativação para produzir catalisadores com alta acidez, área específica, porosidade e mais estáveis termicamente [14].

Neste contexto, os argilominerais chamam a atenção, por serem substratos bastante atraentes para a imobilização de uma grande variedade de catalisadores (metais e compostos nanoparticulados) e biocatalisadores (enzimas) e por proporcionar a intercalação destes na região interlamelar do argilomineral, gerando compostos multifuncionais que apresentam espaçamento basal superior ao da matriz precursora, com maior capacidade de adsorção,

---

[6] DI SERIO, M.; et al. **Energy & Fuels,** 22, 207-217, 2008.
[7] TZOMPANTZI; et al. **Catal. Today** 212, 164– 168, 2013.
[8] NUR, Z.A. S. **Energy Conversion and Management,** 78, 738–744, 2014.
[9] MADHUVILAKKU, R. and PIRAMAN, S. **Bioresour. Technol.,** 150, 55–59, 2013.
[10] PRAUS, P.; et al. **Appl. Clay Sci.**, 49, 341–345, 2010.
[11] MEILLE, V. **Appl. Catal., A**, 315, 1-17, 2006.
[12] MESHRAM, S.; et al. **Chem. Eng. J.**, 172, 1008-1015, 2011.
[13] KANSEDO, J.; LEE, K. T. and BHATIA, S. **Biomass and bioenergy,** 33, 271 – 276, 2009.
[14] [a]SILVA, A. A. Tese (Engenharia de Processos) UFCG – Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande-PB, 2008.

melhor eficiência catalítica e maior reatividade, quando comparados com as nanopartículas dos argilominerais precursores. Existem três vantagens distintas no processo de intercalação: a dispersão adequada de fase ativa nanométrica em um suporte sólido gerando sítios distintos na reação; o suporte sólido utilizado favorece a adsorção, o que aumenta a atividade da fase ativa, necessitando de uma menor quantidade desta fase na reação [12]. Os argilominerais quimicamente modificados vêm ganhando cada vez mais destaque em diversas aplicações como, adsorventes, veículos para fármacos e aplicações tecnológicas [12, 15, 16, 17, 18].

A preparação de nanopartículas inorgânicas com estruturas morfológicas controladas, e dispersas em matrizes sólidas é um tema que tem despertado interesse em estudos científicos e tecnológicos que relatam a obtenção de materiais de nanoestruturas hibridizadas inorgânico-orgânico ou inorgânico-inorgânico, pois podem fornecer uma combinação de propriedades e funções de ambas espécies envolvidas, dependendo das composições [19, 20]. Devido às propriedades e potenciais de aplicações que essas nanoestruturas híbridas apresentam, métodos de síntese novos e eficientes e/ou espécies híbridas têm sido pesquisadas, tais como nanoestruturas de materiais híbridos de ZnO imobilizados em sólidos mesoporosos como sílica e argilomineral [18, 21, 22].

Outros materiais que têm recebido um grande destaque na literatura, especificamente na catálise heterogênea, são os óxidos metálicos, com ênfase para a utilização dos óxidos de cério (CeO_2), cobre (CuO) e zinco (ZnO) [23, 24]. O CeO_2, por exemplo, tem sido usado como suporte ou misturado com outros óxidos para a transesterificação metílica de diferentes óleos com conversões de até 95% [25, 26, 27]. Em outros estudos, o CeO_2 foi usado como um suporte para CaO na transesterificação metílica do óleo de soja [28, 29]. Já o CuO, também utilizado em misturas ou suportado em outros óxidos e aplicados na síntese de biodiesel conduziu a conversão de até 92% [24, 30, 31].

---

[15] PAIVA, L. B.; MORALES, A. R.; DIAZ, F. R. V. **Cerâmica**; 54, 213-226, 2008.
[16] SILVA, R. T. de; et al. **Appl. Clay Sci.;** 111, 10–20, 2015.
[17] TAE, J-W.; et al. **Solid State Ionics,** 172, 129–133, 2004.
[18] FATIMAH, I.; WANG, S.; WULANDARI, D. **Appl. Clay Sci.;** 53, 553–560, 2011.
[19] RUCHUAN, Liu. **Materials;** 7, 2747-2771, 2014.
[20] KHAORAPAPONG, N.; KHUMCHOO, N.; OGAWA, M. **Mater. Lett.;** 65, 657–660, 2011.
[21] FERNÁNDEZ, L.; et al. **Nanotechnology**; 19, 1-10, 2008.
[22] HU, C. H.; et al. **Anim. Feed Sci. and Technol.;** 177, 108– 115, 2012.
[23] KIM, M.; et al. **Fuel;** 109: 279-284, 2013.
[24] HUSSAIN, S.T.; et al. **Journal of Renewable and Sustainable Energy;** 5, 04-12, 2013.
[25] THITSARTARN, W. and KAWI, S. **Green Chem**.; 13, 3423, 2011.
[26] KAWASHIMA, A.; MATSUBARA, K.; HONDA, K. **Bioresour. Technol.**; 99, 3439–3443, 2008.
[27] RAMÍREZ, M. M.; et al. **Catal. Today;** 212, 23–30, 2013.
[28] KIM, M.; et al. **Green Chem**.; 13, 334, 2011.
[29] YU, X.; et al. **Fuel;** 90, 1868, 2011.
[30] CALAND, L. B. de; et al. **Catal Lett.**; 128: 392–400, 2009.

O óxido de zinco se destaca, uma vez que se apresenta como um óxido metálico muito promissor em áreas de pesquisa envolvendo nanotecnologia e pelo fato de materiais nanoestruturados apresentarem propriedades específicas, como uma alta área superficial, tornando-se extremamente interessante o uso destes materiais como catalisadores [32]. O óxido de zinco comercial vem sendo estudado na forma pura ou como suporte para a síntese de biodiesel [33, 34], sendo um material que vem apresentando resultados promissores, levando a conversões de até 96%, dependendo do método de síntese e das condições de reação durante a transesterificação [35]. Sendo assim, torna-se relevante pesquisar a viabilidade do uso do óxido de zinco na catálise heterogênea e sua influência na produção de biodiesel.

Este trabalho visa estudar a viabilidade do uso de catalisadores formados por bentonitas e óxidos metálicos para a reação de transesterificação via rota etílica com o intuito de desenvolver um catalisador que possua abundância de reservas mundiais, baixo custo e que não agridam o meio ambiente quando descartados. Neste sentido, a proposta foi avaliar a possibilidade de síntese e deposição simultânea do ZnO, CuO e CeO_2 em bentonitas na sua forma natural e acidificada, como também, a formação de híbridos de ZnO/Bentonita, utilizando para isso, o método de síntese hidrotérmico/solvotérmico assistido por micro-ondas, o qual tem sido amplamente utilizada para a obtenção de materiais com diferentes composições nanométricas [36].

---

[31] YANG, R.; et al. **Bioresour. Technol.,** 101, 5903–5909, 2010.
[32] SOUSA, F. P. de. Dissertação (Química) UFMG - Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte, Minas Gerais, 2011.
[33] ANTUNES, W. M.; VELOSO, C. de O.; HENRIQUES, C. A. **Catal. Today**; 133–135, 548-554, 2008.
[34] XIE, W.; YANG, Z.; CHUN, H. **Catal. Lett.**; 117, 159-165, 2007.
[35] YAN, S.; SALLEY, S. O.; SIMON Ng, K.Y. **Appl. Catal., A.;** 353, 203-212, 2009.
[36] HASSAN, J.J.; HASSAN, Z.; HASSAN, H.A. **J. Alloys Compd.;** 509: 6711-6719, 2011.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo geral

O presente trabalho tem como objetivo desenvolver catalisadores formados a partir da deposição de óxidos metálicos: ZnO, CeO_2 e CuO em bentonita utilizando o método hidrotermal/solvotermal assistido por micro-ondas para avaliar a atividade catalítica destes na síntese do biodiesel.

1.1.2 Objetivos específicos

Obtenção de biodiesel através da rota etílica usando como catalisadores: CuO, ZnO e CeO_2 suportado em bentonitas pelo método hidrotermal/solvotermal assistido por micro-ondas, reportada no capítulo III;

Otimização das condições de síntese de híbridos ZnO/bentonita através do método hidrotermal assistido por micro-ondas, reportada no capítulo IV.

Otimização do processo de produção de biodiesel etílico utilizando os híbridos de ZnO/bentonita na catálise heterogênea, reportada no capítulo V.

CAPÍTULO II – FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2 CONCEITOS GERAIS

2.1 ARGILOMINERAIS DA FAMÍLIA DAS ESMECTITAS

Conforme os comitês de nomenclatura da AIPEA (Association Internationale pour l'Estude des Argiles) e CMS (Clay Minerals Society), o termo argila refere-se a um material de ocorrência natural, o qual é composto, primariamente, por minerais de granulometria fina, os quais são plásticos com o teor de água apropriado e que endurecem quando secos ou calcinados [37]. Pode ser também definida como um sedimento finamente dividido, possuindo elevado teor de partículas com diâmetro inferior a 2 ou 4 μm (micrômetros), as quais podem ser constituídas por um ou mais tipos diferentes de argilominerais, que são basicamente divididos em dois grupos: os silicatos em folhas ou filossilicatos e o grupo dos silicatos cristalinos com reticulado de estrutura fibrosa. Podem, portanto, conter diferentes tipos de minerais: quartzo, feldspato, carbonatos, óxidos metálicos e até mesmo matéria orgânica. Sendo assim, além da composição mineralógica dos argilominerais e dos não-argilominerais, outros fatores controlam as propriedades das argilas: a distribuição granulométrica de suas partículas, o teor em eletrólitos dos cátions trocáveis e sais solúveis, a natureza e o teor de componentes orgânicos e as características texturais do material [38, 39, 40].

Os argilominerais são silicatos de Al, Fe e Mg hidratados, com estruturas cristalinas em camadas. Devido à sua estrutura peculiar, esses silicatos são chamados mais precisamente de filossilicatos, uma vez que sua estrutura é formada pelo empilhamento de folhas ou camadas ou, ainda, lamelas. Essas lamelas são constituídas por folhas contínuas de tetraedros SiO_4 (Figura 2.1a**)**, compartilhados em duas dimensões e ordenados de forma hexagonal, condensados com folhas octaédricas de hidróxidos de metais tri e divalentes, nos quais possui comumente os íons Al^{3+}, Mg^{2+}, Fe^{3+}, ou Fe^{2+} ocupando sítios octaédricos (Figura 2.1b**)** [38, 40, 41].

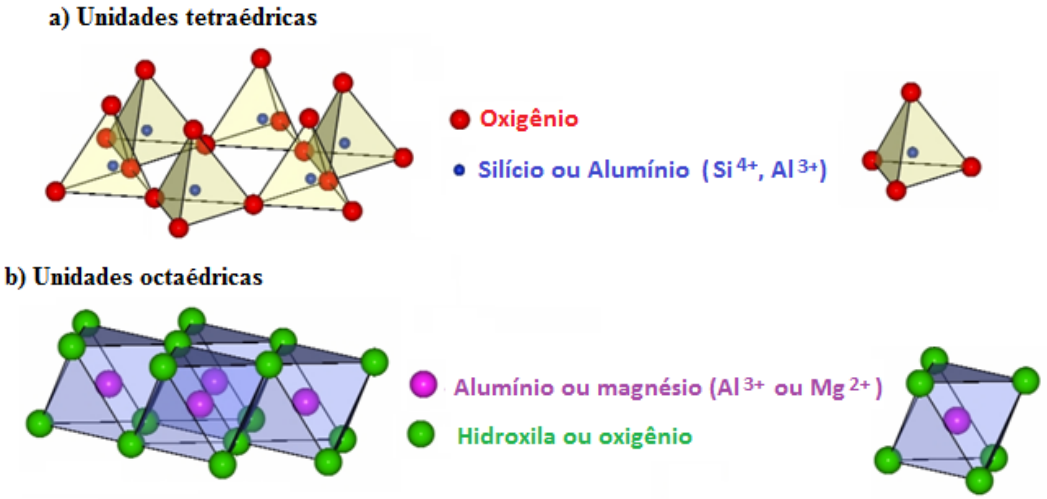
A definição dos diferentes grupos de argilominerais é feita de acordo com o modo como as folhas tetraédricas e octaédricas se arranjam, formando lamelas: quando uma folha

---

[37] GUGGENHEIM, S.; MARTIN, R. T. **Clay Miner.**; 30, 257-259, 1995.
[38] BERGAYA, F. and LAGALY, G. **Handbook of Clay Science.;** Vol. 5A. Elsevier Ltd., 2013.
[39] SANTOS, P. S. **Ciência e Tecnologia das Argilas**; Vol.1 Fundamentos, 2ª edição, ed. Edgard Blucher LTDA, 1989.
[40] COELHO, A. C. V.; SANTOS, P. de S. **Quim. Nova**; 30, 1, 146-152, 2007.
[41] BRIGATTI, M.F.; GALÁN, E. and THENG, B.K.G**. Handbook of Clay Science;** Vol. 5A. Elsevier Ltd., 2013.

tetraédrica se liga a uma folha octaédrica - 1:1, a exemplo, caulinitas; ou ainda, quando uma folha octaédrica se encontra entre duas folhas tetraédricas - 2:1, a exemplo, esmectitas [38, 39].

Figura 2. 1 Unidades estruturais de argilominerais: a) Tetraedros de sílica, b) Octaedros de hidróxido de alumínio



Fonte: Adaptado de CARASTAN [42].

Dentre os diferentes tipos de argilominerais estudados na literatura, o interesse especial é em relação ao grupo das bentonitas, nome comercial dado às argilas constituídas predominantemente pelo argilomineral montmorilonita (MMT) que pertence ao grupo das esmectitas e possuem como cátions de compensação Na^{+} e Ca^{2+}, cuja fórmula química geral é: $^{IV}(Si_4)\ ^{VI}(Al_{2-y}\ Mg_y)\ O_{10}\ (OH)_2,\ yM^{+}.nH_2O$. As esmectitas têm essencialmente a mesma estrutura, mas apresentam diferenças principalmente na composição química dos átomos substitucionais que estabelecem suas propriedades físico-químicas e tecnológicas [38, 42].

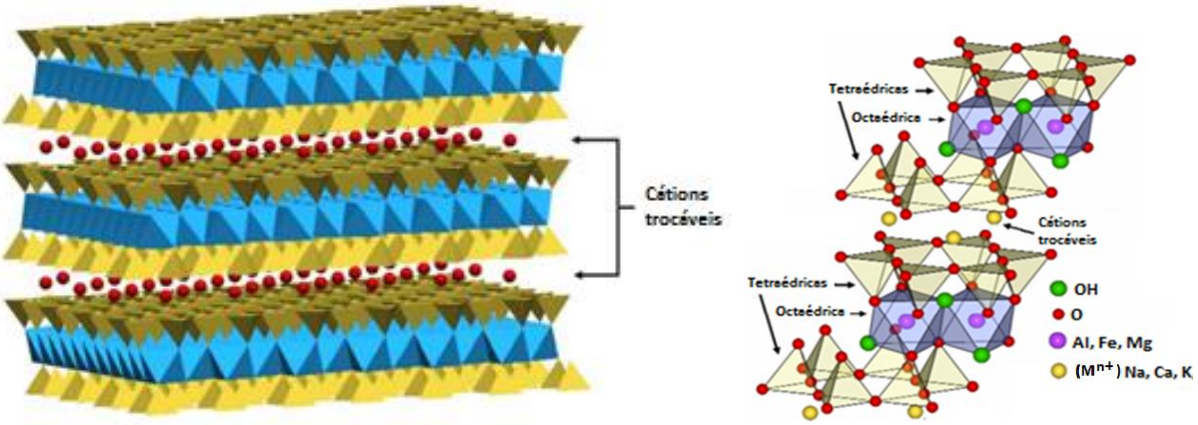
As esmectitas constituem um grupo de filossilicatos hidratados que são constituídas de lamelas formando um arranjo estrutural tipo 2:1(T-O-T), uma folha de tetraedros de sílica ligados pelos oxigênios localizados nos vértices da base e uma folha de octaedros de alumínio ligados pelas faces laterais, como mostrado na Figura 2.2 [38, 43].

As faces das camadas, tetraédrica de silício e a octaédrica são eletricamente neutras e, portanto, são bastante estáveis e se empilham por forças de van der Waals, logo estão fortemente ligadas de forma iônico-covalente, deixando entre si um espaço conhecido como espaço interlamelar ou galerias.

---

[42] CARASTAN, D. J. Tese (Doutorado – Engenharia Metalúrgica e de Materiais) USP – Escola politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2007.
[43] [b]SILVA, A. R. V., FERREIRA, H. C. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**; 3.2, 26-35, 2008.

Figura 2. 2 Ilustração esquemática: do empilhamento de camadas de 2:1 (enfatizando os cátions trocáveis presentes nas galerias) e da estrutura cristalina de uma esmectita



Fonte: adaptada de [b]SILVA [43].

Os espaços interlamelares passam a ser ocupados por cátions inorgânicos livres (M^{n+}), como por exemplo, Na^{+}, Ca^{2+}, Mg^{2+}, K^{+}, e água, para contrabalancear cargas negativas. Essas cargas são geradas quando átomos com cargas diferentes das do alumínio e/ou do silício substituem alguns dos átomos na estrutura cristalina do argilomineral provocando um desbalanceamento elétrico na estrutura das camadas. Os cátions interlamelares são responsáveis pelo empilhamento da estrutura lamelar e uma vez hidratados, são passíveis à troca, permitindo a intercalação de moléculas. Sendo assim, o espaço existente entre as camadas pode ser utilizado na obtenção de nanocompósitos [41, 42, 43].

2.2 ARGILOMINERAIS – PROPRIEDADES, APLICAÇÕES E USO COMO SUPORTE CATALÍTICO

Muitas características especiais dos argilominerais contribuem para sua larga utilização industrial e despertam interesse tanto para pesquisas científicas quanto para o desenvolvimento de novas tecnologias. Entre as propriedades podem se destacar: moderada carga superficial negativa, elevada capacidade de troca de cátions, elevada área específica, elevada capacidade de inchamento em contato com a água, baixa granulometria, além de propriedades reológicas (podendo formar suspensões estáveis), propriedades de intercalação de outros componentes entre as camadas e resistência à temperatura e a solventes [15, 38, 39, 41, 43, 44]. Devido a esses atributos, podem ser utilizadas em diversos tipos de aplicações tecnológicas, como: fluidos de perfuração, nanocompósitos polímero-argila, agroquímicos,

[44] PERALTA, M.M.C. Dissertação (Engenharia Metalúrgica e de Materiais) USP – Escola politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2009.

eliminação de resíduos radioativos, aditivo anti-sedimentante, detergentes, fármacos, cosméticos, catalisadores e suportes catalíticos [40, 45, 46].

Na catálise, o uso de um suporte visa aumentar a área superficial, melhorando a dispersão da fase ativa, ou seja, tornando os sítios ativos mais disponíveis para participarem da reação. Os suportes catalíticos devem apresentar elevada porosidade e resistência mecânica, podendo ser ativo ou inativo do ponto de vista catalítico [47].

Nesse sentido, os argilominerais são uma alternativa que tem atraído a atenção nos ultimos anos para a produção de biodiesel. Por serem ambientalmente compatíveis, possuírem baixo custo e serem amplamente disponíveis, vêm sendo estudados como suportes para a deposição de catalisadores e testados em reações de transesterificação [48, 49, 50, 51, 52, 53]. Pois, além de possuírem alta seletividade e estabilidade térmica, na catálise heterogênea reduzem a maioria dos problemas apresentados pela catálise em meio homogêneo, e podem ser facilmente recuperados do meio reacional e possivelmente reutilizados [54].

A maioria dos trabalhos na área de catálise utilizando argilominerais realizam modificações químicas nesses materiais, ou seja, maximizam as propriedades físicas e químicas dos argilominerais por métodos de ativação com ácido, pilarização e impregnação de metais, métodos que têm apresentado maior efetividade para produzir materiais ativos na adsorção e catálise [45, 55].

O tratamento ácido, geralmente, aumenta a área superficial da argila natural precursora em até cinco vezes, e também a sua acidez, junto com a eliminação de muitas impurezas minerais e a dissolução parcial das lamelas cristalinas. Nesse processo, ocorre a troca iônica dos cátions interlamelares (Na^{+} ou Ca^{2+}) por H_3O^{+} contribuindo para que os cátions das lamelas cristalinas, como Al^{3+} ou Mg^{2+} das folhas octaédricas, sejam retirados das suas posições na estrutura cristalina, deixando os grupos tetraédricos SiO_4 intactos [56].

---

[45] NETO, E.T.; TEIXEIRA-NETO, E.; TEIXEIRA-NETO, A. A. **Quím. Nova**; 32, 3, 809-817, 2009.
[46] BARBOSA, E. M. C. Dissertação (Química) UNICENTRO – Universidade Estadual do Centro-Oeste, Guarapuara-PR, 2009.
[47] FIGUEIREDO, J. L.; RIBEIRO, F. R. **Catálise heterogênea;** Fundação Calouste Gulbenkian, 1. Ed., Lisboa, 1989.
[48] FARIAS, A. F. F.; et al. **Fuel**; 160, 357-365, 2015.
[49] MCCABE, R.W. and ADAMS, J.M. **Handbook of Clay Science**; Vol. 5A, Elsevier Ltda. 2013.
[50] RASHTIZADEH, E.; FARZANEH, F.; GHANDI, M. **Fue;,** 89, 3393–3398, 2010.
[51] SOETAREDJO, F. E.; et al. **Appl. Clay Sci.;** 53, 341–346, 2011.
[52] BOZA, N.; DEGIRMENBASI, N.; KALYON, D. M. **Appl. Catal., B;** 138– 139, 236– 242, 2013.
[53] GHIACI, M..; AGHABARARI, B.; GIL, A. **Fuel**; 90, 3382–3389, 2011.
[54] SOUZA, S. P. L.; MARQUES, M. R. C. E.; MATTOS, M.C. S. **Quím.Nova**, 35, 9, 1891-1894, 2012.
[55] RODRIGUES, M. G. F.; PEREIRA, K. R. O.; VALENZUELA-DIAZ, F. R. **Cerâmica,** 52, 260, 2006.
[56] BHATTACHARYYA, K. G.; GUPTA, S. S. **Adv. Colloid Interface Sci.;** 140, 114 – 131, 2008.

A pilarização [57, 58] e/ou impregnação [59] de argilas ou aluminossilicatos com metais também são citadas na literatura com o objetivo de gerar sólidos com propriedades catalíticas e de adsorção variadas. Essas modificações químicas conferem aos sólidos finais maior estabilidade térmica, aumento de área específica e aumento da atividade catalítica e de adsorção, utilizando uma menor quantidade e contribuindo para uma melhor distribuição da fase ativa, além de proteger contra a desativação [48, 49].

2.3 NANOCOMPÓSITOS - CARACTERÍSTICAS, PROPRIEDADES E APLICAÇÕES

A busca por novos materiais com propriedades diferenciadas tem direcionado os estudos para a síntese de nanocompósitos formados por híbridos de materiais orgânicos e/ou inorgânicos, obtidos, por exemplo, pela dispersão de substâncias de dimensões nanométricas (1 a 100 nm) em uma matriz [60, 61].

Os componentes de um nanocompósito podem ter natureza inorgânica/inorgânica, inorgânica/orgânica ou ainda orgânica/orgânica e a matriz pode ser metálica, cerâmica ou polimérica. A obtenção de nanocompósitos tem ajudado a suprir a necessidade de geração de materiais com propriedades mecânicas, elétricas, ópticas, térmicas e outras similares ou superiores aos compósitos convencionais e, consequentemente, tem dado origem a novos materiais com novas aplicações [45, 46, 60].

O estudo sobre materiais nanométricos na área de compósitos tem aumentado extraordinariamente nos últimos anos. Um exemplo é a adição de nanopartículas metálicas e/ou argilosas como agentes de enchimento entre polímeros para melhorar as propriedades dos compósitos. Devido às propriedades relevantes que as nanopartículas possuem, são amplamente utilizadas na produção de uma variedade de materiais, como plásticos, borrachas, proteção UV, retardante de chama, dentre outras. As características superficiais das nanopartículas desempenham um papel essencial em propriedades fundamentais como transformação de fase, reatividade, resistência térmica, mecânica, ópticas, etc., gerando assim, novos potenciais e aplicações em células solares, eletrônicos, dispositivo óptico, detecção de gás, em aplicação antimicrobiana de conservação de alimentos [61].

---

[57] CARRIAZO, J. G.; MOLINA, R.; MORENO, S. **Appl. Catal., A;** 334, 168–172, 2008.
[58] LI, Y. et al. **Chem. Eng. J.;** 191, 66-74, 2012.
[59] VIEIRA, S. S. et al. **Bioresour. technol.;** 133, 248-255, 2013.
[60] LEI, S.G., HOA, S.V., TON-THAT M.-T. **Compos. Sci. Technol.;** 66, 1274–1279, 2006.
[61] DEKA, B. K.; MAJI, T. K. **J. Appl. Polym. Sci.;** 124, 2919–2929, 2012.

Alguns argilominerais podem conter uma fração com dimensões nanométricas e têm sido bastante utilizados em nanocompósitos, tais como os argilominerais pertencentes ao grupo das esmectitas como, por exemplo, as montmorilonitas, hectoritas e saponitas, paligorsquita, sendo a MMT a mais importante delas [39, 49, 62].

A formação de nanocompósitos e/ou híbridos de óxido de zinco em argilominerais têm sido descritos na literatura [12, 22, 61, 63]. E vários outros tipos de óxidos metálicos incluindo TiO_2 [64], NiO [65], CuO [66], CeO_2 [67], além do ZnO [68], vêm sendo utilizados intercalados em argilas e/ou aluminossilicatos, na forma de pilares, de híbridos ou mesmo suportados como fase ativa sobre superfícies argilosas [69, 70, 71]. Na maioria dos casos, a intercalação ou impregnação desses óxidos, é formada por meio da reação de troca iônica entre o íon metálico e o mineral argiloso ou mesmo utilizando o método hidrotermal convencional.

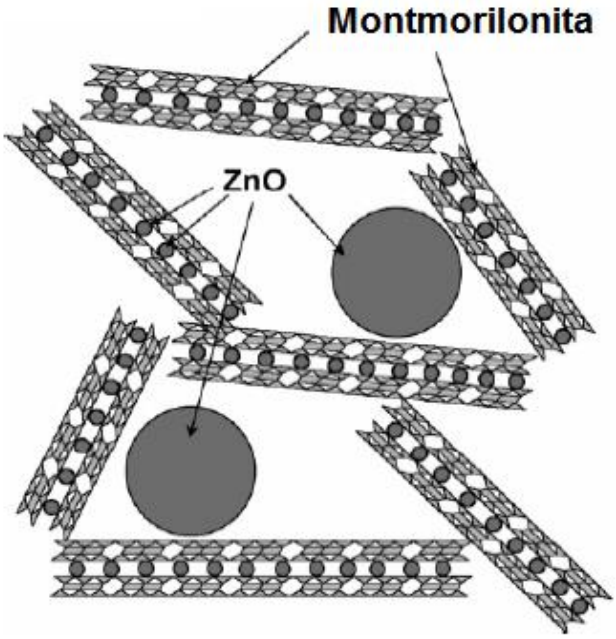
Alguns grupos têm pesquisado sobre a intercalação de óxido de zinco em argilas ou argilominerais, formando híbridos [16, 20, 70, 72, 73]. Em geral, a obtenção desses híbridos é realizada utilizando o tratamento prévio do argilomineral por hidratação e troca iônica com o sódio para, só então, promover outra troca catiônica com o precursor de ZnO que em alguns casos é favorecida utilizando método hidrotermal convencional. Esse tratamento prévio exige muitas etapas, podendo levar até três dias para a obtenção do material desejado. Dentre os estudos já realizados, Suchithra e colaboradores [72] se destacam por utilizar o método hidrotermal assistido por micro-ondas para a obtenção da heteroestrutura híbrida de ZnO@AlSi. No entanto, nesse estudo foi utilizado também o tratamento prévio da argila com o processo de troca iônica com o sódio, juntamente com o processo de hidratação, buscando favorecer a intercalação do ZnO. Assim, ainda é essencial o desenvolvimento de uma via simples e rápida para a síntese desses materiais para satisfazer necessidades econômicas e industriais.

---

[62] GALIMBERTI, M.; CIPOLLETTI, V.R. and COOMBS, M. **Handbook of Clay Science**. Vol. 5B, Elsevier Ltda. 2013.
[63] YE, Judi; et al. **Mater. Sci. Semicond. Process.;** 39, 17–22, 2015.
[64] JAGTAP, N. Ramaswamy, V. **Appl. Clay Sci.;** 33, 89–98, 2006.
[65] PARK, H. M.; et al. **Bull. Korean Chem. Soc.;** 27, 9 1323, 2006.
[66] KHAORAPAPONG, N.; KHUMCHOO, N.; OGAWA, M. **Appl. Clay Sci.;** 104, 238–244, 2015.
[67] KAMADA, K.; et al. **J. Phys Chem. Solids,** 73 1478–1482, 2012.
[68] HUR, S. G.; et al. **J. Phys. Chem. B;** 110, 1599-1604, 2006.
[69] CECILIA, J.A.; et al. **Catal. Today;** 253, 126–136, 2015.
[70] MOTSHEKGA, S.C.; et al. **Appl. Clay Sci.;** 114, 330–339, 2015.
[71] KUMAR, J. P.; et al. **Appl. Clay Sci.;** 116–117, 263–272, 2015.
[72] SUCHITHRA, P. S.; et al. **Appl. Catal., B;** 130– 131, 44– 53, 2013.
[73] KHUMCHOO, N.; KHAORAPAPONG, N.; OGAWA, M. **Appl. Clay Sci.;** 105–106, 236–242, 2015.

É necessário destacar também a obtenção dos híbridos de óxido de zinco e montmorilonita, produzidos utilizando o método hidrotermal convencional, descrito por Hur e colaboradores [68]. Eles sintetizaram as heteroestruturas de ZnO_x-montmorilonita utilizando a reação hidrotérmica, entre a suspensão coloidal de nanoplacas de montmorilonita sódica esfoliadas e a solução de sal de acetato de zinco. A identificação da formação de nanopartículas de óxido de zinco intercaladas entre as folhas coloidais do aluminosilicato montmorilonita foi comprovada pela desordem em curto alcance apresentada nas caracterizações após a síntese. As heteroestruturas foram descritas como híbridos de montmorilonita esfoliadas com estrutura semelhante a um castelo de cartas contendo as nanopartículas de ZnO como uma espécie de hóspedes (Figura 2.3). Esse material contendo dois tipos de óxido de zinco nanocristalino: o tipo intercalado no espaço interlamelar da montmorilonita e o ZnO presente nos mesoporos formados pelo empilhamento tipo castelo de cartas dos cristalitos do argilomineral esfoliado.

Figura 2. 3 Representação esquemática do híbrido ZnOx-montmorilonita



Fonte: HUR [68].

2.4 CARACTERÍSTICAS, PROPRIEDADES E APLICAÇÕES DOS ÓXIDOS METÁLICOS ESTUDADOS

Nos últimos anos, os óxidos metálicos têm recebido muita atenção, destacando aqui os óxidos de metais de transição que são alvo de intensa investigação teórica e experimental devido à suas propriedades físicas, alta versatilidade e variedade de aplicações, pois os

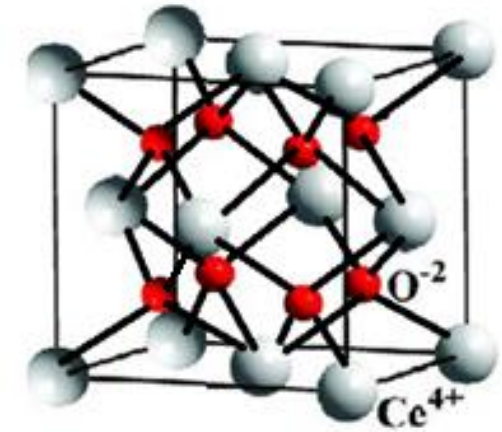
mesmos podem ser direcionados em diferentes áreas e em especial a área tecnológica devido ao grande potencial que possuem [74].

2.4.1 Óxido de cério

Devido ao alto entrelaçamento, a mobilidade dos íons e a possibilidade de comutar facilmente entre Ce^{3+} e Ce^{4+}, juntamente com o elevado poder de oxidação do cátion de Ce^{4+}, o dióxido de cério (CeO_2, também chamado de céria) sempre exibe propriedades catalíticas especiais [75].

O CeO_2, é estável em virtude da sua cristalização em estrutura cúbica do tipo fluorita (CaF_2), com uma célula unitária cúbica de face centrada (CFC) (Figura 2.4), em que os íons Ce^{4+} formam um empacotamento cúbico fechado e todos os sítios tetraéricos são ocupados pelos íons oxigênio enquanto os sítios octaédricos permanecem vazios, mostrando claramente a grande possibilidade de formar vacâncias na estrutura, característica que permite a mobilidade de íons através dos defeitos estruturais. A célula unitária do cério pode ser considerada como cúbica simples, em que as posições de face central e vértices são ocupados por íons Ce^{4+}. Os sítios tetraédricos podem ser visualizados dividindo-se o cubo em cubos menores, em que as posições centrais do corpo são ocupadas por íons oxigênio e os vértices alternados são ocupados por íons Ce^{4+} [76, 77].

Figura 2. 4 Representação esquemática de uma célula cúbica de face centrada (CFC) de CeO_2



Fonte: Adaptado de Ferreira [78].

[74] TRAN, T. H. and NGUYEN, V. T. **Int. Scholarly Res. Notices**; 14, 2014.
[75] SHUANG, L. et al. **J. Rare Earths;** 33, 6, 567, 2015.
[76] TSUMEKAWA, S.; ITO, S.; KAWAZOE, Y. **Appl. Phys. Lett.**, 85, 3845, 2004.
[77] ALVES, A. K.; BERUTTI, F. A.; SÁNCHEZ, F. A. L. **Nanostructured Materials for Engineering Applications:** Nanomaterials and Catalysis. Ed. Springer Berlin Heidelberg, 93-117, 2011.
[78] FERREIRA, D. C. Dissertação (Física) UFMG – Universidade Federal de Minas Gerais. Minas Gerais, 2013.

As vacâncias de átomos de oxigênio provocadas na rede cristalina do CeO_2, pela remoção de oxigênio neutro, podem causar a redução de Ce^{4+} para o Ce^{3+} nos íons de cério adjacentes aos sítios vacantes. Acredita-se que essas vacâncias de oxigênio que se formam podem causar alta reatividade, pois levam ao esgotamento de oxigênio, deixando o íon Ce^{3+} empobrecido desse elemento [79].

O dióxido de cério puro e dopado é bem conhecido por ser um componente essencial de uma variedade importante de sistemas utilizados na catálise heterogênea com relevância energética e ambiental [80]. Trabalhos recentes [75, 80, 81] têm mostrado a aplicação de metais raros dispersos sobre a superfície da céria na área de catálise, tal como a utilização em reação de oxidação do metano. Uma vez que o melhoramento das propriedades envolve uma íntima interação em escala atômica, a incorporação de íons de metais preciosos no reticulado de céria tem sido amplamente considerada como um efeito cooperativo entre o óxido de cério e o metal precioso podendo ser considerada como uma alternativa eficiente para a imobilização de metais preciosos na superfície atômica [80].

Nos últimos anos, muitos esforços [75, 82, 83, 84] têm sido focados principalmente no desenvolvimento de novas vias sintéticas para a preparação de óxido de cério nanoestruturados, tais como: a deposição química de vapor, eletroquímica, conversão fotoinduzida, síntese biológica, método de precipitação. Esses esforços são devido às suas aplicações potenciais, como por exemplo: dispositivos de alta armazenagem de capacitores, camadas tampão para condutores, catalisadores para aplicações de células de combustível, materiais de polimento, blocos de UV e dispositivos ópticos e catalisadores de hidrogenação para a produção de produtos químicos orgânicos [75, 84].

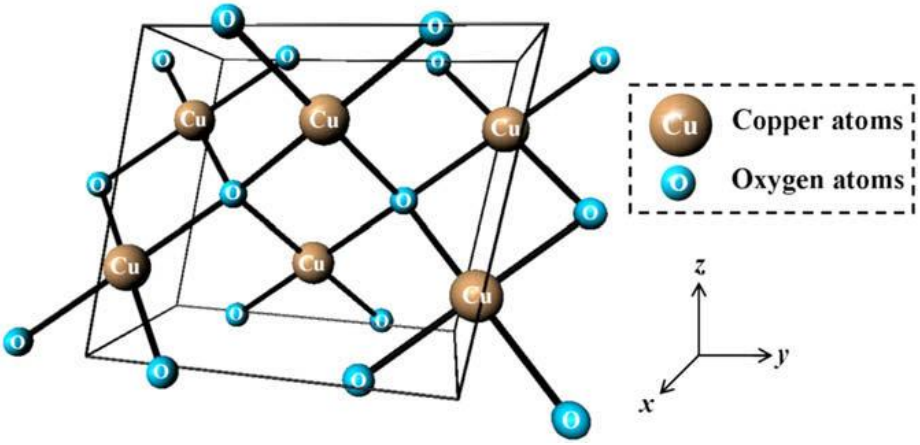
2.4.2 Óxido de cobre

O óxido de cobre - CuO (II) é um semicondutor do tipo-p com ordenamento antiferrimagnético e energia de gap em torno de 1,2 eV [85]. Possui estrutura cristalina monoclínica (Figura 2.5), com célula unitária apresentando cada átomo de cobre coordenado a quatro átomos de oxigênio com uma configuração quadrado planar, formando uma

[79] ESCH, F.; et al. **Science**, 309, 752, 2005.
[80] HILEY, C.I. et al. **J. Mater. Chem**., 3, 13072-13079, 2015.
[81] HEGDE, M.S. and Bera, P. **Catal. Today** 253, 40–50, 2015.
[82] MICELI, P.; et al. **Chem. Eng. J.,** 15, 190–198, 10/2015
[83] WEIJUN, D.; DONGHUI, C. and LIANG, C. **Ceram. Int**., 41, 9, Part A, 11570–11575, 11/2015.
[84] LIU, Y. H.; et al. **Metalurgija**, 53, 4, 463-465, 2014.
[85] GHIJSEN, J.; et al. **Phys. Rev. B**, 38, 16, 322-330, 1988.

configuração tetraédrica distorcida [86]. Possui uma variedade de propriedades físico-químicas com muitas características interessantes, tais como, super-condutividade térmica, propriedades fotovoltaicas, alta estabilidade e atividade antimicrobiana. Devido a essas propriedades exclusivas é reconhecido como um material industrialmente importante para uma diversidade de aplicações práticas, podendo ser usado em muitos campos tecnológicos, como por exemplo: catálise, sensor de gás, baterias, material condutor térmico de alta eficiência, meios de armazenamento magnético, com muito boa seletividade, ou aplicações de células solares [74, 87].

Figura 2. 5 Representação esquemática de uma célula monoclínica de CuO



Fonte: MOURA [86].

Nas duas últimas décadas, foram feitos grandes esforços para sintetizar nanoestruturas de CuO com várias morfologias por métodos químicos via úmida. Várias metodologias têm sido utilizadas para sintetizar as nanoestruturas CuO, tais como: o método hidrotérmico, hidrotérmico/solvotérmico utilizando micro-ondas, o método de sol-gel, método sonoquímico, dentre outros [74, 87].

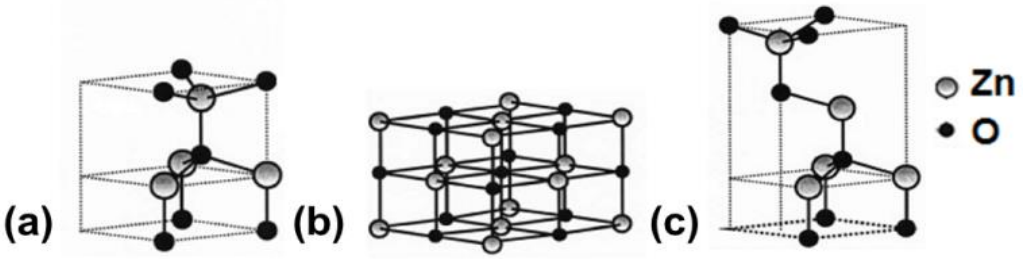
2.4.3 Óxido de zinco

O óxido de zinco (ZnO) é um composto químico encontrado naturalmente no mineral chamado zincita. Esse óxido cristaliza-se em estruturas cúbicas do tipo wurtzita (ZnS), sal de rocha ou blenda de zinco (Figura 2.6). Porém, em condições ambiente, a fase termodinamicamente estável é a wurtzita que possui uma célula unitária hexagonal com

[86] MOURA, A. P.; et al. **Adv. powder technol.**, 21, 197–202, 2010.
[87] DAR, M.A.; et al. **Appl. Surf. Sci.,** 254, 7477–7481, 2008.

parâmetros de rede a = 0,3250 nm e c = 0,5207 nm, com proporção de c/a = $\sqrt{8/3}$ = 1,633 e pertence ao grupo espacial C_{6v}^{4} ou $P6_3mc$ [88].

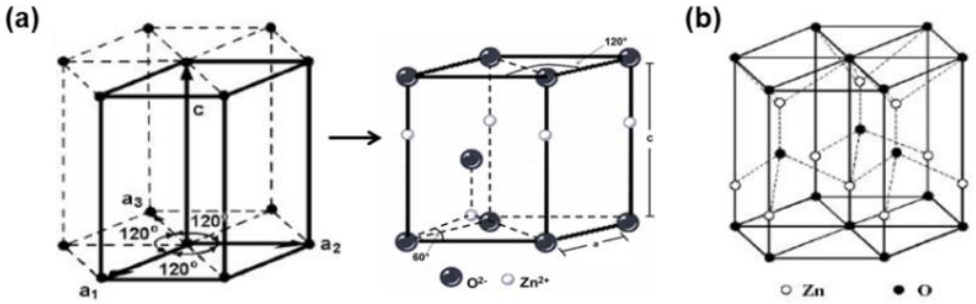
Figura 2. 6 Estrutura cristalina do ZnO: (a) wurtzita, (b) sal de rocha e (c) blenda de zinco



Fonte: ÖZGUR [88].

Na estrutura de wurtzita apenas metade da célula que representa a estrutura hexagonal está preenchida com os sítios tetraédricos, com separação máxima entre os cátions (Zn^{2+}) [89]. Essa estrutura é formada por duas sub-redes hexagonais compactas, tendo camadas ocupadas por átomos de zinco alternados com camadas ocupadas por átomos de oxigênio em torno do eixo c (Figura 2.7 - b). Cada sub-rede é formada por quatro átomos por célula unitária em que cada átomo de zinco está coordenado por quatro átomos de oxigênio e vice-versa. Em função de sua estrutura, a superfície do ZnO torna-se polar com cargas positivas de zinco ou negativas de oxigênio, resultando em um momento dipolar normal e polarização espontânea ao longo do eixo c [88].

Figura 2. 7 Esquema de (a) célula unitária e (b) posicionamento atômico referente ao composto óxido de zinco



Fonte: SILVA [90].

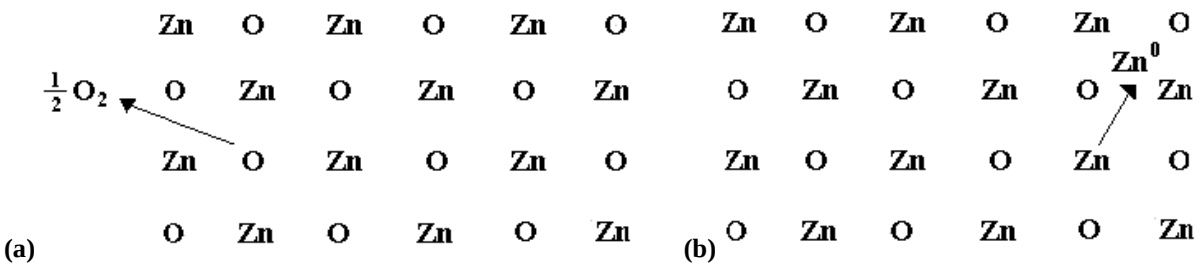
[88] ÖZGUR, Ü.; et al. **J.Appl. Phys.**, 98, 1-103, 2005.
[89] WANG, Z. L. **J. Phys.: Condens. Matter,** 16, 25, 829-858, 2004.
[90] SILVA, R. F. Tese (Química) USP – Universidade de São Paulo, Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto, Ribeirão Preto-SP, 2001.

2.4.3.1 Defeitos estruturais do ZnO

O ZnO é um semicondutor intrínseco do tipo n, com grande quantidade de transportadores de cargas livres, devido principalmente a defeitos estruturais e falhas na estequiometria que são consequência da estrutura relativamente aberta que possui. Por isso, torna-se fácil incorporar dopantes em seu reticulado, ocasionando defeitos. Estes também podem ser formados por processo de migração de átomos do próprio composto para os interstícios do reticulado cristalino, sendo, portanto, denominados de defeitos intrínsecos. A presença desses defeitos intrínsecos na estrutura cristalina do óxido de zinco o torna um semicondutor não estequiométrico do tipo-n com excesso de metal e cargas livres, com band gap largo podendo variar entre 3,1 e 3,5 eV, à temperatura ambiente [88].

Segundo Silva [90], a não estequiometria do óxido de zinco pode ser gerada tanto pela presença de impurezas na rede cristalina quanto pela perda de oxigênio com a formação de vacância de oxigênio ($V_o^{\cdot\cdot}$), como também pelo posicionamento ou migração do zinco para o interstício ($Zn_i^{\cdot\cdot}$) do retículo cristalino, deixando em seu lugar vacância de zinco, conforme Figura 2.8. As vacâncias de oxigênio, $V_o^{\cdot\cdot}$, e os átomos de zinco intersticiais, $Zn_i^{\cdot\cdot}$, presentes no cristal se comportam como doador e receptor, respectivamente, pois as vacâncias de oxigênio favorecem a redução do Zn^{2+} para Zn^{+} ou Zn^{0} para manter a neutralidade elétrica do material, fazendo com que o Zn reduzido migre para uma posição intersticial deixando no lugar sua vacância. Com a ionização destes defeitos, os elétrons são doados para a banda de condução, tornando o material um semicondutor intrínseco do tipo *n* [88].

Figura 2. 8 Esquema de formação de defeitos intersticiais: (a) vacância de oxigênio (Vo¨) e (b) átomos de zinco intersticiais (Zni¨)



Fonte: SILVA [90].

2.4.3.2 Propriedades e aplicações do ZnO

Por ser um material de grande importância para muitas aplicações nos diversos campos da ciência, o óxido de zinco vem recebendo destaque no cenário industrial e

atualmente vem sendo objeto de interesse considerável, por apresentar uma combinação de propriedades físicas (relativas condutividades elétrica e térmica, absorção óptica no ultravioleta), químicas (caráter anfótero) e biológicas (ação antibacteriana). O controle do tamanho de partículas bem como da morfologia é um grande desafio na investigação das propriedades do ZnO, tanto em escala micrométrica como também em escala nanométrica [91]. Este óxido metálico pode ser considerado como um material multifuncional já que apresenta diversas aplicações, dentre as quais podem se destacar: fabricação de borrachas, cerâmicas, tintas, dispositivos óticos e eletrônicos, sensores para gases e cosméticos [92, 93].

As propriedades eletrônicas, ópticas, químicas e térmicas têm papel crucial em muitas das aplicações tecnológicas do óxido de zinco e dependem rigorosamente do tamanho, morfologia, orientação, densidade cristalina, atividade e área superficial das partículas [94, 95]. Essas características estruturais também dependem das condições de síntese empregadas na produção deste óxido metálico que exibe uma ampla família de nanoestruturas com diferentes morfologias, tais como nanofios, nanofitas, nanoanéis, nanotubos, nanohélices, nanobastões, nanomolas, nanodiscos, nanoprismas e nanoflores [88, 96].

Além de todas as propriedades e aplicações, o óxido de zinco é um sólido de baixo custo, estável, reutilizável, que não oferece riscos ao meio ambiente e amplamente disponível comercialmente em todo o mundo, sendo, por estes motivos, muito utilizado também como catalisador em diversos tipos de reação [97].

Devido ao elevado interesse no ZnO nanoparticulado, vários métodos de síntese têm sido relatados na literatura, tais como: oxidação térmica [98], métodos de co-precipitação e sol-gel [99], deposição por plasma em micro-ondas [100], hidrotermal assistido por micro-ondas [101, 102, 103, 104], hidrotérmicos ou solvotérmicos, precipitação em microemulsões,

---

[91] FELTRIN, C. W. Dissertação (Química) UFRG – Universidade Federal Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2010.
[92] COSTA, A. C. F. M.; et al. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, 2.3, 14-19, 2007.
[93] VAEZI, M.R. and SADRNEZHAAD, S.K. **Mater. and Design**, 28, 515-519, 2007.
[94] VAEZI, M. R. **J. Mat. Process. Technol.**, 205, 332-337, 2008.
[95] HU, Y. and CHEN, H.J. **J. Nanopart. Res**., 10, 401-407, 2008.
[96] SINGH, S.; et al. **J. Phys. D: Appl. Phys**., 40, 6312-6327, 2007.
[97] ALBA-RUBIO, A. C.; et al. **Catal. Today,** 149, 281-287, 2010.
[98] LIANG, H-q.; PAN, L-z.; LIU, Z-j. **Mater. Lett.,** 62, 1797 –1800, 2008.
[99] PARIDA, K. M.; DASH, S.S. and DAS, D.P. **J.Colloid Interface Sci.,** 298, 787-793, 2006.
[100] KIM, J. H.; et al. **Surf. Coat. Technol.,** 201, 5114–5120, 2007.
[101] HUANG, J. H.; et al. **Mater. Sci. Eng., B**, 150, 187-193, 2008.
[102] KOMARNENI, S.; BRUNO, M.; MARIANI, E. **Mater. Res. Bull.,** 35, 1843, 2000.
[103] SHAPOREV, A. S.; et al. **Inorg. Mater.,** 43, 35-39, 2007.
[104] OLIVEIRA, A. L. M.; Dissertação (Química) UFPB – Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa – PB, 2009.

técnicas de deposição química de vapor em substratos de sílica, métodos de eletrodeposição, etc [47, 88,105].

2.5 MÉTODO HIDROTERMAL ASSISTIDO POR MICRO-ONDAS

Esse método de síntese é um dos tipos de reação por via úmida que têm mostrado ser promissor para a obtenção de inúmeros materiais e tem atraído grande atenção, já que, geralmente, podem-se utilizar temperaturas baixas durante a síntese e solventes ecologicamente não agressivos como a água [106].

O processo de síntese em meio hidrotermal assistido por micro-ondas possibilita efetuar sínteses de metais e óxidos metálicos a temperaturas muito mais baixas do que os métodos como o sol-gel, uma vez que os cátions metálicos encontram-se livres em solução, conduzindo à formação de óxidos em condições de pressão mais elevada e temperaturas baixas. Este método permite preparar materiais cristalinos, homogêneos, com morfologia submicrométrica e nanométrica [107, 108]. A síntese do ZnO pelo método hidrotermal assistido por micro-ondas, geralmente leva à obtenção de estruturas bi ou tridimensionais, com a forma de flores ou nanofios [104, 109].

Uma desvantagem do processo hidrotermal tradicional é a cinética de reação, que normalmente é lenta. Esse problema pode ser minimizado ou mesmo completamente eliminado através da introdução de energia da radiação micro-ondas ao processo porque, em sistema fechado, os diferentes componentes, temperatura, pressão e micro-ondas, atuam sobre o sistema conferindo-lhe maior rendimento e velocidade de reação [110, 111, 112]. As micro-ondas ao interagirem com reagentes, intermediários e/ou produtos da síntese, aumentam consideravelmente a velocidade da reação conforme inúmeros trabalhos científicos já publicados [106, 110]. Isso ocorre porque muitos materiais e grupos funcionais de moléculas acoplam fortemente com os fótons de micro-ondas produzindo um efeito adicional ao efeito térmico.

O aquecimento por micro-ondas é também chamado de aquecimento dielétrico, e existem dois mecanismos principais para a transformação de energia eletromagnética em

[105] XU, H.Y.; et al. **Ceram. Int.,** 30, 93, 2004.
[106] CAO, S.W.; ZHU, Y.J. **Acta Mater.,** 57, 2154–2165, 2009.
[107] SREEJA, V.; JOY, P.A. **Mater. Res. Bull.**, 42, 1570–1576, 2007.
[108] KEYSON, D.; et al. **Mater. Res. Bull.,** 43, 771–775, 2008.
[109] LIU, F. and ZHANG, Y. **Ceram. Int.,** 37, 3193–3202, 2011.
[110] PAPARGYRIS, D.A.; et al. **Compos. Sci. Technol.,** 68, 1854–1861, 2008.
[111] BARBOZA, A.C.R.N.; et al. **Quím. Nova**, 24, 901-904, 2001.
[112] KEYSON, D.; et al. **Cerâmica**, 52, 50-56, 2006.

calor. O primeiro deles é chamado rotação de dipolo, e relaciona-se com o alinhamento das moléculas (que tem dipolos permanentes ou induzidos) com o campo elétrico aplicado, favorecendo à cristalização. Estes movimentos das moléculas excitadas perturbam as outras moléculas, não excitadas, de modo que o conjunto é aquecido através das colisões geradas. O segundo mecanismo é chamado de condução iônica, e o calor é gerado através de perdas por fricção, que acontecem pela migração de íons dissolvidos quando sob a ação de um campo eletromagnético [113, 114].

Durante o aquecimento dielétrico, a radiação penetra no material de forma que a transferência de calor acontece desde o centro do material até a superfície do mesmo. Este tipo de transferência causa o aquecimento em massa do material e um rápido aumento da sua temperatura [114]. A energia de micro-ondas transforma-se em calor dentro do material, o que resulta, em geral, em significante economia de energia e redução do tempo de processamento, o que vem mostrando ser o fator decisivo na aceitação do uso das micro-ondas em muitas aplicações industriais [115, 116]. Desta forma, este tipo de aquecimento é bem diferente do convencional, no qual as taxas de aquecimento são mais lentas e dependem da condutividade térmica do material, das diferenças de temperatura criadas ao longo do material e das correntes convectivas [114].

Nos últimos anos, uma considerável atenção tem sido dada à fabricação de óxidos nanoestruturados pelo versátil método hidrotérmico por micro-ondas. Estudos sobre as diferentes condições de síntese para formar nanoestuturas têm sido realizados, tais como: temperaturas, pH da síntese, tempos e solventes para preparar materiais nanoestruturados de óxido de zinco, cobre e cério com diferentes morfologias que possam proporcionar a melhoria do desempenho e novas aplicações desses óxidos [101, 108].

A obtenção de vários materiais nanoestruturados de óxido de cobre tem sido estudada utilizando o método hidrotérmico por micro-ondas, tais como: nanoplacas [117], nanoesferas e nanofolhas [118], e nanobastões [119], apresentando aplicações em sensores de gases e na área de catálise e fotocatálise, dentre outros. Nanopartículas de óxido de cério do tipo nanoesferas de nanobastões [120], nanoesferas ocas [121] também vêm sendo desenvolvidas

---

[113] KINGSTON, H. M.; JASSIE, L. B. **Introduction to Microwave Sample Preparation**, ACS Prof. Ref. Book, Washington D.C., EUA, 93, 1988.
[114] FORTUNY, M.; et al. **Quím. Nova**, v. 31, p.1553- 1561, 2008.
[115] MENEZES, R. R.; SOUTO, P.M.; KIMINAMI, R.H.G.A. **Cerâmica**, 53, 1-10, 2007.
[116] MENEZES, R. R.; SOUTO, P.M.; KIMINAMI, R.H.G.A. **J. Mat. Proces. Tec.,** 190, 223-229, 2007.
[117] YANG, C.; et al. **Powder Technol.**, 264, 36–42, 2014.
[118] YANG, C.; et al. **Sens. Actuators, B,** 185, 159–165 2013.
[119] SHI, L.; et al. **Ceram. Int.**; 40, 5103–5106, 2014.
[120] ARAUJO, V. D.; et al. **Cryst. Eng. Comm**, 14, 1150–1154, 2012.

utilizando este método, devido ao seu grande potencial de aplicações em catálise, dispositivos eletrônicos, sensores de gás, detectores de raios ultravioletas. Já a síntese de ZnO pelo método hidrotermal e solvotermal por micro-ondas é bem estabelecida, havendo uma grande variedade de estudos das condições de síntese e morfologias para diferentes aplicações desse óxido [101-105].

Barreto e colaborados [122], por exemplo, realizaram um estudo sobre o efeito de diferentes variáveis (precursores reagentes, temperatura, tempo de radiação, energia de radiação de micro-ondas, e a adição de aditivos) na morfologia final de nano e micro estruturas de ZnO, no qual se destaca a importância da escolha das condições de síntese de ZnO, por possuírem uma interferência fundamental no crescimento e no direcionamento dos cristais de ZnO obtidos por esse método e que, consequentemente, irá interferir diretamente no tipo de aplicação que será dado a esses cristais. Nesse estudo, os autores concluíram que maiores temperaturas de reação (140 ºC) permitiram a obtenção de um sistema com elevada pureza e homogeneidade, em tamanho e morfologia de cristais de ZnO. Neste último caso, alterações na morfologia são atribuídas aos diferentes graus de efeitos eletrostáticos do íon hidratado proveniente dos diferentes precursores de OH^-, (Na^+, K^+ ou NH_4^+), que pode atuar sobre a superfície dos cristais causando crescimento em sentidos diferentes e produzindo partículas complexas tridimensionais, com morfologias semelhantes a dentes de leão, como observado no caso do uso NH_4OH na síntese. Portanto, a escolha dos fatores: temperatura, tamanho do íon hidratado ($K^+ \cong NH_4^+ < Na^+$) e a sua carga, além da adsorção do contra-íon proveniente do precursor de Zn^{2+} ($NO_3^- > CH_3COO^- > Cl^-$), que também interfere no tamanho das partículas, pois decrescem à medida que aumenta a intensidade de adsorção do contra-íon na superfície do ZnO; são de extrema importância para a obtenção de nanopartículas com pureza, morfologia e tamanho pré-estabelecido.

Cho e colaboradores [123], também utilizaram irradiação de micro-ondas para estudar o crescimento e a morfologia de nanoestruturas básicas e estruturas complexas de ZnO. Fixando as condições de temperatura, energia de irradiação de micro-ondas, tempo de reação e controlando apenas os precursores químicos de cátions de zinco e de ânions hidróxido, não necessitando de qualquer catalisador ou surfactante na síntese, foi possível controlar a formação de várias estruturas e morfologia dos cristais de base do ZnO altamente cristalino; e com um processo de envelhecimento com subsequente irradiação de micro-ondas, foi possível

[121] CAO, C-Y; et al. **J. Phys. Chem. C,** 114, 9865–9870, 2010.
[122] BARRETO, G. P.; MORALES, G.; and QUINTANILLA, M. L. L.; **J.Mater.**, 1-11, 2013.
[123] CHO, S.; JUNG S-H. and LEE K-H. **J. Phys. Chem. C**, 112, 12769–12776, 2008.

obter também estruturas mais complexas de ZnO. Nessa pesquisa também propuseram para a síntese, os mecanismos de crescimento de forma seletiva de ZnO, destacando o fator-chave para controlar o crescimento e a morfologia de ZnO, como sendo o controle das taxas de dissolução em direções específicas e a concentração de unidades de crescimento.

Outro fato importante observado por Cho e colaboradores [123], está relacionado ao mecanismo de reação onde destaca que quando os ânions hidróxidos são fornecidos pela hidratação de amônia, a reação envolvida na síntese de estruturas de ZnO pode ocorrer como descrita abaixo:

$$NH_3 + H_2O \rightarrow NH_4^+ + OH^- \quad (1)$$

$$Zn^{2+} + 4OH^- \rightarrow Zn(OH)_4^{2-} \quad (2)$$

$$Zn^{2+} + 4NH_3 \rightarrow Zn(NH_3)_4^{2+} \quad (3)$$

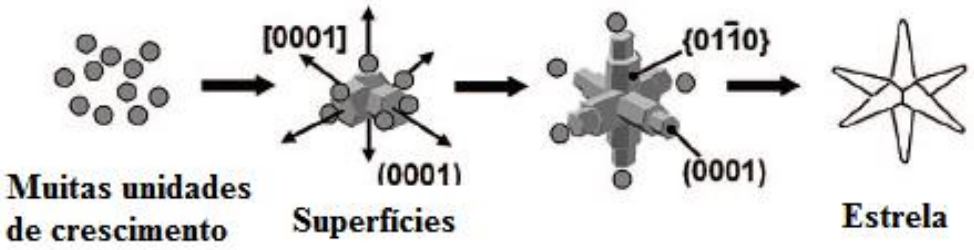
$$Zn(OH)_4^{2-} \rightarrow ZnO + H_2O + 2OH^- \quad (4)$$

$$Zn(NH_3)_4^{2+} + 2OH^- \rightarrow ZnO + 4NH_3 + H_2O \quad (5)$$

Assim, quando amoníaco-água é utilizado como fonte de ânions hidróxido, em solução de pH elevado (pH ≥ ~ 10) uma grande quantidade de unidades $Zn(OH)_4^{2-}$, responsáveis pelo crescimento, pode ser gerado para formar complexos tetraédricos estáveis. Em adição aos complexos $Zn(OH)_4^{2-}$, também são formados complexos $Zn(NH_3)_4^{2+}$ que em solução de pH elevado também atua como unidades de crescimento de estruturas de ZnO. Já em condições ácidas fracas (pH) ~ 6), apesar de quase não existir complexos $Zn(OH)_4^{2-}$, também são formados $Zn(NH)_4^{2+}$ [123, 124]. Além disso, a amônia pode ser utilizada como o mineralizador para preparar cristais de ZnO com morfologia do tipo estrela, pois, amônia em água fornece ânions hidróxido muito rapidamente devido a sua maior basicidade. Assim, o hidróxido de amônio quando utilizado como fonte de ânions hidróxido, uma grande quantidade de unidades de crescimento ($Zn(OH)_4^{2-}$ e $Zn(NH_3)_4^{2+}$) podem ser geradas, logo, mais unidades de crescimento em torno dos núcleos de ZnO podem ser formadas, levando a uma cinética de crescimento mais rápida que pode provocar defeitos na fase inicial de crescimento dos cristais, formando quatro pontos ou espinhas unidos a uma base na forma de estrela, apresentando crescimento preferencial ao longo da direção do plano (0001) com o prosseguimento da reação (Figura 2.9) [123].

[124] RAM, S. D. G.; KULANDAINATHAN, M. A.; RAVI, G. **Appl Phys A**, 99, 197–203, 2010.

Figura 2. 9 Diagrama esquemático do processo de formação das propostas de estruturas básicas de ZnO



Fonte: Adaptado de CHO [123].

2.6 PROCESSOS DE PRODUÇÃO DE BIODIESEL

O biodiesel ganhou atenção por causa das vantagens ambientais e tecnológicas que possui. Por ser proveniente de gorduras vegetais ou animais, é um biocombustível biodegradável de fonte renovável, sendo, portanto, visto como uma alternativa viável à substituição total (ou parcial) ao diesel que é derivado do petróleo, não necessitando modificar motores para ser utilizado. A obtenção do biodiesel pode ser tanto pela reação de transesterificação de triacilglicerídeos (TAGs) como pela esterificação de ácidos graxos livres (AGLs) com álcoois de baixo peso molecular (por exemplo, metanol ou etanol), na presença de um catalisador. Atualmente, o biodiesel comercial é sintetizado pela reação de transesterificação dos triacilglicerídeos que compõem os lipídios, via catálise básica homogênea [1, 5].

2.6.1 Reação de transesterificação de óleos vegetais

Os triacilglicerídeos são triésteres formados pela combinação de três moléculas de ácidos graxos com uma molécula de glicerol. Esses ácidos graxos possuem comprimento das cadeias de carbono variável (C_{12}-C_{24}) podendo conter ou não, insaturações [1, 125]. Esta composição química é de grande importância, visto que interfere diretamente nas propriedades físico-químicas essenciais do óleo e, consequentemente, do biodiesel, tais como: a viscosidade, o ponto de fusão, a estabilidade térmica e oxidativa e o índice de cetano [1, 2, 126].

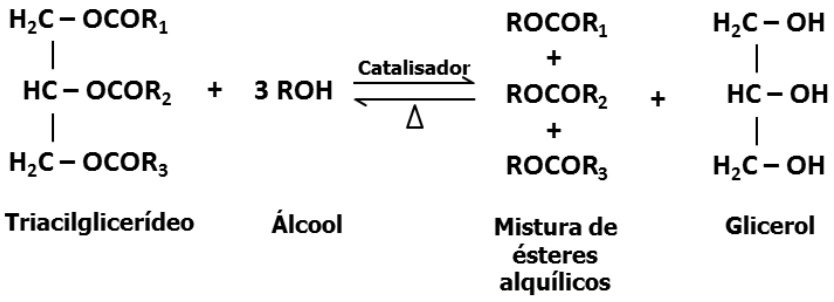
Na reação de transesterificação, os triacilglicerídeos reagem com álcool de cadeia curta, na presença de um catalisador, para aumentar a velocidade da reação, produzindo uma

[125] ALVES, J. de O. Dissertação (Química) UFMG – Universidade Federal de Minas Gerais, 2010.
[126] DEMIRBAS, A. **Energy Conversionand Management,** 44, 2093–2109, 2003.

mistura de ésteres de ácidos graxos e glicerol, conforme esquematizado na Figura 2.10 [1, 5, 126, 127].

Para que a transesterificação seja completa, na estequiometria dessa reação, são necessários três mols de álcool para cada mol de triacilglicerídeo para produzir três mols de alquil ésteres de ácidos graxos (biodiesel) e um mol de glicerol. No entanto, devido ao caráter reversível da reação, faz-se necessário um excesso de álcool para forçar o equilíbrio para o lado dos produtos e aumentar o rendimento dos ésteres, bem como permitir a separação do glicerol formado. A proporção molar álcool: óleo igual a 6: 1, é normalmente utilizada em processos industriais para obter um elevado rendimento de alquil ésteres [127, 128].

Figura 2. 10 Reação geral da transesterificação de triacilglicerídeo.



Fonte: Adaptado de: DI SERIO [6].

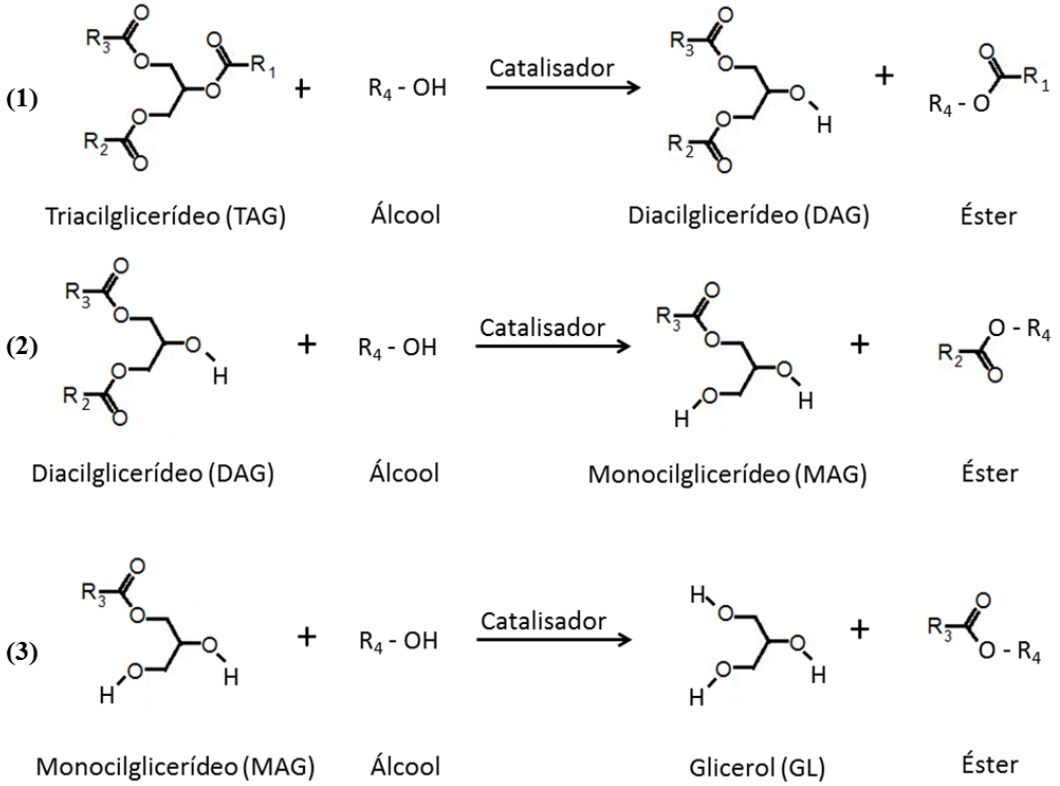
O processo global da transesterificação é uma sequência de três reações reversíveis e consecutivas (Figura 2.11), em que os monoacilglicerídeos e os diacilglicerídeos são os intermediários.

As três etapas consecutivas da reação de transesterificação iniciam (Etapa - 1) a partir de moléculas de triacilglicerídeos (TAGs) na presença de um álcool e catalisador formando as moléculas de diacilglicerídeos (DAGs). Na etapa seguinte, nas mesmas condições da etapa anterior, os (DAGs) são convertidos em monoacilglicerídeos (MAGs) e, por fim, na terceira etapa, esses são convertidos em moléculas de glicerol completando assim a reação de transesterificação que resulta em uma mistura de ésteres de ácidos graxos (biodiesel), glicerol, álcool, catalisador e uma pequena quantidade de mono-, di- e triacilglicerídeos não convertidos [129].

---

[127] KUMAR, A.; et al. **Proceedings of the 2012 mechanical engineering conference on sustainable research and innovation**, 4, 3-4 2012.
[128] MEHER, L. C., SAGAR, D. V., NAIK, S. N. **J. Sci. Ind. Res.**, 63, 913-918, 2004.
[129] MARCHETTI, J.M.; MIGUEL, V.U.; ERRAZU, A.F. **Renewable and sustainable energy reviews**. 11, 1300–1311, 2007.

Figura 2. 11 Etapas da reação de transesterificação de um triacilglicerídeo



Fonte: Adaptado de: GAÉTAN [2]

2.6.2 Reação de esterificação de ácidos graxos

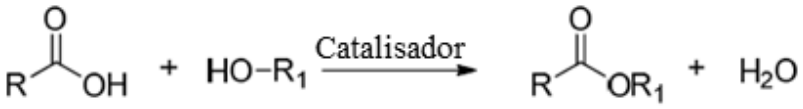
O biodiesel também pode ser produzido por esterificação de ácidos graxos livres, que também estão presentes em gorduras animais e vegetais na forma de um óleo degradado [130, 131]. Atualmente, um grande número de pesquisas vem sendo realizadas na área da produção de biodiesel utilizando as reações de esterificação como uma metodologia alternativa [35, 130, 132]. Além disso, essa reação possui um grande número de aplicações nos diferentes ramos da indústria, como na produção de derivados de polímeros, solventes, perfumaria, agroquímicos, entre outros [133].

A esterificação é a reação química pela qual um ácido graxo livre reage com um álcool para produzir um éster alquílico e água (Figura 2.12). O processo difere da reação de transesterificação por não apresentar os passos intermédios de clivagem das cadeias de ácidos graxos a partir da espinha dorsal da glicerina, que não está presente. Por esta razão, a glicerina

[130] CAETANO, C. S., et al. **Catal. Commun.**, 9, 1996-1999, 2008.
[131] ALTIC, L. E. P. Dissertação (Engenharia Mecânica) Faculdade de Engenharia Mecânica, USF – University of South Florida, 2010.
[132] FERNANDES, J. L. N., SOUZA, R. O. M. A. de and AZEREDO, R. B. de V. **Magn. Reson. Chem.**, 50, 424–428, 2012.
[133] CARMO Jr, A. C.; et al. **Fuel**, 88, 461-468, 2008.

não é produzida durante a reação de esterificação, pois a reação ocorre diretamente entre o álcool e a molécula de ácido graxo [131].

Figura 2. 12 Reação geral de esterificação



Fonte: CAETANO [130].

Tradicionalmente, reações de esterificação são catalisadas em fase homogênea, empregando como catalisadores ácidos de Brönsted fortes, como o ácido sulfúrico, clorídrico ou fosfórico. Estes ácidos apresentam como desvantagens, alta corrosividade e seus resíduos devem ser neutralizados após a reação para evitar danos ambientais [130].

2.7 MECANISMOS CATALÍTICOS PARA A PRODUÇÃO DO BIODIESEL

Catalisadores são substâncias que, em pequenas quantidades, aumentam a velocidade de reação para atingir o equilíbrio químico sem sofrerem modificação da sua natureza química no processo, ou seja, não fazem parte da estequiometria da reação (IUPAC). Dessa forma, a adição de um catalisador ao meio reacional altera o mecanismo da reação proporcionando um novo percurso reacional energeticamente mais favorável, que leva a uma diminuição da energia de ativação, viabilizando assim a formação dos produtos. No final do ciclo reacional, a substância adicionada é restaurada. Cada processo é geralmente reversível e ocorre nos sítios ativos dos catalisadores (IUPAC) [134].

Observa-se, portanto, a importância da catálise na produção de biodiesel, pois as reações de transesterificação ou esterificação requerem normalmente a presença de um catalisador, objetivando reduzir o tempo da reação e aumentar a taxa de conversão. Sem eles, a produção desse biocombustível seria economicamente inviável.

Na catálise homogênea, que é a mais utilizada na reação de transesterificação, o catalisador e o álcool estão em uma única fase. Industrialmente, é utilizada para a produção de biodiesel por apresentar uma cinética rápida, permitir o uso de condições brandas de reação e também por proporcionar baixos custos e altos rendimentos (superiores a 95 %) na produção de biodiesel. No entanto, apresentam alguns inconvenientes, tais como: a impossibilidade de reutilização dos catalisadores e a corrosão dos reatores. Além disso, na transesterificação por

[134] HATTORI, H. **Applied Catalysis A: General,** 504, 103–109, 2015.

catálise homogênea alcalina (hidróxidos de sódio, de potássio e carbonatos), os catalisadores podem provocar a formação de sabões ainda que em pequenas quantidades. A formação de sabões dificulta a recuperação do biodiesel formado no meio reacional, porque o catalisador é parcialmente consumido, dificultando a separação e purificação. Já o emprego da transesterificação via catálise homogênea ácida (ácidos sulfúrico, sulfônico, fosfórico e clorídrico) que é menos comum, exige condições reacionais ligeiramente mais severas como temperaturas mais altas e elevadas razões molares [135, 136].

A etapa de lavagem é muito importante no processo de purificação do biodiesel, para a retirada do catalisador e vestígios de álcool e glicerina contidos no meio reacional. No entanto, esse processo de purificação gera altos custos para a produção do biodiesel em escala industrial, pois além da remoção do catalisador ser tecnicamente difícil, gerando grandes quantidades de resíduos; o catalisador por ser fortemente ácido ou alcalino, deve ser devidamente tratado antes de ser descartado em efluente, para que não gere danos ambientais [136, 137]. Ressalta-se que o uso de uma grande quantidade de água de lavagem é utilizada para a purificação do biodiesel obtido pela transesterificação homogênea. Em média, é utilizado para a purificação do biodiesel, um volume de três a dez vezes maiores de água para cada litro de biodiesel produzido, embora o tratamento dessa água de lavagem seja de grande importância para a obtenção de um biocombustível realmente limpo, devendo ser tratada antes de ser descartada. Na literatura existem poucos trabalhos que estudem soluções para a água de purificação do biodiesel [138, 139].

Na catálise heterogênea, o catalisador se encontra em uma fase diferente dos reagentes, sendo normalmente um sólido, enquanto os reagentes e os produtos estão na forma líquida ou gasosa. Assim, a reação se desenvolve sobre pontos específicos do catalisador, nomeados de sítios ativos. Os reagentes se difundem sobre a superfície do catalisador que irá adsorvê-los para que ocorra a reação. Neste caso, o desempenho dos catalisadores está naturalmente relacionado com a natureza dos sítios ácidos ou básicos encontrados na superfície destes materiais [6].

Estudos indicam que a catálise heterogênea, em substituição à homogênea, pode ser usada na síntese de biodiesel com notórias vantagens técnicas e ambientais, como por exemplo, facilidade de purificação dos ésteres obtidos, já que o catalisador não se dissolve

---

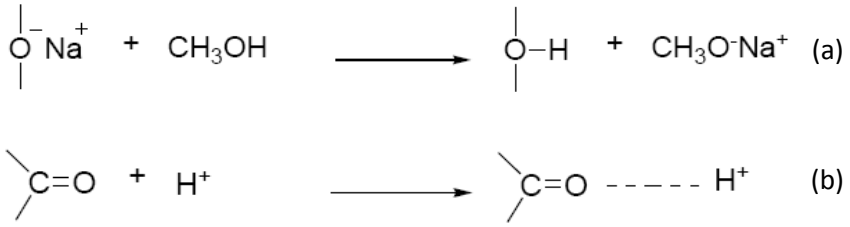
[135] MEIRELES, B. A. and PEREIRA, V.L. P. **J. Braz. Chem. Soc**., 24, 1, 17-25, 2013.
[136] STEENE, E. V. de; CLERCQ, J. De; THYBAUT, J. W. **J. Mol. Catal. A: Chem.,** 359, 57–68, 2012.
[137] ENCINAR, J.M.; GONZÁLEZ, J.F. and REINARES, A. R. **Fuel Process. Technol.,** 88, 13–522, 2007.
[138] SHIRAZI, M.M.A.; et al. **Desalination** 329, 1–8, 2013.
[139] BRITO, J. F. de; FERREIRA, L.de O.; e SILVA, J. P. da. **Quim. Nova**, 35, 4, 728-732, 2012.

nos ésteres; reutilização do catalisador que, por não se dissolver, pode ser recuperado por filtração; redução de efluentes, pois poucas lavagens são necessárias, visto que não há formação de sabões [3].

Apesar das vantagens apresentadas, a catálise heterogênea possue limitações na produção de biodiesel, pois, de uma forma geral necessitam de condições experimentais mais severas ou tempos de reação maiores para alcançar valores de conversão similares aos obtidos no processo homogêneo. Todavia, seu uso pode trazer maiores benefícios quando comparados aos catalisadores no processo homogêneo. Diferentes sistemas heterogêneos têm sido utilizados como catalisadores e reportados em artigos científicos, entre eles: enzimas, zeólitas, resinas de troca iônica, óxidos puros, dopados ou suportados sobre outros materiais, entre outros [109, 140, 141, 142].

A atividade catalítica de catalisadores sólidos que possuem sítios básicos de Brönsted-Lowry está relacionada a fenômenos de interação entre o álcool usado como agente de transesterificação e a superfície do sólido catalítico. Desta forma, os alcóxidos são gerados na superfície através da troca de cátions, a exemplo do sódio, em uma zeólita NaX, com o hidrogênio do álcool empregado na reação (Figura 2.13a). Já os catalisadores ácidos de Brönsted-Lowry, da catálise homogênea ou heterogênea, são capazes de protonar o grupamento carbonila dos materiais graxos, levando à formação de carbocátions (Figura 2.13b) [6].

Figura 2. 13 Fenômenos de interação em catalisadores de Brönsted-Lowry: (a) interação de álcoois com a superfície de uma zeólita básica; (b) protonação do grupo carbonila de materiais graxos por um ácido de Brönsted-Lowry



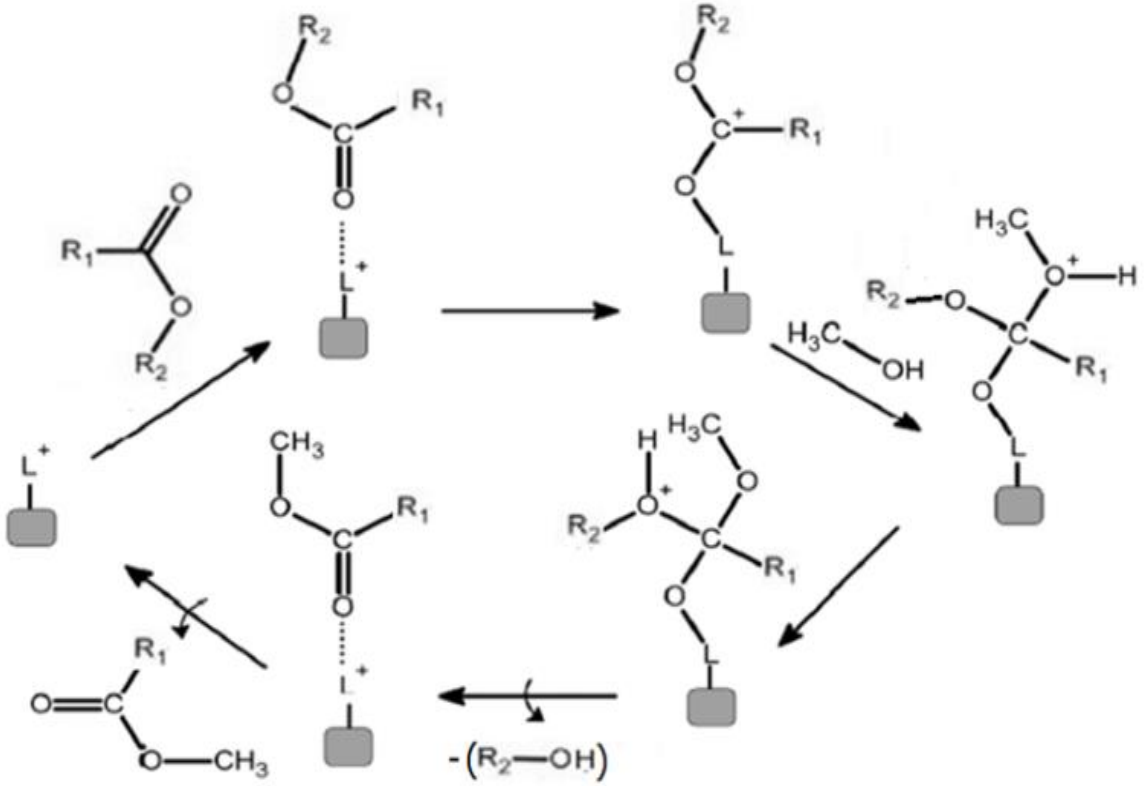
Fonte: DI SERIO [6].

Os sólidos que possuem sítios ácidos e/ou básicos de Lewis estão entre os mais testados como catalisadores em potencial para a produção do biodiesel. Tais catalisadores foram divididos nas seguintes classes: zeólitas, óxidos e sais inorgânicos, compostos de coordenação, resinas trocadoras de íons e materiais lamelares, sendo que estes últimos

[140] WU, H.; et al. **Fuel Process. Technol.,** 119, 114–120, 2014.
[141] JITPUTTI, J.; et al. **Chem. Eng. J.**, 116, 61–66, 2006.
[142] ENDALEW, A. K.; KIROS, Y. and ZANZI, R. **Energy**. 36, 2693-2700, 2011.

incluem os hidroxissais lamelares, os carboxilatos lamelares, os hidróxidos duplos lamelares e seus óxidos estruturados oriundos da calcinação controlada [143]. Para uma melhor compreensão da ação destes catalisadores, é apresentado o mecanismo geralmente associado à ação de ácidos de Lewis em reações de transesterificação (Figura 2.14). Inicialmente, ocorre a adsorção das moléculas de ácidos graxos na superfície do catalisador e a interação ácido-base entre o par de elétrons do oxigênio carbonílico do ácido graxo e o metal presente na estrutura do catalisador promovendo um aumento na densidade de carga positiva no carbono carbonílico e favorecendo o ataque nucleofílico do par de elétrons da hidroxila alcoólica com a consequente formação de um intermediário tetraédrico. Este intermediário elimina ou regenera a molécula de álcool e o monoéster graxo formado permanece adsorvido na superfície do catalisador. Com a dessorção do monoéster, a superfície do catalisador fica livre para participar dos próximos ciclos catalíticos [35].

Figura 2. 14 Mecanismo de trasesterificação em meio heterogêneo. "L" representa o sítio ácido de Lewis, "R1" e "R2" são radicais dos ácidos graxos



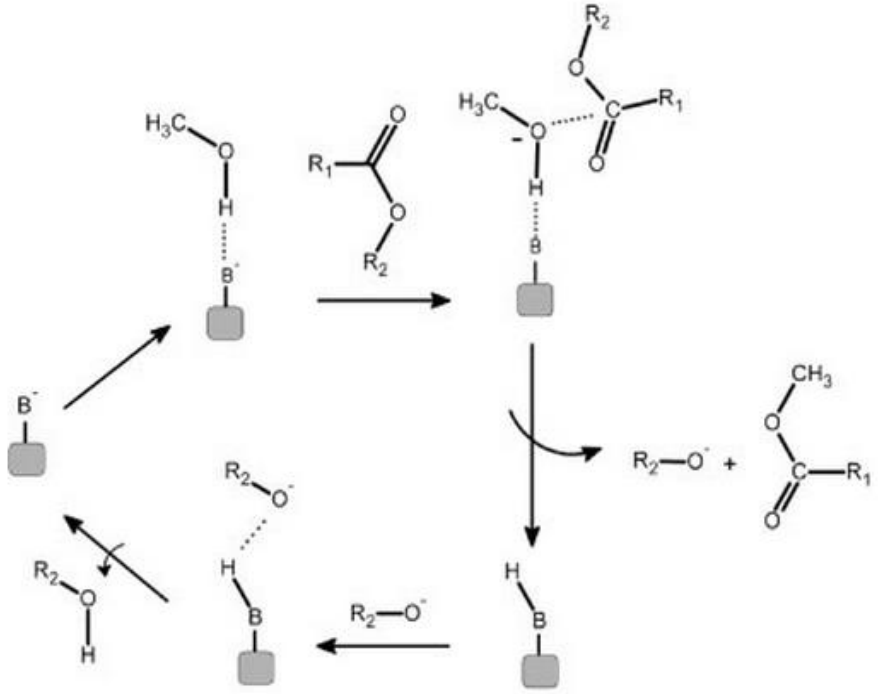
Fonte: Adaptado de DI SERIO [6].

Para a compreensão dos catalisadores tipo base de Lewis em reações de transesterificação, outro mecanismo é apresentado na Figura 2.15, que expõe a interação entre

[143] CORDEIRO, C. S.; et al. **Quim. Nova**, 34, 3, 477-486, 2011.

o sítio básico de Lewis do catalisador com uma molécula de álcool. Esta interação ácido-base favorece o ataque nucleofílico do par de elétrons do oxigênio da hidroxila alcoólica ao carbono da carbonila do éster reagente, com a consequente formação de um intermediário tetraédrico que vai dar origem a outra molécula de éster e um íon alcóxido. O alcóxido remove um próton da superfície do catalisador, com a formação de outra molécula de álcool, regenerando assim o sítio básico do sólido catalítico, que fica novamente disponível para participar de um novo ciclo de catálise [35].

Figura 2. 15 Mecanismo de transesterificação em meio heterogêneo. "B" representa o sítio básico de Lewis, "R1" e "R2" são radicais dos ácidos graxos



Fonte: YAN [35].

2.8 ÓXIDOS METÁLICOS E ARGILOMINERAIS COMO CATALISADORES NA PRODUÇÃO DO BIODIESEL

Muitas classes de compostos químicos [140, 144, 145] têm sido amplamente investigadas na catálise heterogênea para a produção de biodiesel através do processo de esterificação e/ou transesterificação. Entre estes estão as zeólitas, zircônia sulfatada, resinas de troca iônica, guanidinas, complexos, hidrotalcitas, materiais mesoporosos com alta área superficial, óxidos inorgânicos, óxidos básicos e outros, sendo comum o uso de óxidos

[144] CORRO, G.; et al. **Fuel**, 115, 625–628, 2014.
[145] LEE, H.V. et al. **Energy** 49, 12-18, 2013.

simples ou mistos, que podem ser obtidos pela calcinação de um sal na presença do óxido de interesse. Dentre estes, os óxidos metálicos são bastante estudados por possuírem uma estrutura composta de cátions que se comportam como ácido de Lewis e ânions que se comportam como base de Brönsted ou como base de Lewis. Nesse contexto, um óxido que se destaca na síntese de biodiesel é o ZnO, um material com resultados promissores com conversões de até 98%, dependendo do método de síntese e das condições de reação [146]. Esse elevado índice de conversão deve-se às excelentes propriedades do ZnO, como descritas nos itens anteriores.

Diversos trabalhos têm sido descrito na literatura utilizando ZnO na catálise para a síntese de biodiesel [141, 142], puro ou dopado com metais alcalinos [147] e alcalino-terrosos [148], apresentando resultados bastante interessantes. Karmee e Chadha [149], testaram o ZnO na forma pura e obtiveram 83% de conversão na transesterificação metílica a 120 ° C durante 24 h.

De acordo com Yan e seus colaboradores [35], a presença de sítios ácidos e básicos no ZnO, devido ao seu carácter anfótero, torna eficiente a sua utilização na transesterificação de óleos com altas concentrações de ácidos graxos livres (AGLs), pois estes ácidos graxos podem ser adsorvidos nos sítios do Zn^{2+} da superfície do catalisador, que possivelmente atua como ácido de Lewis. Por sua vez, o metanol pode ser adsorvido sobre os átomos de oxigênio da superfície do catalisador, que possivelmente atua como sítios básicos de Lewis.

Sítios ácidos são comumente considerados como os centros ativos de alguns óxidos que catalisam muitas reações que envolvem hidrocarbonetos como, por exemplo: isomerização, alquilação, polimerização [144]. Sendo assim, a velocidade da reação pode estar relacionada com a acidez da superfície do catalisador. Essa relação estreita entre a esterificação, o catalisador e os sítios ácidos do ZnO, foi medida, demostrando que os sítios ácidos de Lewis presentes na superfície do catalisador favorecem à atividade catalítica em reações de esterificação provocando altas conversões [144].

É importante destacar também que as propriedades eletrônicas do ZnO, quando modificadas pela formação de sistema binário com outros óxidos, podem provocar um aumento da basicidade do catalisador e reforçar a dissociação do metanol a CH_3O^- e H^+, nos sítios básicos da superfície do catalisador e, consequentemente, aumentar a sua atividade catalítica [145].

---

[146] MGUNI, L. L. et al. **J Sol-Gel Sci Technol,** 66:91–99, 2013.
[147] XIE, W.; YANG Z. and CHUN H. **Ind. Eng. Chem. Res.,** 46, 7942-7949, 2007.
[148] HAMEED, B. H., LAI, L. F. and CHIN, L. H. **Fuel Process. Technol.**, 90, 606-610, 2009.
[149] KARMEE, S. K. and CHADHA, A. **Bioresour. Technol.**, 96, 1425-1429, 2005.

Várias técnicas de síntese têm sido estudadas com o intuito de obter catalisadores sólidos a base de óxidos mistos, eficazes para a produção do biodiesel. Recentemente, Lukic´e colaboradores [150] sintetizaram CaO.ZnO por tratamento mecanoquímico que ocorre a partir de misturas de pós de CaO e ZnO com a adição de água para a formação dos correspondentes hidróxidos mistos, seguido de calcinação a 700 ºC em ar e a transesterificação por metanólise.

Yan e colaboradores [35, 151] utilizaram o método de co-precipitação homogênea para preparar catalisadores a base de uma mistura de ZnO-La_2O_3 e nanopartículas de ZnO modificadas que levaram a rendimentos em ácidos graxos de até 96%, utilizando faixas de temperatura e pressão na reação de transesterificação e esterificação metílica variando entre: 170 a 220 ^oC e 300 a 500 psi, respectivamente. Esse catalisador demonstrou ser eficiente tanto na transesterificação quanto na esterificação.

Outro método estudado foi o de impregnação de ZnO/SiO_2 realizado por Corro [144, 152] e Mguni [146] que sintetizaram partículas esféricas de nano-ZnO e nano-MgO utilizando o método Stober-Fink-Bohm para preparar catalisadores e investigar a sua efetividade na atividade catalítica na produção de biodiesel pela rota metílica.

Em estudo recente, a síntese simultânea de ZnO nanométrico e biodiesel foi feita por meio da reação solvotérmica de óleos vegetais e de nitrato de zinco em meio metanólico. A conversão de quase 97% foi obtida após 10 min de reação, a 250 °C e 350 bar, com 3% de nitrato de zinco em relação à quantidade em massa de óleo [23].

Jitputti e colaboradores [141] compararam o ZnO a outros catalisadores sólidos (ZrO_2, SO_4^{2-}/SnO_2, SO_4^{2-}/ZrO_2, KNO_3/zeólita KL e KNO_3/ZrO_2) para a reação de transesterificação de óleo bruto de amêndoa de palma e óleo de coco. Neste trabalho, os autores constataram, com base no rendimento de ésteres metílicos, que a atividade dos catalisadores sólidos para transesterificação de óleo bruto de amêndoa de palma foi SO_4^{2-}/ZrO_2 > ZnO > KNO_3/ZrO_2> KNO_3/zeólita KL > ZrO_2. No caso do óleo bruto de coco, a atividade apresentou-se como: SO_4^{2-}/ZrO_2 > SO_4^{2-}/SnO_2 > ZnO> KNO_3/zeólita KL > KNO_3/ZrO_2 > ZrO_2. O ZnO e SO_4^{2-}/ZrO_2 exibiram a atividade mais elevada na reação de transesterificação para ambos os óleos.

Dentre os estudos mais recentes realizados na busca por um catalisador eficiente a base de ZnO para a produção de biodiesel, destaca-se a reação de esterificação e transesterificação metílica dos catalisadores preparados por co-precipitação: $ZnAl_2O_4$,

[150] LUKI´C, I.; et al. **Fuel**, 113, 367–378, 2013.
[151] YAN, S., et al. **Fuel**, 89, 2844–2852, 2010.
[152] CORRO, G.; PAL, U. and TELLEZ, N. **Appl. Catal., B**, 129, 39– 47, 2013.

$ZnFe_2O_4$ [153], $MnCO_3$/ZnO em proporção molar 1:1 de Mn/Zn [154], óxidos metálicos mistos de MgO-ZnO com diferentes proporções atômicas Mg/Zn [145] e óxidos mistos de ZnO-Al_2O_3-La_2O_3 [7], mostrando que a densidade eletrônica de íons de zinco desempenham um papel crucial na atividade catalítica e leva a conversões em ésteres metílicos que podem variar de 83 até 98,3%.

Recentemente, foram publicados trabalhos reportando a obtenção do ZnO por diferentes métodos, assim como a sua utilização como fase ativa, dopados, em misturas ou como suporte para outros materiais. Em 2014, Fan [155] reportou a utilização do catalisador básico sólido, ZnO/$Ca(OH)_2$/KF, preparado pelo método de moagem. O ZnO/zeólita foi preparado pelo método de impregnação por precipitação hidrotérmica [156], dolomitas dopadas com ZnO (ZD) preparadas pelo método de impregnação úmida [8] e nanocatalisadores de óxidos mistos de TiO_2-ZnO pelo método de combustão de uréia-glicerol [9]. Estes catalisadores também foram aplicados em reações de transesterificação metílica para a produção de biodiesel, levando a conversões em ésteres metílicos de 97,6, 100, 94 e 98 %, respectivamente.

O CeO_2 também tem sido usado como um suporte ou misturado com outros óxidos para a transesterificação metanólica de diferentes óleos. Por exemplo, óxidos mistos CeO_2-CaO foram utilizados como catalisadores por Thitsartarn e Kawi [25] para a transesterificação do óleo de palma metanólica com conversão de 95% e também por Kawashima [26], com a conversão de 80%. Ramírez [27] obteve 56% de conversão, após 1 h de reação para CeO_2 impregnado em MgO na transesterificação do óleo de cozinha. Em outros estudos, CeO_2 foi usada como um suporte para CaO na transesterificação metílico do óleo de soja [28, 29].

O óxido de cobre foi utilizado misturado com outros óxidos na síntese de biodiesel a partir de óleo de cozinha. O óxido misto CuO-CeO_2 conduziu a uma conversão de 92% [24]. Caland e colaboradores [30] obtiveram ~ 84% de conversão usando CuO-Al_2O_3 para a transesterificação metanólica de óleo de babaçu. CuO foi suportado em SrO para a reação de transesterificação em adição à hidrogenação seletiva de óleo de cânhamo [31].

Os argilominerais têm sido bastante utilizados em reações catalíticas. Por exemplo, a montmorilonita K-10 que foi utilizada como catalisador na transesterificação metílica de óleo de Pongamia pinnata a 120 ° C durante 24 h e apresentou conversão de 47% [149].

---

[153] THIRUNAVUKKARASU, K. et al. **Catal. Sci. Technol.**, 4, 851, 2014.
[154] WAN, L.; LIU, H. and SKALA, D. **Appl. Catal., B,** 152–153, 352–359, 2014.
[155] FAN, F.; et al. **Res Chem Intermed**, 40:157–167, 2014.
[156] SINGH, D.; et al. **Energy Fuels**. 28, 2743−2753, 2014.

Em estudo realizado por Silva [14], foi avaliado a obtenção de biodiesel utilizando sistema pressurizado para transesterificação e argilas como catalisadores. Nesse estudo os óleos/biodiesel foram obtidos partindo de três sistemas diferentes de síntese que variavam: tipo de álcool (metanol e etanol), temperatura (100 e 200 ºC) e tempo (30 e 60 min) de reação, para assim identificar qual sistema proporcionaria melhores resultados de conversão do éster. Nesse caso, a melhor atividade foi obtida para a montmorilonita comercial importada, com tratamento ácido, que apresentou 17,4 % de conversão em ésteres etílicos utilizando a temperatura de 200 ºC e 60 min de reação.

Uma organo-argila formada por uma bentonita sódica modificada com o líquido iônico foi obtida por Aghabarari e Dorostkar [157] para avaliar sua atividade catalítica na produção de biodiesel por esterificação do ácido oleico (18:1) com etanol. Nesse estudo, além das várias condições de síntese, foi também avaliada a ação da superfície externa e interna da organo-argila na esterificação. Para isso, a distancia entre o grupo hidroxila e o grupo metila na estrutura do ácido oleico (18:1 cis-9), foi otimizada em 1,3 nm, utilizando sistema computacional Gaussian 98, e os resultados índicaram que, a esterificação etílica de ácidos graxos pode ocorrer na superfície interna de uma bentonita sódica precursora ou da mesma modificada, contanto que, o comprimento da cadeia dos ácidos graxos, esteja dentro dos limites do diâmetro de poro da bentonita. Aghabarari e Dorostkar [157] também testaram esse catalisador na esterificação dos ácidos láurico (C12:0), palmítico (C16:0), esteárico (C18:0) e oléico (C18:1). Além do etanol, o metanol e o n-butanol também foram testados para a esterificação de ácido oleico, levando a conversões em ésteres que variam de 82,9 a 97,3%.

Em relação à síntese do biodiesel, além do método convencional, estudos realizados por Dall'Oglio e colaboradores [158] demonstraram a sua obtenção utilizando o processo de micro-ondas, sendo que o tempo reacional foi diminuído consideravelmente e as reações apresentaram um bom fator de conversão dos óleos. No referido trabalho, o uso da radiação de micro-ondas no comportamento das reações de transesterificação etílica, em meio ácido, foi avaliado. Outros parâmetros também foram investigados, entre os quais estão as variações nas concentrações de ácido, etanol, óleo/gordura, dos ésteres etílicos de ácidos graxos e o tempo de irradiação das micro-ondas.

Como exposto, fatores como concentração, tipo de óleo, temperatura, tempo reacional, entre outros podem influenciar no resultado dos ensaios. Com isso, faz-se necessário planejar

[157] AGHABARARI, B.; DOROSTKAR, N. **J. Taiwan Inst. Chem. Eng.,** 45, 1468–1473, 2014.
[158] DALL'OGLIO, E. L.; et al. **Revista Biodiesel**, Monte Alto - SP, 21, 34 - 36, 2007.

e otimizar os experimentos, buscando obter o melhor resultado possível para um material ainda desconhecido.

2.9 PLANEJAMENTO E OTIMIZAÇÃO DE EXPERIMENTOS

A otimização de produtos e processos visando minimizar custos e tempo, além de maximizar rendimentos tem sido uma necessidade crescente entre os profissionais de diferentes formações que buscam técnicas de planejamento de experimentos [159].

Essencialmente, um bom planejamento deve contemplar a elaboração de um experimento que seja capaz de fornecer a informação que se procura, a fim de que tais ensaios sejam capazes de determinar e/ou quantificar a influência de algumas variáveis sobre as respostas esperadas [159, 160].

As indústrias têm utilizado planejamento experimental para desenvolver um novo produto e/ou processo, que em geral é dependente de um grande número de variáveis [161]. O planejamento vem sendo também utilizado com o objetivo de aprimorar metodologias analíticas, como por exemplo, na avaliação do desempenho em análises de HPLC (High Performace Liquid Chromatography) [162].

Entre as vantagens de um planejamento experimental, está a redução do número de experimentos e a melhora na qualidade da informação obtida a partir dos resultados [159]. Além disso, vários fatores podem ser avaliados simultaneamente, o que pode ajudar a avaliar o que converge e o que diverge entre os fatores, além de ajudar no cálculo e na avaliação do erro experimental.

Para planejar os experimentos, a técnica quimiométrica de planejamento fatorial pode ser aplicada na avaliação dos fatores sobre os experimentos, com o intuito de otimizar as condições ideais que forneçam os melhores níveis de temperatura, tempo de reação, concentração de catalisador e proporções de álcool/óleo quando se tratar de uma reação de transesterificação para a obtenção de biodiesel [163].

No planejamento fatorial, os diversos fatores são avaliados simultaneamente em diferentes níveis. Dessa forma, os ensaios são projetados de maneira que todos os fatores são

---

[159] RODRIGUES, M. I. e LEMMA, A. F. **Planejamento de experimentos e otimização de processos**. Ed. Casa do pão. Campinas-SP, 2005.
[160] BENÍCIO, B. N. de. SCARMINIO, I. S. e BRUNS, R. E. **Como fazer experimentos**. Ed. Unicamp. Campinas-SP, 2007.
[161] A-RAHMAN, M. N.; et al. **Sustainability**, 2015, 7, 537-562.
[162] ARAGÃO, N. M. de; VELOSO, M. C. da C.; ANDRADE, J. B. de. **Quim. Nova**, 32, 9, 2476-2481, 2009.
[163] HAMEED , B.H.; LAI, L.F. and CHIN, L.H. **Fuel Process. Technol.**, 90, 606–610, 2009.

variados e, sua influência no processo é avaliada, assim como o efeito das interações entre esses fatores. Se a combinação de k fatores é estudada em dois níveis, um planejamento fatorial conterá 2^k experimentos [164]. Os fatores podem ser qualitativos e quantitativos e, geralmente, para os níveis quantitativos os sinais - (menos) e + (mais) são usados para identificar os níveis inferior e superior [165].

Diversos trabalhos vêm sido descritos na literatura demonstrando a utilização de planejamentos fatoriais com o intuito de se estabelecer condições ótimas para produção de biodiesel a partir de diferentes matérias-primas, com diversos catalisadores [13, 163, 166, 167, 168].

Com base em estudos da otimização das condições de síntese de biodiesel, por exemplo, a utilização do metanol é bem consolidada como principal fonte de álcool para a produção do biodiesel no Brasil, pois embora o etanol apresente menor toxidade que o metanol, além de ser obtido de fontes renováveis e ser produzido em grande escala no país. Estudos de planejamento fatorial comprovaram que o uso do metanol para a síntese do biodiesel apresenta maior viabilidade técnica e econômica do que a utilização do etanol, em função do menor consumo de álcool (razão molar álcool:óleo) e maior conversão de óleo de soja em biodiesel, além de necessitar de uma menor porcentagem de catalisador e apresentar separação espontânea dos ésteres metílicos da glicerina. [169, 170, 171].

---

[164] FERREIRA, M. M. C. e TEÓFILO, R. F. **Quim. Nova**, 29, 2, 338-350, 2006.
[165] FERREIRA, C. V. Dissertação (Engenharia Química) UFPE – Universidade Federal do Pernambuco, Recife-PE, 2007.
[166] LI, Y-R.; et al. **Energy Procedia**, 52, 377-382, 2014.
[167] SCHNEIDER, R. de C. de S.; et al. **TECNO-LÓGICA**, Santa Cruz do Sul, v.13, n.1, p.19-24, 2009.
[168] FERDOUS, K.; et al. **Chem. Eng. Sci.**, 1, 4, 62-66, 2013.
[169] TOMES, D.; LAKSHMANAN, P.; SONGSTAD, D. **Biofuels**: Global impact on renewable energy, production agriculture, and technological advancements. Ed. Springer Science+Business Media, LLC, New York, 2011.
[170] CARTONI, C. R. Dissertação (Engenharia Química) USP – Universidade de São Paulo, Lorena-SP, 2009.
[171] KONGE, K.L. and SABNIS, A.S. **R. J. Eng. Sci**., 2(7), 26-32, 2013.

CAPÍTULO III – OBTENÇÃO DE BIODIESEL ATRAVÉS DA ROTA ETÍLICA USANDO CATALISADORES: CuO, ZnO ou CeO_2 SUPORTADOS EM BENTONITA

3 INTRODUÇÃO

Devido à necessidade de desenvolver um biocombustível com competitividade econômica e aceitabilidade ambiental, existe a busca por novos catalisadores para a síntese do biodiesel que possam suprir as limitações e problemas causados pela catálise homogênea que é comumente utilizada na produção do biodiesel. Esses problemas decorrem da formação de emulsões, pelo uso de matérias-primas com alto índice de ácidos graxos livres e água [1].

O interesse pelo uso de argilominerais em diversas aplicações vem ganhando força devido à capacidade de modificação química e facilidade de manipulação que possui, além de sua versatilidade, alta seletividade, e baixo custo que possibilita seu uso tanto como catalisadores quanto como suporte catalítico [49].

Por sua vez, o processo de síntese hidrotermal/solvotermal assistido por micro-ondas proporciona a possibilidade de efetuar sínteses de óxidos metálicos cristalinos, homogêneos, de alta pureza e tamanhos nanométricos, além de utilizar temperaturas baixas e tempos de reação curtos [36, 106].

Nesse sentido os objetivos dessa etapa do trabalho, foram:

- ✓ Sintetizar catalisadores nanométricos compostos por ZnO, CeO_2 e CuO suportados em bentonita natural ou acidificada, utilizando o método hidrotermal/solvotermal assistido por micro-ondas.
- ✓ Avaliar a capacidade catalítica dos catalisadores nanométricos na produção de biodiesel a partir da reação de transesterificação etílica do óleo de soja, utilizando sistema pressurizado em reator Parr;
- ✓ Realizar o estudo do comportamento catalítico dos catalisadores nanométricos e definir o melhor tipo de catalisador e tempo de reação.

3.1 METODOLOGIA

3.1.1 Materiais

Os materiais utilizados para sintetizar os catalisadores pelo método hidrotermal/solvotermal assistido por micro-ondas são reportados na Tabela 3.1.

Tabela 3. 1 Substâncias utilizadas nas sínteses dos catalisadores, impregnação dos óxidos nas bentonitas

Materiais	Fórmula química	Pureza (%)	Fornecedor	Função na reação
Etanol	CH_3CH_2OH	99,9	Vetec	Solvente
Água destilada	H_2O	-	-	Solvente
Acetato de cobre hidratado	$Cu(CH_3COO)_2.H_2O$	P.A.	Vetec	Precursor de CuO
Acetato de zinco dihidratado	$Zn(CH_3COO)_2.2H_20$	P.A.	Vetec	Precursor de ZnO
Sulfato de cério tetrahidratado	$Ce(SO_4)_2.4H_2O$	P.A.	Vetec	Precursor de CeO_2
Hidróxido de amônio	NH_4OH	P.A.	Vetec	Controlar pH
Bentonita natural e ácida	-	-	BENTONISA S.A	Suporte

Fonte: Elaboração própria

As sínteses foram realizadas utilizando como suportes para os óxidos de ZnO, CeO_2 e CuO, as bentonitas natural (NAT) e ácida (ACD). As amostras dos catalisadores sintetizados foram nomeadas considerando as bentonitas utilizadas como suporte (NAT e ACD) e o símbolo do cátion presente em cada óxido.

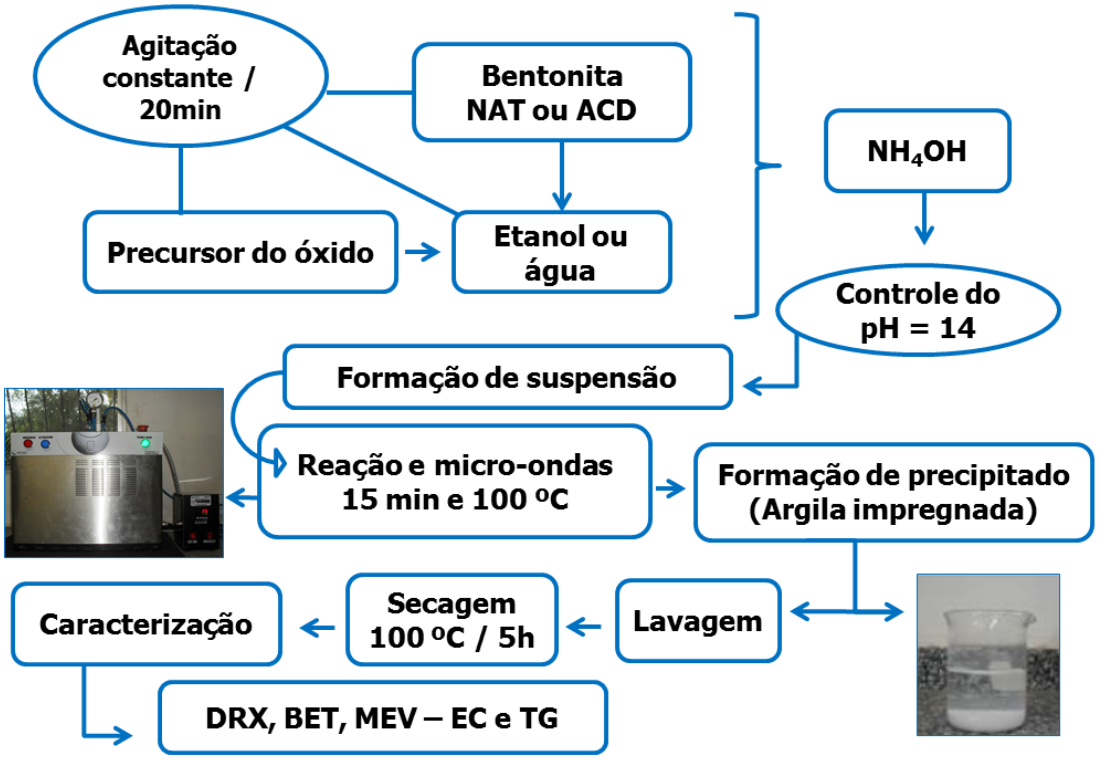
3.1.2 A síntese dos catalisadores

Para obtenção dos catalisadores formados a partir dos óxidos de cobre e de zinco, foram preparadas separadamente soluções alcoólicas nas concentrações 0,05 mol/L e 0,04 mol/L, respectivamente. E para o catalisador formado pelo CeO_2, foi preparada a solução de 0,03 mol/L. Em seguida, a essas soluções foram adicionados 2 g da bentonita natural ou ácida e alcalinizadas com NH_4OH, adicionando lentamente até obter um pH de aproximadamente 14. As suspensões formadas contendo os cátions metálicos foram mantidas sob agitação constante durante 20 min e solvotermalizada/ hidrotermalizada em um reator de micro-ondas

a 100 ºC durante 15 min. O material precipitado foi centrifugado e lavado com água destilada até neutralização da solução sobrenadante a pH = 7. Em seguida, o material foi seco a 100 ° C durante 5 h.

O fluxograma da síntese dos catalisadores é apresentado na Figura 3.1.

Figura 3. 1 Fluxograma da síntese dos catalisadores pelo método solvotermal/ hidrotermal assistida por micro-ondas



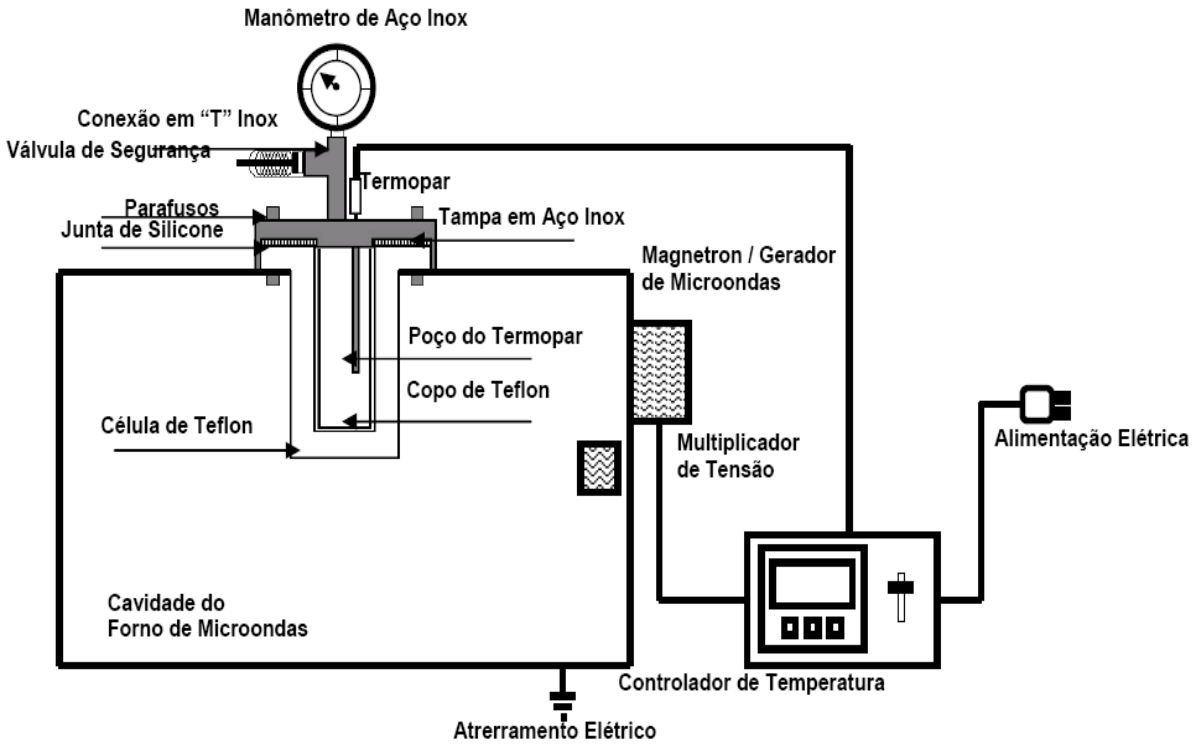
Fonte: Elaboração própria

Os pós de todos os catalisadores formados foram caracterizados por difração de raios-X (DRX), análises de área superficial usando a equação BET (Brunauer-Emmet-Teller) aplicada aos dados de adsorção de N_2, MEV-EC (microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo). Para os catalisadores NAT, ACD, NAT Zn e ACD Zn, também foram realizados a determinação dos sítios ácidos utilizando o método de adsorção/termodessorção de n-butilamina com o auxílio da técnica de termogravimetria (TG).

Desses equipamentos, estão disponíveis, no LACOM/UFPB, o DRX e o BET; no Laboratório Interdisciplinar de Eletroquímica e Cerâmica da UFSCar, que integra o Instituto Nacional de Ciência e Tecnologia em Materiais Nanométricos (INCTMN), do qual o LACOM também faz parte, está o MEV-EC e no Laboratório de Catálise e Petroquímica (LCP) da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, está o equipamento de TG/DTA.

O reator de micro-ondas, equipamento utilizado para a síntese dos catalisadores foi o Hidrothermal Microwave Reactor (RMW-1 - Inove Produtos e Tecnologia/Ltda) também está disponível no LACOM/UFPB. O esquema do reator de micro-ondas é mostrado na Figura 3.2.

Figura 3. 2 Esquema do Reator de Micro-ondas para a síntese de materiais nanoestruturados



Fonte: Oliveira [104].

3.1.3 Técnicas de caracterização dos materiais

3.1.3.1 Difração de raios – X (DRX)

A técnica de difração de raios-X (DRX) permite a identificação de fases cristalinas do material e é muito utilizada principalmente para a análise da organização estrutural a longo alcance dos materiais indicando como estão distribuídos os átomos em uma determinada estrutura e possibilitando calcular o tamanho médio dos cristalitos em uma amostra [86], além de determinar variações do espaçamento basal dos argilominerais. As caracterizações por DRX foram realizadas utilizado método do pó em um difratômetro de raios-X modelo XRD – 6000 da SHIMADZU, com potência de 2 kVA, voltagem de 30 kV, corrente de 30 mA e radiação Kα do cobre (λ = 0,15418 nm). Foram realizadas varreduras no intervalo de 3 – 80º, com passo de 0,03º e velocidade de 0,02º s^{-1}.

3.1.3.2 Adsorção de nitrogênio pelo método BET - (Brunauer-Emmet-Teller)

O método de adsorção de nitrogênio e avaliação pelo método BET, modelo proposto por Brunauer, Emmett e Teller, considera que a adsorção pode ocorrer em várias camadas. A teoria de BET é uma ampliação do tratamento de Langmuir, para englobar também a adsorção de multicamadas sobre superfícies sólidas não-porosas e é uma técnica largamente utilizada para caracterização de porosidade e superfície específica de materiais porosos e/ou microporosos como cerâmicas, carvões, argilas, solos, óxidos, etc [172].

As propriedades texturais dos catalisadores (área específica e volume de poros) foram determinadas por fisissorção de N_2. As análises foram realizadas em um equipamento de medida automática de área superficial, da marca Bel Japan, modelo BELSORP mini II, a partir de isotermas de adsorção/dessorção de N_2, a temperatura de 77 K. As amostras inicialmente foram degaseificadas com pré-tratamento a 200 ºC, por 2 horas, para perder umidade e/ou outros possíveis contaminantes, sendo em seguida realizada a sua análise.

Os valores de área superficial específica total foram determinados por BET, enquanto a área e o volume de mesoporos e distribuição do tamanho dos poros foram determinados pelo método BJH [172].

3.1.3.3 Microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo (MEV-EC)

A técnica de microscopia eletrônica (MEV-EC) permite obter informações da textura, da morfologia e da superfície dos pós. Para as caracterizações foram preparadas suspensões das amostras em álcool isopropílico. Em seguida, adicionou-se uma gota da suspensão em um substrato de vidro e após secagem foi realizada a análise de microscopia em um microscópio FEG-VP Zeiss Supra 35. A resolução deste microscópio pode alcançar a ordem de 1 a 2 nm.

3.1.3.4 Determinação de sítios ácidos totais

A quantificação dos sítios ácidos totais foi realizada de acordo com a metodologia descrita por Silva [173], utilizando o método de adsorção/termodessorção de n-butilamina com o auxilio da técnica de termogravimetria (TG).

---

[172] SOARES, J. F. Dissertação (Química) UFPB – Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa – PB, 2011.
[173] SILVA, A.O.S.; et al. **J. Therm. Anal. Calorim;** 76: 783–79, 2004.

As amostras dos catalisadores foram aquecidas por 2 h sob fluxo de gás N_2 para ativação em temperatura de 200 ºC, devido à desidroxilação dos argilominerais que compõem os catalisadores ocorrer entre 400 e 500 °C, procedimento que difere do método descrito por Silva [173]. Em seguida, foi realizado o processo de adsorção da n-butilamina sob fluxo de gás N_2 por 1 h em temperatura de 95 ºC. Posterior a esse procedimento, as amostras foram deixadas sob fluxo de gás N_2 por 40 min para a retirada de n-butilamina fisissorvida do meio. A termodessorção de n-butilamina adsorvida quimicamente nos sítios ácidos do catalisador foi realizada por termogravimetria (TG). Para a quantificação dos sítios ácidos totais foram utilizadas as perdas de massa total da amostra com n-butilamina pré-adsorvida utilizando o cálculo descrito por Silva [173], subtraindo no cálculo a massa atribuída à desidroxilação do argilomineral presente no catalisador que foi previamente determinada com a análise de termogravimetria da bentonita.

3.1.3.5 Termogravimetria (TG)

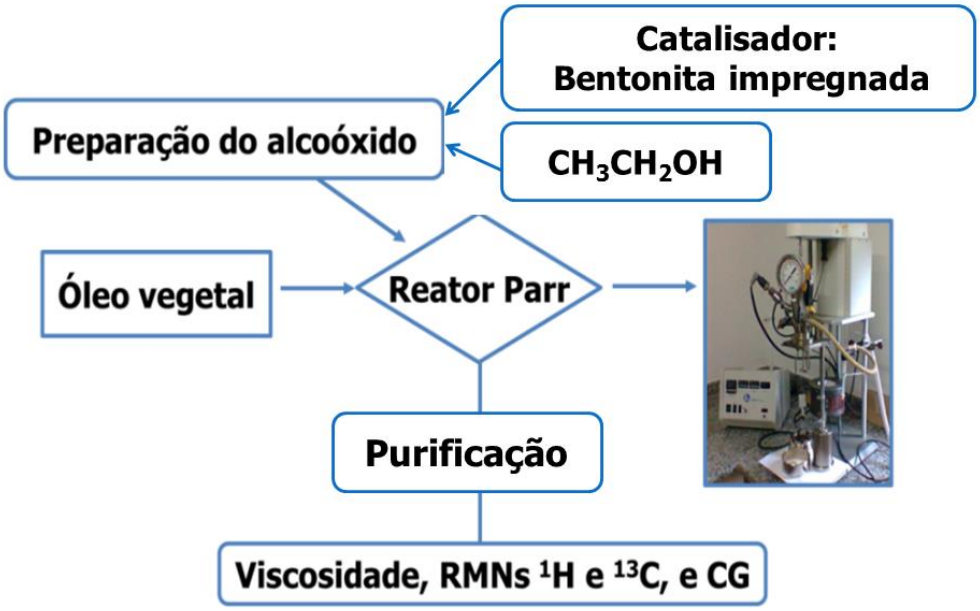
A termogravimetria é uma técnica na qual a variação de massa da substância é medida em função da temperatura, enquanto é submetida a uma programação controlada de temperatura. Baseia-se no estudo da variação de massa de uma amostra resultante de uma transformação física (sublimação, evaporação, condensação) ou química (degradação, decomposição, oxidação) em função do tempo ou da temperatura.

As curvas termogravimétricas obtidas em um analisador térmico, um equipamento TG/DTA, marca Mettler 851 e utilizando cadinhos de alumina de 70 µL, contendo 10 mg de amostra pré-adsorvida com n-butilamina. O nitrogênio de alta pureza foi utilizado como gás transportador com um fluxo de 25 mL min^{-1}. As amostras foram aquecidas a uma taxa de 10 °C min^{-1} até 850 ° C.

3.1.4 Testes catalíticos

As reações foram realizadas usando sistema pressurizado composto por um reator de Parr, modelo 4561 do tipo autoclave, feito de aço inox, com volume útil de 300 mL e pressão máxima de trabalho de 200 bar. O equipamento possui um tubo para retirada de amostras, bem como um sistema de agitação e manta externa para aquecimento. O reator Parr e o fluxograma dos testes catalíticos são apresentados na Figura 3.3.

Figura 3. 3 Fluxograma da síntese do biodiesel



Fonte: Elaboração própria

Foi utilizado como referência, estudos descritos na literatura sobre argilas e os óxidos de, zinco, cobre e cério aplicados na catálise heterogênea [14, 26, 30, 141, 149], para escolher as condições para os testes catalíticos. A síntese do biodiesel foi realizada a partir de álcool etílico e óleo de soja com uma razão em mol de 12:1, além dos diferentes catalisadores que foram anteriormente preparados e caracterizados. Esses catalisadores foram utilizados na realização dos experimentos de testes catalíticos em uma concentração de 5 % m/m.

Os catalisadores, antes do teste catalítico foram aquecidos em estufa a 100 ºC durante 1,5 h para retirada de umidade. Em seguida, após resfriado, foi preparado o alcoóxido (etanol e catalisador) e deixado devidamente fechado em freezer por aproximadamente 12 h para ativação. Após este procedimento, a mistura reacional óleo de soja e alcoóxido foram colocados no reator PARR, que foi aquecido a 200 °C com uma taxa de aquecimento de 2 °C min^{-1}, sob agitação, com uma velocidade de 600 rpm. É importante ressaltar que o tempo de reação foi contabilizado apenas após a temperatura da reação desejada ser estabilizada. Alíquotas de aproximadamente 35 mL foram retiradas do reator após 1, 2 e 4 h de reação na temperatura final. A pressão no tempo final da reação variou 20,5 - 22,7 bar.

Os produtos dos testes catalíticos foram centrifugados por 15 minutos com 5000 rpm de rotação para a separação dos catalisadores e, em seguida, transferidos para um balão de decantação, onde foram lavados e secos a 80 °C sob vácuo [174].

[174] KULKARNI, M. G.; DALAI, A. K. Waste cooking oil - An economical source for biodiesel: A Review. **Ind. Eng. Chem. Res.**, 45, 2901-2913, 2006

Todos os produtos dos testes catalíticos foram caracterizados por medidas de viscosidade cinemática e, após selecionadas as amostras com tempos de reação que provocaram maior redução de viscosidade, estas foram caracterizadas por ressonância magnética nuclear de hidrogênio e carbono. A determinação previa da conversão do óleo em ésteres etílicos de ácidos graxos foi realizada com base em cálculos, utilizando a integração dos picos do espectro de RMN ^{1}H e a avaliação final da conversão em biodiesel foi realizada por cromatografia gasosa.

Estão disponíveis no Laboratório de Materiais e Combustíveis – LACOM, da Universidade Federal da Paraíba – UFPB, o viscosímetro e o cromatógrafo utilizado e no Laboratório de Pesquisa disponível no Núcleo de Caracterização e Análise (Nucal), na UFPB, o espectrômetro de RMN ^{1}H e ^{13}C.

3.1.5 Técnicas de caracterização do biodiesel

3.1.5.1 Viscosidade cinemática

A viscosidade cinemática representa a força necessária para que o líquido escoe, ou seja, é a medida da resistência interna ao escoamento de um líquido relacionada ao tempo que este líquido levará para passar por um capilar, sob determinada temperatura. É o produto do tempo, expresso em segundos, por uma constante (fator do tubo), cuja análise foi realizada de acordo com a norma ASTM D445, utilizando banho da Julabo, modelo V18, a temperatura de 40 ºC e o viscosímetro capilar de vidro Cannon Fenske. O cálculo da viscosidade é dado pela equação 1:

$$\boldsymbol{\upsilon = C \times t} \qquad (1)$$

Em que:

υ = viscosidade cinemática ($mm^2\ s^{-1}$);

C = constante capilar do viscosímetro ($mm^2\ s^{-2}$);

t = tempo (s).

3.1.5.2 Espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN ^{1}H e ^{13}C)

Os espectros de ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN ^{1}H) e de carbono (RMN ^{13}C, APT) foram obtidos através de um espectrômetro, marca VARIAN, modelo GEMINI 300BB operando na frequência de 200 MHz pertencente à Central Analítica da Universidade Federal da Paraíba. As amostras foram preparadas em clorofórmio deuterado.

Foi avaliada a conversão do óleo em biodiesel considerando os picos integrados do espectro de RMN ^{1}H [175, 176] e o cálculo de conversão foi baseado na equação 2, que foi anteriormente proposta por Silva (2005), uma adaptação para a obtenção da conversão percentual de ésteres etílicos, e utilizada por Ghesti [177].

$$\%C_{EE} = 100\left(\frac{I_{TAG+EE} - I_{TAG}}{I_{\alpha CH_2}}\right) \quad (2)$$

Em que:

% C_{EE}= Conversão percentual em ésteres de etílicos;

$I_{TAG + EE}$ = área integrada dos picos sobrepostos, entre 4,1 e 4,2 atribuídos aos hidrogênios metílênicos do gliceril e hidrogênios do grupo etoxi $–OCH_2$ sobreposto;

I_{TAG} = área integrada dos picos entre 4,25 e 4,35 atribuídas a hidrogênios metílicos de glicerol que indicam a presença de mono, di e triacilgliceróis na amostra;

$I_{\alpha\text{-}CH2}$ = área integrada do hidrogênio metilênico de carbonila em torno de 2,2 e 2,4 ppm.

3.1.5.3 *Teor de* ésteres por cromatografia em fase gasosa (CG)

A concentração dos ésteres etílicos foi determinada utilizando um cromatógrafo de gás (GC-FID) com Detector de ionização de chama da Shimadzu, modelo CGMS-2010, com amostrador automático e injetor de separação modo split. Foi utilizada uma coluna capilar DB-Durabond - 23 (Agilent Tecnologies). Utilizou-se hélio como gás de arraste, com uma taxa de fluxo de 30,0 mL min^{-1} e o volume de injeção de 0,5 µL e a temperatura do detector FID foi de 380 °C. As temperaturas da coluna para a realização das análises acompanharam a programação apresentada na Tabela 3.2. O tempo total de análise foi de 35 min.

[175] LOPEZ, J. M.; et al. **Chem. Eng. J.**, 178, 391– 397, 2011.
[176] TARIQ, M.; et al. **Fuel Process. Technol.**, 92, 336–341, 2011.
[177] GHESTI, G. F.; et al. **Energy & Fuels**, 21, 5, 2007.

Tabela 3. 2 Condições de programação da temperatura

Taxa de aquecimento (ºC/min)	Temperatura (ºC)	Tempo (min)
-	50	1
15	180	0
7	230	0
20	380	10

Fonte: Elaboração própria

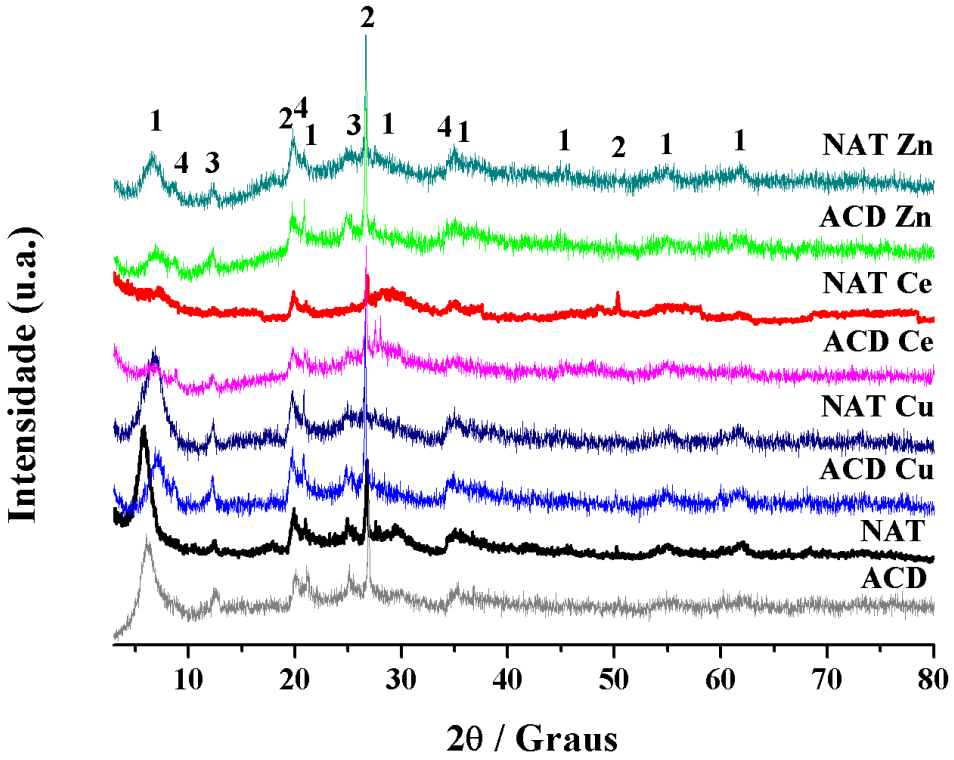
A caracterização dos perfis do produto da reação ocorreu por comparação do espectro de massa com os padrões existentes na biblioteca do software (Mass Spectral Database NIST/EPA/NIH). A análise quantitativa de percentuais dos ésteres de ácidos graxos foi determinada com base na integração das áreas dos picos cromatográficos.

3.2 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.2.1 Síntese dos catalisadores

Os difratogramas das bentonitas precursoras (natural e ativada) e as mesmas impregnadas são apresentados na Figura 3.4 e os resultados de espaçamento basal estão resumidos na Tabela 3.3. A presença de montmorilonita, argilomineral que compõe as esmectitas foi confirmada, além da presença de quartzo e quantidades menores de caulinita e ilita. Todavia, a sobreposição dos picos atribuídos à esmectita dificulta a identificação dos picos referentes às fases de CuO, CeO_2 e ZnO. Esse comportamento pode estar relacionado com a formação desses óxidos com baixa cristalinidade levando a picos de baixa intensidade nos difratogramas.

Figura 3. 4 DRX das bentonita precursoras: natural (NAT) e ácida (ACD) e das mesmas impregnadas com CuO, ZnO e CeO_2



1 Montmorilonita; 2 Quartzo; 3 Caulinita; 4 Ilita

Fonte: Elaboração própria

Para a indexação dos difratogramas foram utilizadas cartas cristalográficas ICDD com referências: 00-060-0318 ($(Ca, Na)_{0,3}Al_2(Si, Al)_4O_{10}(OH)_2.xH_2O$ – montmorilonita), 00-058-2007 ($(Ca_{0,2}(Al, Mg)_2Si_4O_{10}(OH)_2.xH_2O$ – montmorilonita cálcica), 00-046-1045 (SiO_2 –

quartzo), 01-078-2110 ($Al_4(OH)_8(Si_4O_{10})$ – caulinita) e 00-029-1496 ($K_{0.7}$ Al_2 (Si, Al)$_4$ O_{10} $(OH)_2$ – Ilita). Não foi observada a presença do plano (060) na posição 2θ = 60,6º nas amostras das bentonitas precursoras NAT e ACD e nas mesmas quando impregnadas, indicando que a esmectita possui estrutura dioctaédrica [38, 178]. A composição química da bentonita natural determinada por análise de fluorescência de raios X apresentou, em porcentagem de: SiO_2 (48%), Al_2O (22%), Fe_2O_3 (13%), K_2O (3%), MgO (2%), TiO_2 (2%) e CaO (1%); com valor de CTC 150,0 cmol/Kg e pH levemente básico e igual a 7,9. A baixa concentração de MgO confirma que a esmectita é do tipo dioctaédrica.

Tabela 3. 3 Valores 2θ, espaçamento basal e área superficial dos catalisadores

Catalisador	Ângulo 2θ (º)	Espaçamento basal d_{001} (nm)	α_s (m^2 g^{-1})
NAT	5,7	1,54	102
NAT Cu	6,8	1,29	54
NAT Ce	6,8	1,29	120
NAT Zn	6,6	1,34	64
ACD	6,1	1,44	84
ACD Cu	7,0	1,26	56
ACD Ce	6,6	1,33	94
ACD Zn	7,0	1,27	58

Fonte: Elaboração própria.

Os resultados obtidos no presente trabalho, relativos aos valores de espaçamento basal d(001) da bentonita natural, bem como o deslocamento angular do plano (001), quando a bentonita foi acidificada ou quando ambas foram impregnadas com metais, são semelhantes aos dados da literatura [18, 179, 180, 181].

Dados da literatura reportam que ativação ácida dos argilominerais com ácido H_2SO_4 pode promover um ataque na região interlamelar ou bordas das lamelas, provocando a dissolução das folhas octaédricas e causando a troca de Al^{3+}, Fe^{3+} e Mg^{2+} por ions H^+ que conduzem a uma modificação da estrutura cristalina da esmectita com uma consequente diminuição do teor de Al_2O_3, Fe_2O_3 e MgO e uma dispersão ou aumento de camadas de silício [182, 183]. TOMIC e seus colaboradores [182] reportaram ainda que após o tratamento com

[178] HILDEBRANDO, E. A.; et al. **Cerâmica**, 60, 273-278, 2014.
[179] LIU, H.; et al. **Phys Chem Minerals**, 40, 479–489, 2013.
[180] M-BROWN, J. L.; et al. **Appl. Clay Sci.**, 53, 25-33, 2012.
[181] MISHRA, B. G. and RAO, G. R. **J. Porous Mater.,** 12, 171–181, 2005.
[182] TOMIC, Z. P.; et al. **Spectrochim. Acta, Part A**, 82, 389– 395, 2011.
[183] WANG, W.; et al. **Energy Fuels**, 27, 1538−1546, 2013.

ácido sulfúrico, a bentonita exibiu uma menor capacidade de troca catiônica (CTC) e aumento significativo da área superficial específica e tamanho de poros, que podem ser atribuídas ao processo de separação das partículas dentro da folha octaédrica ou lixiviação/dissolução dos íons metálicos localizados na superfície e/ou na região interlamelar do argilomineral.

No presente estudo, as alterações provocadas nas bentonitas natural e ácida após deposição dos óxidos foram semelhantes às observadas para o tratamento ácido, pois ocorreu uma diminuição significativa na intensidade do pico referente ao plano (001) da esmectitta e um deslocamento para ângulos maiores pode ser observado, indicando que o espaçamento basal diminuiu. Este comportamento pode ser atribuído à intercalação de íons H_3O^+ entre as lamelas, trocados pelos cátions: Ca^{2+} – bentonita precursora natural e Na^+ – bentonita precursora ácida (hidratadas). Além disso, foi possível observar nas bentonitas natural e ácida impregnadas com os óxidos metálicos, uma diminuição do espaçamento basal indicando que esses óxidos não só foram depositados sobre a superfície da montmorilonita, mas também possivelmente entre ou mesmo paralelo às lamelas da esmectita.

Os resultados de área superficial apresentados na Tabela 3.3 indicam que o tratamento ácido, provocou uma diminuição significativa na área superfícial. Esse comportamento foi distinto ao que é descrito na literatura, o que pode ser explicado pela possível remoção de impurezas durante o tratamento, sem provocar alterações na estrutura da bentonita ou mesmo pela dissolução dos íons metálicos localizados na superfície e/ou na região interlamelar do argilomineral devido ao uso de altas concentrações de ácido sulfúrico durante o tratamento, pois a eficácia das modificações de propriedades texturais por ácido sulfúrico pode variar com a natureza da bentonita [183].

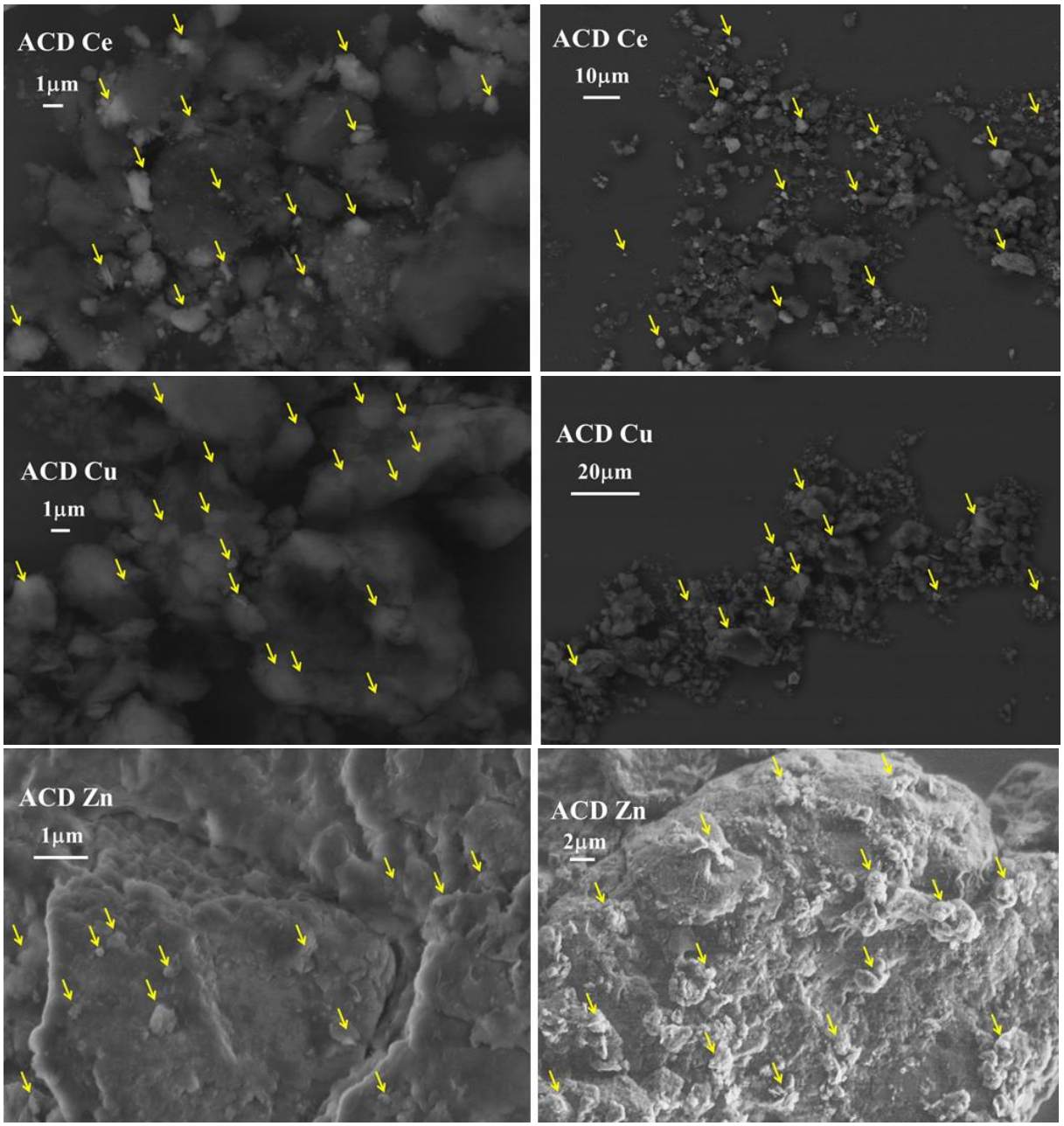
A impregnação de óxidos sobre a bentonita precursora natural conduz a uma diminuição na área superficial para NAT Zn e NAT Cu de 37 e 47 %, respectivamente. Porém, houve um aumento de 18% para NAT Ce. Para amostras preparadas utilizando bentonita precursora ácida (ACD), este comportamento foi similar, com aumento para ACD Ce de 12 % e uma redução de 31 e 33 % para ACD Zn e ACD Cu, respectivamente. Esta redução na área superfícial pode estar relacionada com uma deposição dos óxidos na superfície das bentonitas, enquanto que o comportamento inverso, aumento na área superficial, pode estar relacionado com uma deposição não homogênea do óxido na superfície das bentonitas além da segregação dos óxidos.

Na avaliação da morfologia por MEV-EC (Figura 3.5), as micrografias das amostras de bentonita impregnadas com CuO, ZnO e CeO_2 mostraram a dispersão dos óxidos metálicos sobre as esmectitas. Quando a impregnação desses óxidos foi realizada em bentonita

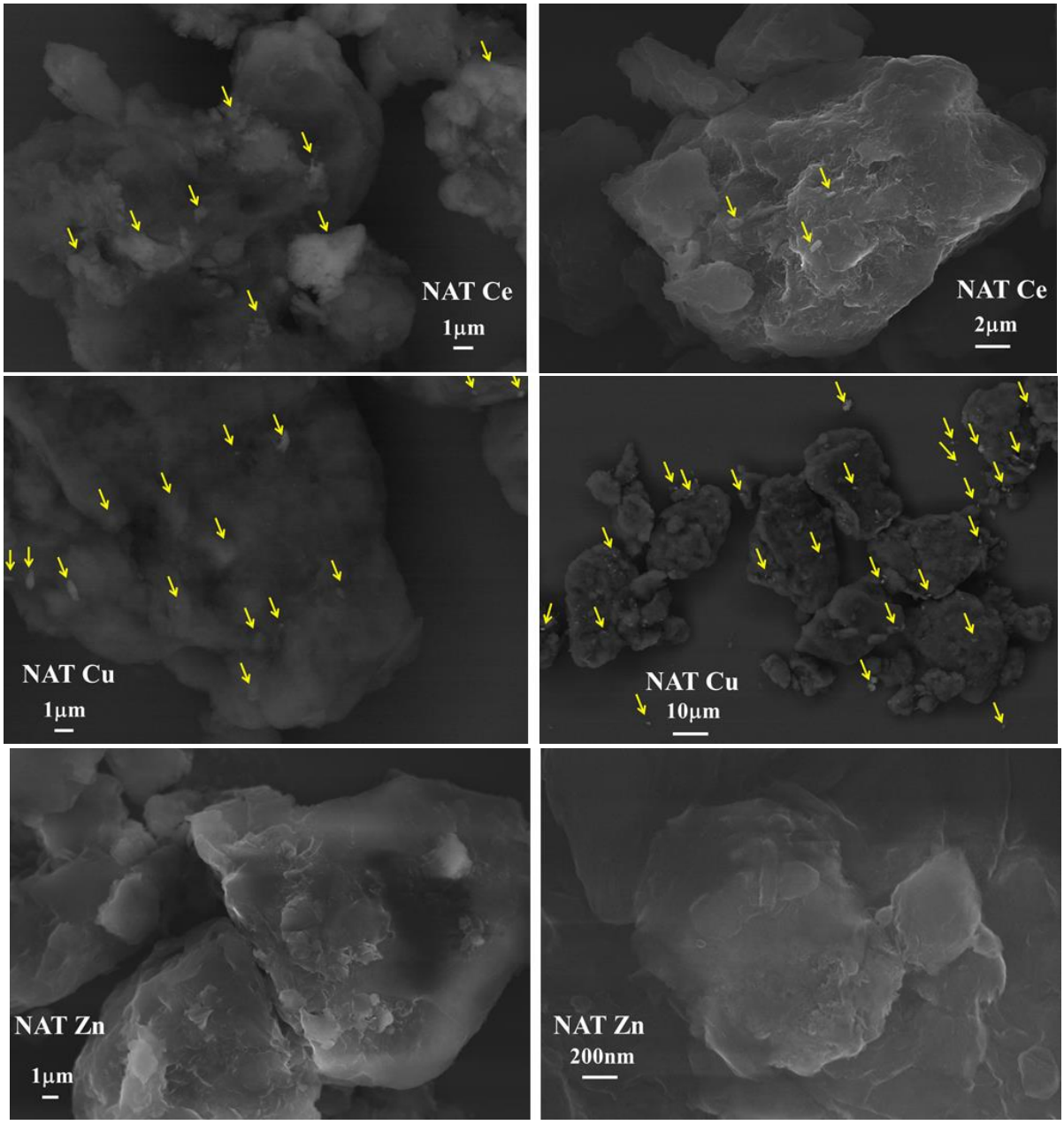
precursora ácida (Figura 3.5 (a)) foi observada a formação de aglomerados dos óxidos sobre e ao lado das partículas da esmectita. Dessa forma as deposições das partículas em bentonita ACD não ocorreram de forma homogênea, possibilitando observar a formação de aglomerado com uma cor mais clara na superfície da bentonita (partículas escuras).

Para a impregnação realizada em bentonita natural (Figura 3.5 (b)), também houve a formação de material aglomerado para as amostras NAT Ce e NAT Cu, porém, uma impregnação mais homogênea ocorreu para o ZnO sobre a bentonita natural (NAT Zn).

Figura 3. 5 Imagens MEV-EC das amostras bentonitas (a) ACD e (b) NAT, impregnadas com ZnO, CuO e CeO_2.



(a) Bentonita precurdora ácida impregnada com: CeO_2 (ACD Ce), CuO (ACD Cu), e ZnO (ACD Zn)



(b) Bentonita precursora natural impregnada com: CeO_2 (NAT Ce), CuO (NAT Cu), e ZnO (NAT Zn)
Fonte: Elaboração própria

Estas imagens de MEV-EC foram obtidas com sinal de retroespalhamento, regiões mais brilhantes estão relacionadas com átomos com números atômicos maiores, como é notóriamente observado para a amostra ACD Ce a presença de partículas de CeO_2 com uma cor mais clara na superfície da bentonita.

O uso de n-butilamina como molécula sonda para a determinação de propriedades ácidas é bem conhecido na literatura [173, 184, 185]. Porém, a maior parte dos estudos

[184] FRENKEL, M. **Clays and Clay Miner,** 22: 435-441, 1974.
[185] RUIZ, J. A. C.; et al. **Mater. Res.,** 5, 2, 173-178, 2002.

reporta o uso da técnica de espectroscopia de infravermelho para realizar a análise qualitativa e quantitava de sítios ácidos presentes em argilominerais. Uma exceção é o trabalho de Rey-Bueno [186] que embora tenha utilizado n-butilamina como molécula sonda para quantificar por termodessorção os sítios ácidos presentes na montmorilonita, este não classifica os diferentes tipos de sítios ácidos e intensidades de força ácida presentes no argilomineral. Por outro lado, no trabalho realizado por Ruiz e colaboradores [185], os autores avaliaram e quantificaram os diferentes tipos de sítios ácidos da paligorskita pela perda de massa referente à n-butilamina adsorvida, utilizando a análise termogravimétrica. Por esta razão, o presente trabalho fez uma analogia ao comportamento observado na termodessorção da n-butilamina da paligorskita, utilizando o perfil da curva termogravimétrica como parâmetro para avaliar a termossorção da n-butilamina na bentonita, correlacionando as regiões de perda de massa com as intensidades de força ácida.

De acordo com Ruiz e colaboradores [185], foram identificadas quatro regiões de perda de massa: a primeira foi atribuída à adsorção física da n-butilamina com perda de massa entre 27 e 110°C; a segunda foi relacionada com a quimissorção fraca no intervalo de temperatura 110-210°C; na terceira, foi identificada a quimissorção média entre 210 e 330ºC; a quarta perda de massa na variação de 330-720 ° C, foi atribuída a uma quimissorção forte. De acordo com Silva [173], a fisissorção de n-butilamina é relativa a sítios ácidos muito fracos, que não contribuem de forma eficaz a fenômenos de quimiossorção a temperaturas baixas.

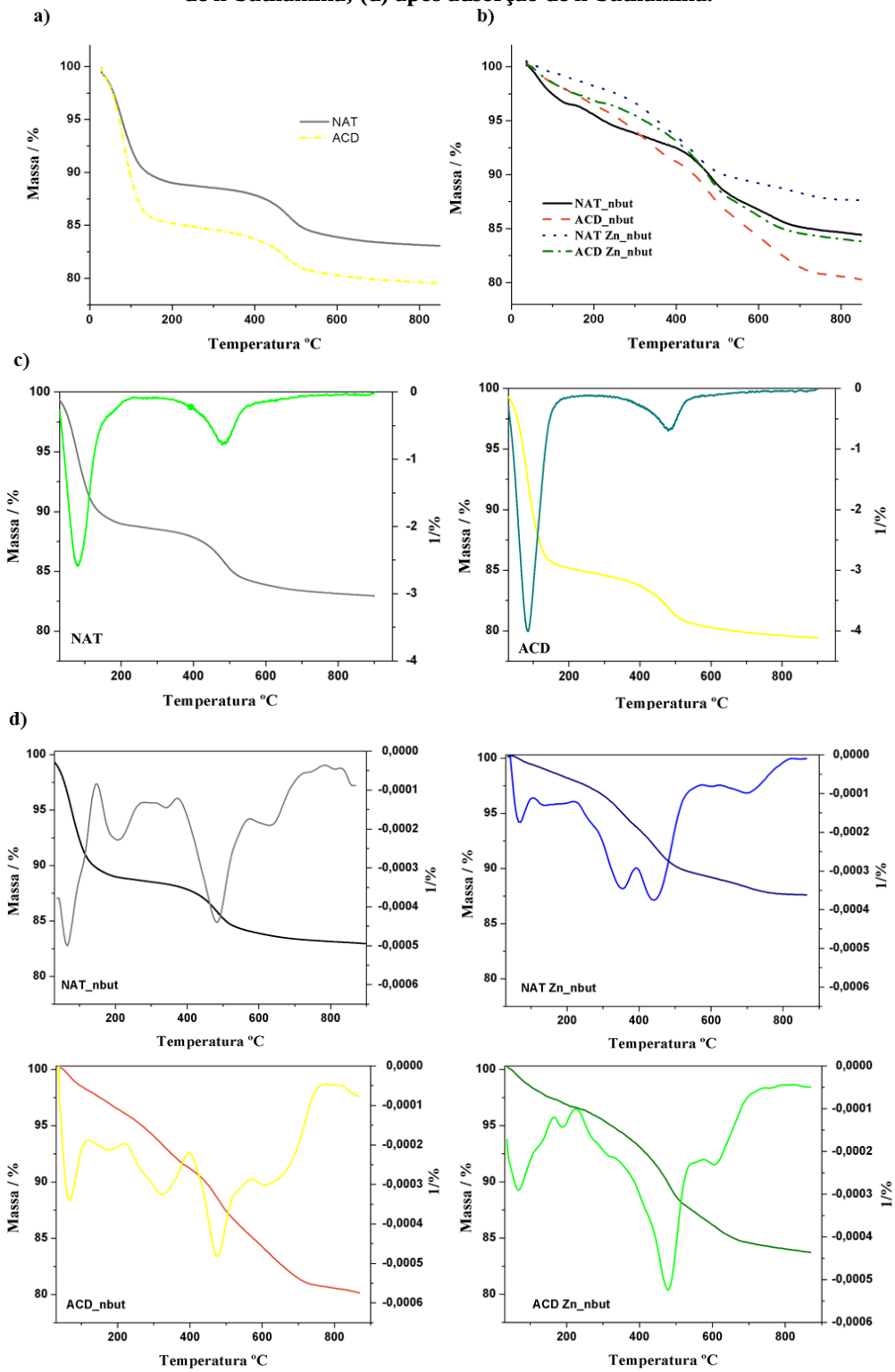
As curvas termogravimétricas obtidas no presente trabalho, para amostras de NAT, ACD, NAT Zn e ACD Zn são apresentadas na Figura 3.6.

Observa-se na Figura 3.6a e c, que há dois estágios de perda de massa para a bentonita precursora natural e com tratamento ácido, sem adsorção de n-butilamina. O primeiro, relacionado à eliminação de água adsorvida e estrutural do material e outro estágio, relacionado à perda de matéria orgânica e hidroxilas presentes na composição dessas bentonitas [187, 157]. Foi possível observar também que os perfis de perda de massa dessas amostras são similares ao observado na termogravimetria da bentonita natural em estudo realizado por Aghabarari e Dorostkar [157]. Além disso, na Figura 3.6a é possível observar que a bentonita natural precursora (NAT) apresentou maior estabilidade térmica do que a bentonita precursora ácida (ACD), pois embora suas curvas termogravimétricas também

[186] R-BUENO, F. D. et al.; **Clays and Clay Miner.**, 43, 5, 554-561, 1995.
[187] KEIDAR, O.; et al. **J Therm Anal Calorim**, 120, 33–43, 2015.

tenham apresentado similaridade, a bentonita ácida apresentou perda de massa superior à bentonita natural em todos os estágios de temperatura aplicada.

Figura 3. 6 Curvas termogravimétricas (TG): (a) bentonita NAT e ACD antes da adsorção de n-butilamina; (b) amostras de NAT, ACD, NAT Zn e ACD Zn após adsorção de n-butilamina; Curvas termogravimétricas e suas respectivas derivadas (DTG) das amostras de bentonitas (c) antes da adsorção de n-butilamina; (d) após adsorção de n-butilamina.



Fonte: Elaboração própria

As curvas termogravimétricas dessas amostras sem adsorção de n-butilamina possibilitaram também identificar e quantificar as perdas de massa referentes à desidroxilação das bentonitas natural e ácida, que ocorre em temperaturas superiores a 400 °C. Esses dados foram considerados para quantificar os estágios da termodessorção de n-butilamina adsorvida nos sítios ácidos das amostras NAT, ACD, NAT Zn e ACD Zn (Figura 3.6b).

Para todas as amostras descritas nas Figuras 3.6b e d possibilitaram observar que há basicamente quatro estágios de perda de massa. E os perfis de perda de massa da amostra NAT_nbut são similares ao observado para a termodessorção de n-butilamina na montmorilonita natural em estudo realizado por Rey-Bueno [186] que avaliou o número de sítios ácidos por unidade de massa de uma série de materiais obtidos pela interação de uma montmorilonita com zircônio, cério ou de fosfato reticulado. O número de sítios ácidos totais na superfície da montmorilonita natural, calculados a partir das curvas termogravimétricas registadas após a saturação com n-butilamina também foi igual ao observado para a amostra NAT desse estudo, 0,4 mmol g^{-1} (Tabela 3.4).

Tabela 3. 4 Distribuição dos sítios de adsorção para NAT, ACD, NAT Zn e ACD Zn

Amostra	Acidez/ mmol g^{-1}	Tipos de Adsorção	Faixa de dessorção/(ΔT) ºC	Total acidez/mmol g^{-1}
NAT	1,65	Adsorção física	30-144	0,4
	0,21	Quimissorção fraca	144-291	
	0,16	Quimissorção média	291-380	
	0,06	Quimissorção forte	380-790	
NAT Zn	0,09	Adsorção física	61-104	1,2
	0,25	Quimissorção fraca	104-226	
	0,66	Quimissorção média	226-395	
	0,24	Quimissorção forte	395-865	
ACD	0,27	Adsorção física	47-106	2,3
	0,40	Quimissorção fraca	106-221	
	0,80	Quimissorção média	221-396	
	1,11	Quimissorção forte	396-780	
ACD Zn	0,40	Adsorção física	47-154	1,5
	0,13	Quimissorção fraca	154-217	
	0,40	Quimissorção média	217-357	
	0,95	Quimissorção forte	357-732	

Fonte: Elaboração própria

As perdas de massa referentes à termodessorção de n-butilamina em diferentes sítios ácidos (Figuras 3.6d), para as amostras NAT, ACD, NAT Zn e ACD Zn foram quantificadas e

são indicadas na Tabela 3.4, bem como a variação de temperatura e as perdas de massa de n-butilamina.

Para o cálculo de acidez foi considerada uma estequiometria de adsorção 1:1 de forma semelhante a Ruiz e colaboradores [185], enquanto que o teor de acidez total foi calculado pela soma da perda de massa de n-butilamina considerando apenas quimissorção relacionada com sítios ácidos fracos, médios e fortes.

A presença de n-butilamina adsorvida na superfície da bentonita ácida em temperaturas inferiores a 310 ºC (Figura 3.6b) favorece à estabilidade térmica dessa bentonita, em relação à argila natural, pois a perda de massa só supera a da bentonita natural em temperaturas superiores a 310 ºC, havendo uma inversão dessa estabilidade térmica. Este resultado indica que os sítios ácidos característicos de íons H_3O^+ presentes na superfície da bentonita com tratamento ácido possuem adsorção física e a quimissorção de fraca a média da n-bulinamina (Tabela 3.4). O aumento da temperatura provoca uma inversão dessa estabilidade térmica em consequência da termodessorção de n-butilamina e juntamente com redução de íons H_3O^+ que são perdidas. Logo, quanto maior a perda de massa, maior será a acidez total do catalisador.

Neste contexto, é possível observar que a impregnação de ZnO em bentonita ACD eleva a estabilidade térmica. Assim, o catalisador ACD Zn é mais estável termicamente que as bentonitas ACD e a NAT, apresentando menor perda de massa. No entanto, esta estabilidade é reduzida em temperaturas superiores a 420 ºC, um comportamto similar ao observado para a bentonita precursora ácida (ACD), porém com menor intensidade (Figura 3.6b). Assim, a acidez total da amostra ACD Zn é menor que a ACD, pois apresenta menor adsorção de n-butilamina nos sítios ácidos (Tabela 3.4), podendo estar relacionada à presença de ZnO já adsorvido na superfície ácida da bentonita ou mesmo, devido as condições alcalinas utilizadas na síntese de impregnação de ZnO terem reduzido os sítios ácidos não favorecendo a bentonita ácida.

A amostra NAT Zn apresentou maior estabilidade térmica dentre todas as amostras avaliadas por termogravimetria durante os quatro estágios de perda de massa observados. Logo, apresentou menor quantidade de n-butilamina adsorvida (Figura 3.6b). E embora tenha apresentado acidez total proxima a observado na amostra ACD Zn, com apenas 0,3 mmol g^{-1} de sítios ácidos totais a menos. A possível presença de íons H_3O^+ na amostra ACD Zn pode justificar essa pequena superioridade de sítios ácidos totais em relação à amostra NAT Zn . É importante observar que a impregnação de ZnO sobre a bentonita natural favoreceu significativamente o aumento da acidez total quando comparada à amostra NAT.

3.2.2 Teste catalítico

Os resultados relativos à viscosidade dos óleos, após o teste catalítico são mostrados na Tabela 3.5. As menores viscosidades foram obtidas para as amostras catalisadas pela ACD, NAT Zn e NAT Ce, uma indicação de que estes materiais têm uma atividade mais elevada. A impregnação dos óxidos sobre a bentonita ácida conduziu a uma redução da atividade.

Tabela 3. 5 Valores de viscosidade do óleo de soja e dos produtos dos ensaios catalíticos

Catalisador	Viscosidade ($m^2 s^{-1}$)	Redução da viscosidade (%)	Catalisador	Viscosidade ($m^2 s^{-1}$)	Redução da viscosidade (%)
Óleo de soja	***34,0***	***0***	***Óleo de soja***	***34.0***	***0***
ACD - 1h	18,3	46,2	**NAT - 1h**	32,0	5,9
ACD - 2h	16,1	52,6	**NAT - 2h**	26,4	22,3
ACD - 4h	12,7	62,6	**NAT - 4h**	31,2	8,2
ACD Cu - 1h	30,9	9,1	**NAT Cu - 1h**	32,8	3,5
ACD Cu - 2h	29,5	13,2	**NAT Cu - 2h**	32,8	3,5
ACD Cu - 4h	27,3	19,7	**NAT Cu - 4h**	31,3	7,9
ACD Zn - 1h	29,3	13,8	**NAT Zn - 1h**	26,2	22,9
ACD Zn - 2h	26,2	22,9	**NAT Zn - 2h**	16,0	52,9
ACD Zn - 4h	21,1	37,9	**NAT Zn - 4h**	8,4	75,3
ACD Ce - 1h	35,5	0	**NAT Ce - 1h**	33,2	2,3
ACD Ce - 2h	32,4	4,7	**NAT Ce - 2h**	28,2	17,6
ACD Ce - 4h	26,4	22,3	**NAT Ce - 4h**	16,2	52,3

Fonte: Elaboração própria

Os resultados descritos na Tabela 3.4 indicam que a acidificação da bentonita NAT e a impregnação de ZnO em bentonita ACD levam a uma variação significativa da quantidade dos diferentes sítios ácidos, bem como a uma variação significativa da acidez total destes catalisadores.

Em relação ao processo de acidificação da bentonita, uma elevada eficiência é obtida com um aumento de 5 vezes na acidez total da bentonita ACD em comparação com a NAT. Embora a quantidade de sítios ácidos muito fracos (que não contribuem para o processo catalítico) tenham apresentado uma diminuição significativa, a quantidade de sítios ácidos fracos, médios e fortes aumentaram em 2, 5 e 11 vezes, respectivamente. Para impregnação de ZnO na bentonita NAT (NAT Zn), um aumento de 3 vezes o número da acidez total foi atingido. Mais uma vez, foi observada uma diminuição significativa dos sítios ácidos muito fracos, além de um aumento de 4 vezes dos sítios ácidos médios e fortes. O mesmo

comportamento não foi observado para impregnação de ZnO em bentonita ACD (ACD Zn). Para esta amostra, a acidez total foi reduzida para metade em comparação com ACD, indicando que as condições alcalinas utilizadas no processo de impregnação não são adequadas para a bentonita ácida, pois favorece à redução dos sítios catalíticos. Para ACD Zn, apenas a quantidade de sítios ácidos muito fracos e de sítios ácidos fortes aumentaram, enquanto a quantidade de sítios ácidos fracos e médios diminuíram 3 e 2 vezes, respectivamente.

Estes resultados confirmam que a mudança nas características da bentonita ácida ocorre devido à síntese hidrotérmica/solvotérmica em meio alcalino, o que reduz os sítios ácidos da bentonita. Além disso, esta redução da atividade após a impregnação da bentonita ácida também pode estar relacionada com a distribuição do óxido metálico sobre as partículas cerâmicas, devido ao tratamento ácido das bentonitas com impregnação ter conduzido à formação de aglomerados na superfície e fora da região interlamelar (Figura 3.5), enquanto que as impregnações em bentonitas naturais causaram a formação de um revestimento em torno das partículas argilosas. Este comportamento pode contribuir para uma maior dispersão de óxidos sobre a bentonita, que conduz à exposição dos sítios mais ativos para as amostras de NAT Ce e NAT Zn. A atividade da amostra ACD pode ser atribuída à presença de grupos ácidos na superfície atuando como sítios ativos que promovem a reação de transesterificação, apesar da menor área de superfície deste material em comparação com a amostra NAT.

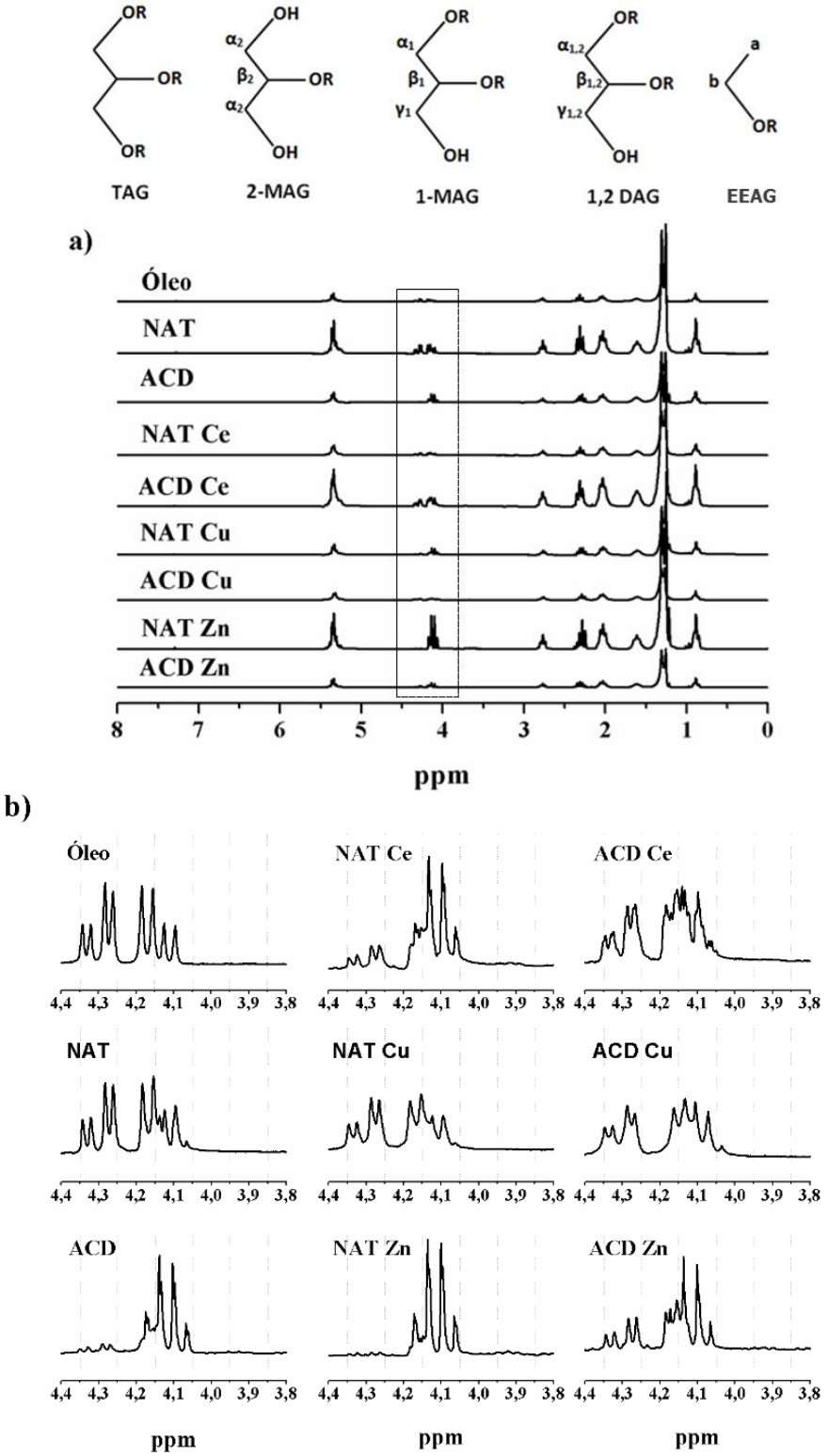
A diminuição da viscosidade dos óleos indica que provavelmente ocorreu a transesterificação. Esta redução ocorre mesmo quando a reação não é completa e quando diacilglicerideos e/ou ainda monoacilglicerideos estão presentes no material.

A espectroscopia de RMN de ^{1}H foi usada para uma melhor avaliação da reação (Figura 3.7). A região do espectro compreendida entre 0 e 3,0 ppm é característica de picos atribuídos aos hidrogênios presentes nos ácidos graxos que constituem os triacilglicerideos, que não se alteram após transesterificação [175, 188]. A avaliação da reação de transesterificação pode ser realizada considerando os dois dupletos duplos entre 4,0 e 4,4 ppm e os sinais de multipletos em 5,2 ppm que são associados aos hidrogênios dos grupos H_2C e CH presentes nos triacilglicerideos, respectivamente [177, 189], que são modificados após a reação. De acordo com o mecanismo de reação, os mono- e diacilglicerideos são intermediários da reação de transesterificação e se estes picos desaparecem a reação está completa. Além disso, a produção de ésteres etílicos conduz à formação de um quarteto entre

[188] COMPTON, D. L.; et al. **J Am Oil Chem Soc**, 91, 271–279, 2014.
[189] GUZATTO, R.; et al. **Fuel**, 92, 197–203, 2012.

4,0 ppm e 4,2 ppm, característico de grupos metílicos de etoxila originalmente presentes no álcool etílico [177, 189].

Figura 3. 7 (a) Os espectros de RMN ^{1}H do óleo de soja e dos produtos obtidos após os testes catalíticos. (b) amplificação dos espectros de RMN ^{1}H entre 3,8 e 4,4 ppm



Detalhe: Estruturas da MAG - monoacilglicerol, DAG - Diacilglicerol, TAG - Triacilglicerol e EEAG - Éster etílico do ácido graxo [188].
Fonte: Elaboração própria

O comportamento observado nos espectros de RMN ^{1}H para os glicerídeos pode ser analisado considerando as estruturas das diferentes classes de acilglicerois (MAG - monoacilglicerideos, DAG - diacilglicerideos ou TAG - triacilglicéridos) e do EEAG - éster etílico de ácidos graxos. Estas estruturas são representadas na Figura 3.7a [188].

Os espectros de RMN ^{1}H das amostras após testes catalíticos são apresentados na Figura 3.7a. É possível indicar que a formação EEAG é insignificante para amostras catalisadas com NAT, NAT Cu e ACD Cu, uma vez que os perfis dos seus espectros de RMN ^{1}H são muito semelhantes aos do óleo (Figura 3.7b), em que os picos atribuídos à EEAG, entre 4.0 e 4.2 não são observados. Estas amostras apresentaram também uma menor redução nos valores de viscosidade, aproximando-se do resultado obtido para o óleo.

Os óleos catalisados com NAT Ce, ACD Ce e ACD Zn indicam uma sobreposição do duplo dupleto e do quarteto observado entre 4,0 e 4,2 ppm (Figura 3.7b). Além disso, os espectros de RMN ^{1}H para as amostras catalisadas por estes materiais também indicam a presença de TAG, além da formação de EEAG, 1,2-DAG e MAG-1. Isso indica que a conversão do TAG em ésteres etílicos foi incompleta [177, 189].

Os espectros de amostras obtidas com ACD e NAT Zn apresentam uma diminuição significativa no duplo dupleto na região entre 4,2 e 4,4 ppm e o aparecimento de um quarteto entre 4.0 e 4.2 (Figura 3.7b). Estas amostras exibem espectros de RMN de ^{1}H com característica de grande quantidade de EEAG pela presença de prótons b e uma quantidade quase insignificante de prótons $\alpha_{1,2}$ e α_1 (característicos de 1, 2-DAG e MAG-1), especialmente para a amostra catalisada por NAT Zn indicando que este catalisador levou a um desempenho melhor do que o ACD. É importante ressaltar que essas amostras também apresentaram a maior redução nos valores de viscosidade.

Vários estudos têm relatado o uso de espectroscopia de RMN ^{1}H para quantificar a conversão de óleos em ésteres de ácidos graxos [175-177, 190, 191, 192]. Ghesti [177] e Costa-Neto [190] relataram o uso desta técnica para reações de transesterificação utilizando álcool etílico.

Os valores de conversão obtidos no presente estudo (Tabela 3.6) são consistentes com a redução da viscosidade, e os picos presentes nos espectros de RMN ^{1}H confirmam que a utilização de catalisadores ACD, NAT Ce, e NAT Zn conduz a conversões maiores, enquanto que as conversões mais baixas foram obtidas com catalisadores NAT Cu, ACD Cu e NAT.

---

[190] COSTA NETO, P. R.; et al. **J Am Oil Chem Soc**, 81, 12, 1111-1114, 2004.
[191] GELBARD, G.; et al. **J Am Oil Chem Soc.,** 72(10), 1239–41, 1995.
[192] MONTEIRO, M.R.; et al. **Fuel**, 88, 691–696, 2009.

Apesar de ser usado para avaliar a conversão, a sobreposição dos picos atribuídos a tri-, di- e monoacilglicerídeos em espectros de RMN ^{1}H não permitem avaliar as reações que não são completas e que intermediários como (di- e monoacilglicerídeos) estão presentes.

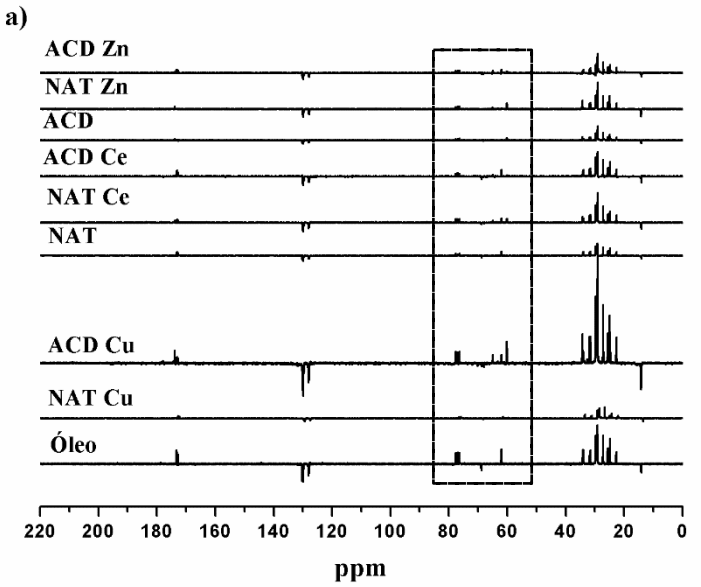
Tabela 3. 6 Percentagens de conversão em ésteres etílicos (%C_{EE}) obtidas após os testes catalíticos.

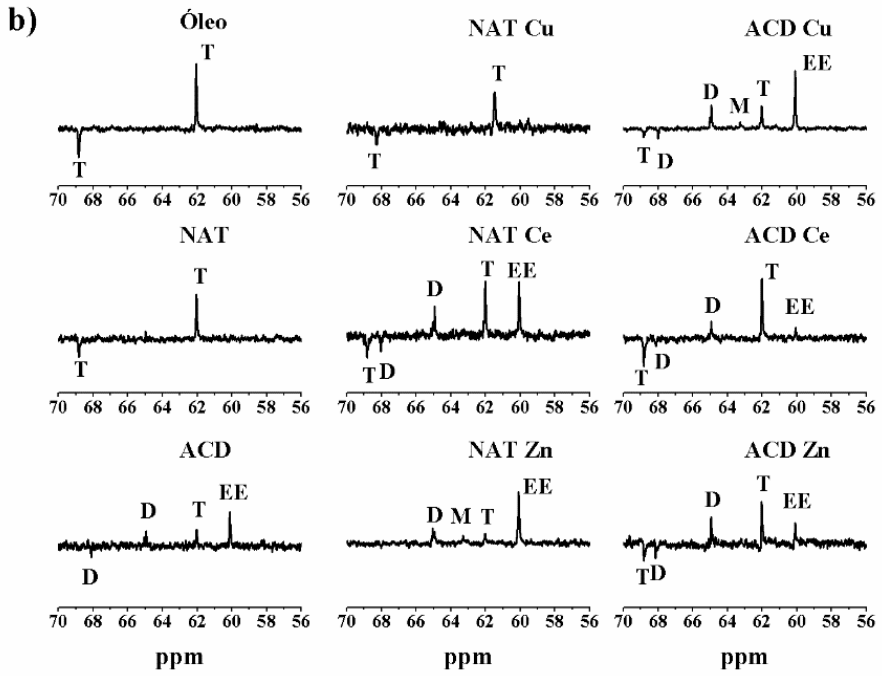
Amostra	%C_{EE}
Óleo	0*
NAT Cu	11,0
ACD Cu	13,5
NAT	15,5
ACD Ce	25,5
ACD Zn	40,0
ACD	55,0
NAT Ce	75,0
NAT Zn	88,0
Biodiesel	100*

***Os valores de 0 e 100% foram atribuídos ao óleo de soja puro e ésteres etílicos puro, respectivamente.**
Fonte: Elaboração própria

A caracterização destes intermediários foi realizada por espectroscopia de RMN de ^{13}C, como mostrado nos espectros das amostras antes e após 4 h de testes catalíticos (Figura 3.8a).

Figura 3. 8 Espectros de RMN de ^{13}C das amostras após ensaio catalítico; (b) amplificação dos espectros entre 56 e 70 ppm





Detalhe: M = monoacilglicerol, D = diacilglicerol, T = triacilglicerol e EE = éster etílico.
Fonte: Elaboração própria

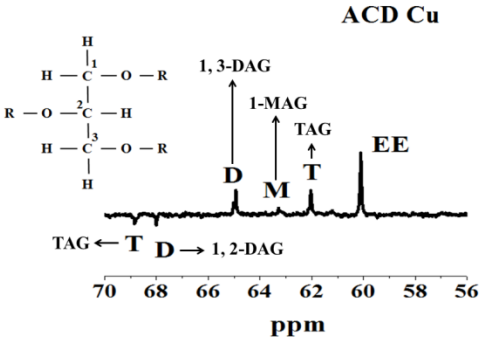
Para espectros de RMN ^{13}C, a reação de transesterificação pode ser confirmada pelo deslocamento químico dos sinais entre 56 e 70 ppm, região em destaque na Figura 3.8a. Neste caso, uma diminuição de sinais atribuídos aos grupos metilênicos e metínico do glicerol é observada a 62 e 69 ppm, enquanto que outro sinal aparece a 60 ppm atribuído ao grupo etila da porção de álcool do grupo éster [$CH_3CH_2OC(=O)$-R].

Um olhar mais atento na região entre 56 e 70 ppm, na Figura 3.8b, mostra diferenças importantes após os testes catalíticos. Os espectros das amostras após a reação na presença de catalisadores NAT Cu e NAT são muito semelhantes ao do óleo antes da transesterificação, sem picos atribuídos a ésteres, mono- ou diacilglicerídeos, indicando que quase nenhuma conversão ocorreu com estes catalisadores. De acordo com os espectros obtidos para as amostras catalisadas por NAT Ce, ACD Ce, ACD Cu e ACD Zn, picos característicos de ésteres etílicos são observados a 60 ppm, mas é também possível observar a formação de diacilglicerídeos e pequenas quantidades de monoacilglicerídeos, além da presença de triacilglicerídeos residuais que indicam a ineficácia destes catalisadores para a conversão completa de ésteres etílicos.

A presença residual de mono-, di- e triacilglicerídeos também pode ser identificada nos espectros de RMN de ^{13}C com base nos dados apresentados na Tabela 3.7 [176, 189, 193, 194].

Tabela 3. 7 Valores Deslocamentos químicos (δ) de átomos de carbonos em diferentes classes de glicerídeos e de éster etílico

Código de Ressonância	δ (ppm)	Átomo de carbono
D; T	61,32 62,04	$-CH_2$/ Diacilglicerídeos; $-CH_2$/ Triacilglicerídeos
M	63,34	$-CH_2$/ Monoacilglicerídeos
D	64,99	$-CH_2$/ Diacilglicerídeos
D	68,14	-CH/ Diacilglicerídeos
T	68,93	-CH/ Triacilglicerídeos
EE	60,00	$-CH_2$/ Grupo etileno ($-CH_2-CH_3$) da porção álcool do éster



Detalhe: M = monoacilglicerol, D = diacilglicerol, T = triacilglicerol e EE = éster etílico.
Fonte: Adaptado de FERNANDES [132] e SIDDIQUI [195]

As amostras obtidas com catalisadores ACD e NAT Zn possuem diferenças mais perceptíveis. Nestes espectros, uma diminuição significativa do pico a 62 ppm e o desaparecimento do pico a 69 ppm são observados, enquanto um outro pico de alta intensidade aparece a 60 ppm (Figura 3.8b). Estes picos indicam que apenas poucas quantidades de mono-, di- e ainda triacilglicerídeos estão presentes nestas amostras.

Entre todos os catalisadores testados, a amostra catalisada por NAT Zn apresentou a maior conversão, tal como indicado pelos valores de viscosidade mais baixos observados, por meio dos espectros de RMN (^{1}H e ^{13}C) e pelos cálculos de conversão, que indicam que uma elevada quantidade de EEAG foi formada. A atividade catalítica do catalisador NAT Zn está diretamente relacionada com uma melhor dispersão da fase ativa sobre o suporte, conforme indicado nos resultados da MEV-EC, ao passo que não foi observada nenhuma correlação com a área de superfície. Em outras palavras, o óxido metálico deve ser distribuído de forma homogênea sobre a superfície da bentonita. Além disso, a escolha de bentonita adequada é extremamente importante para alcançar uma melhor interação entre catalisador e suporte.

[193] CASAS, A.; et al. **Fuel**, 92, 180–186, 2012.
[194] MOREIRA, A. B. R.; et al. **Energy & Fuels**, 21, 3689–3694, 2007.
[195] SIDDIQUI, N.; et al. **J. Lipid Res.**, 44, 2406-2427, 2003.

Apesar da maior conversão em ésteres etílicos (Tabela 3.6) ser da NAT Zn com uma acidez total menor do que ACD e ACD Zn (Tabela 3.4), este comportamento pode estar relacionado com os diferentes locais de força do ácido presente em cada material. BONELLI e seus colaboradores [196] avaliaram a influência da acidez superficial do catalisador sobre a reação de transesterificação utilizando a catálise homogênea e heterogênea. Os autores descobriram que uma faixa ideal de força para catalisadores ácidos de Lewis existe, como sítios ácidos fortes parecem ser menos ativos para reações de transesterificação porque a dessorção dos produtos da reação é desfavorável, tornando reações subsequentes mais difíceis. No presente trabalho, ACD e ACD Zn tem uma acidez total alta, mas 28% e 64% desses sítios são atribuídos aos fortes, respectivamente. Como consequência, uma menor conversão ocorre, especialmente para ACD Zn levando à presença de triacilglicerídeos, mesmo após 4 h de reação.

Para NAT Zn, a impregnação de ZnO aumenta a atividade catalítica com um aumento significativo na quantidade de sítios ácidos médios em comparação com a bentonita NAT. De acordo com a literatura, o ZnO tem um carácter anfótero com uma alta eficiência na transesterificação de óleos, mesmo na presença de uma quantidade elevada de ácidos graxos livres. Moléculas de triacilglicerídeos adsorvem sobre os sítios de Zn^{2+} na superfície, comportando-se como ácido de Lewis, enquanto os sítios de O^{2-} comportam-se como base de Lewis favorecendo adsorção do metanol para promover a reação de transesterificação [35].

A reação de transesterificação foi avaliada por cromatografia em fase gasosa para a amostra obtida com o catalisador NAT Zn. De acordo com o cromatograma, uma conversão de 82,1 ± 0,5% em ésteres etílicos de ácidos graxos foi alcançada, semelhante ao valor obtido pelo cálculo de conversão por RMN de ^{1}H (88,0%). Este resultado é bastante significativo quando comparado por exemplo, ao obtido por SINGH [156] que, em seu estudo de transesterificação por catálise heterogênea, utilizando reator parr a 200ºC, em 1h de reação e 1% de catalisador a base de ZnO/Zeólita com metanol em alta proporção 30:1, obteve 100% de conversão em ésteres. Estes resultados confirmam que o catalisador constituído por bentonita natural impregnada com ZnO é uma alternativa interessante para a síntese de biodiesel etílico, podendo substituir tanto a catálise homogênea aplicada na rota metílica para produção de biodiesel, quanto da rota etílica, promovendo assim a obtenção de um biocombustível realmente verde.

[196] BONELLI, B.; et al. **J. Catal.,** 246, 293–300, 2007.

3.3 CONSIDERAÇÕES

O método hidro/solvotérmico assistido por micro-ondas foi eficaz na síntese dos catalisadores por conduzirem a uma alteração substancial das características da bentonita. A impregnação de óxidos usando bentonita ácida como suporte leva à formação de aglomerados de partículas, mas uma maior dispersão foi atingida para a bentonita natural.

A maior redução da viscosidade depois do ensaio catalítico e a maior conversão em ésteres foram obtidas para NAT Zn, que apresentou uma elevada dispersão sobre a superfície de bentonita durante a impregnação com maior quantidade de sítios ácidos médios, e para a ACD, que contém grupos de ácidos fracos e médios que são ativos na catálise. A bentonita precursora natural (NAT) não apresentou atividade catalítica para a síntese de biodiesel, mas pode ser usada como suporte.

CAPÍTULO IV – OTIMIZAÇÃO DAS CONDIÇÕES DE SÍNTESE DE HÍBRIDOS ZnO/BENTONITA ATRAVÉS DO MÉTODO HIDROTERMAL ASSISTIDO POR MICRO-ONDAS

4 INTRODUÇÃO

A modificação química dos argilominerais vem ganhando força devido à busca por materiais que não agridam o meio ambiente quando descartados, que possua abundância de reservas mundiais e baixo custo. Além disso, os argilominerais são substratos bastante atraentes para a imobilização de substâncias orgânicas e inorgânicas, podendo formar diferentes tipos de híbridos. [12, 67, 68].

O óxido de zinco é outro material que tem recebido um grande destaque na literatura, uma vez que se apresenta como um óxido metálico muito promissor em áreas que envolvem nanotecnologia, pois possui uma gama de propriedades específicas (eletrônicas, ópticas, químicas e térmicas), além de ser um sólido de baixo custo, estável, reutilizável, que não oferece riscos ao meio ambiente e ser amplamente disponível comercialmente em todo o mundo, sendo, por estes motivos, muito utilizado também como catalisador em diversos tipos de reações [22, 94].

Vários métodos de síntese de ZnO nanoparticulado têm sido relatados na literatura, tais como: oxidação térmica, métodos de co-precipitação, método sol-gel e outros. O método hidrotermal assistido por micro-ondas tem se destacado por possibilitar a obtenção de materiais nanométricos com diferentes composições e morfologias utilizando baixas temperaturas e tempos de reação curtos (minutos) [94, 95, 101, 122].

Nesse sentido, esta etapa do trabalho teve como objetivos específicos:

- ✓ Obter ZnO nanométrico incorporado na estrutura da bentonita, produzindo híbridos de ZnO/Bentonita através do método hidrotermal assistido por micro-ondas, utilizando diferentes condições de tempo, pH e porcentagem de ZnO;
- ✓ Caracterizar os híbridos produzidos, através das técnicas de difração de raios-X, espectroscopia de infravermelho, fluorescência de raios-X, adsorção de Nitrogênio pelo método BET, microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo e microscopia eletrônica de transmissão;
- ✓ Utilizar o planejamento experimental para otimizar a síntese do híbrido ZnO/bentonita.

4.1 METODOLOGIA

4.1.1 Materiais e método

Os híbridos ZnO/Bentonita (óxido de zinco incorporado na bentonita) foram sintetizados através do método hidrotermal assistido por micro-ondas. Buscou-se determinar quais as condições de pH, porcentagem de óxido de zinco e tempo de reação seriam ideais para a formação desses híbridos. Os reagentes utilizados são apresentados na Tabela 4.1.

Tabela 4. 1 Substâncias utilizados na síntese dos híbridos (ZnO/Bentonita)

Reagentes	Fórmula química	Fornecedor	Função na reação
Acetato de Zinco Dihidratado	$C_4H_6O_4Zn.2H_2O$	Synth	Precursor de ZnO
Hidróxido de amônio	NH_4OH	Vetec	Controlar pH
Bentonita		BENTONISA	Suporte
Água destilada	H_2O	-	Solvente

Fonte: Elaboração própria

As condições de tempo (M): 5 e 15 min; pH (Z) 8,0 e 11,0; e concentração (B): 10 e 20% de óxido de zinco a ser incorporado na bentonita foram escolhidas utilizando como referência os estudos de síntese de ZnO [104] e o estudo da síntese dos óxidos de CuO, ZnO e CeO_2 suportados em bentonitas [48], que utilizaram o método solvotermal/hidrotermal assistido por micro-ondas. Já a escolha do pH foi realizada utilizando como parâmetro os dados da análise experimental do ponto de carga zero (PCZ) para a bentonita natural, descrita neste capítulo, na etapa de avaliação do sistema reacional pré hidrotermalização, em resultados e discussão.

Para a análise de PCZ [197, 198], soluções salinas de NaCl (0,1 M) e diferentes valores de pH (2 a 12), foram preparadas e os pHs ajustados com soluções de HCl (1 M) e NaOH (1 M). Para a padronização dos pHs de cada solução, foi utilizado um pHmetro modelo DM-22 da DIGIMED, devidamente calibrado com soluções padrões de pH 4, 7 e 12. Alíquotas de 50 mL de soluções com diferentes pHs foram transferidas para diferentes erlenmeyers, em seguida foi adicionado 50 mg de amostra sólida em cada um deles. Todos os erlenmeyers, contendo a solução e a amostra, foram colocados em uma incubadora modelo

[197] MAHMOOD, T.; et al. **Ind. Eng. Chem. Res**., 50, 10017–10023, 2011.
[198] CRISTIANO, E.; et al. **Clays and Clay Miner.**, 59, 2, 107–115, 2011.

TE-420 da TECNAL, com agitação controlada em 150 rpm e temperatura ambiente (≈ 28ºC). Após 24 h de agitação, o pH de cada solução foi verificado novamente e calculado a variação do pH.

4.1.1.1 Planejamento experimental para a síntese dos híbridos

As amostras foram preparadas com base em um planejamento fatorial 2^3. Os fatores escolhidos foram pH, concentração de cátion metálico e tempo de reação. Os níveis estudados são apresentados na Tabela 4.2.

Tabela 4. 2 Níveis para realização do planejamento fatorial

Fatores	Níveis	
	Inferior (-)	Superior (+)
Conc. Cátion M (%)	10	20
Tempo de Reação (min)	5	15
pH	8,0	11,0

Fonte: Elaboração própria

Para a construção da matriz de planejamento, bem como a avaliação dos resultados, foi utilizado o software Statistica 8.0.

A matriz de planejamento permitiu a obtenção de 8 condições experimentais diferentes, ou seja, 8 amostras, que são apresentadas na Tabela 4.3.

Tabela 4 3 Matriz do planejamento fatorial 2^3 usado para sintetizar híbridos ZnO/bentonita

Experimentos	pH	Conc. Cátion M (%)	Tempo de Reação (min)
1	-1	-1	-1
2	1	-1	-1
3	-1	1	-1
4	1	1	-1
5	-1	-1	1
6	1	-1	1
7	-1	1	1
8	1	1	1

Fonte: Elaboração própria

4.1.1.2 Síntese dos híbridos

A síntese dos híbridos foi realizada buscando obter 2 g do híbrido ZnO/Bentonita por síntese. Para isso, foram inicialmente preparadas soluções com o sal precursor de ZnO ($Zn_2(CH_3COO)_2.2H_2O$) nas concentrações 0,02 mol/L e 0,04 mol/L, equivalente a 10 % e 20 % da concentração de ZnO respectivamente. Em seguida, a estas soluções foram acrescentadas a bentonita com massa equivalente a 90 % e 80 %, respectivamente, deixando em agitação por 20 min. Estas suspensões foram então alcalinizadas com NH_4OH, controlando o pH para as condições desejadas (pH (Z): 8,0 ou 11,0), e em seguida foram transferidas para o copo de teflon, o qual foi acoplado à célula reacional sendo devidamente fechado e levado à hidrotermalização no reator de micro-ondas. A temperatura de reação utilizada foi de 100 ºC utilizando razão de aquecimento de 10 ºC / min em condições de tempo (M): 5 ou 15 min.

Após o término da reação, o material formado foi lavado com água destilada a temperatura ambiente por várias vezes, até completa neutralização em pH = 7 e em seguida, seco em estufa convencional a 80 ºC por aproximadamente 12 h. Todo o material foi desagregado em almofariz e passado na peneira 200 mesh e então submetido às caracterizações.

São apresentadas na Tabela 4.4 as condições de síntese e os códigos dados às amostras de híbridos.

Tabela 4. 4 Condições de síntese e códigos das amostras dos híbridos

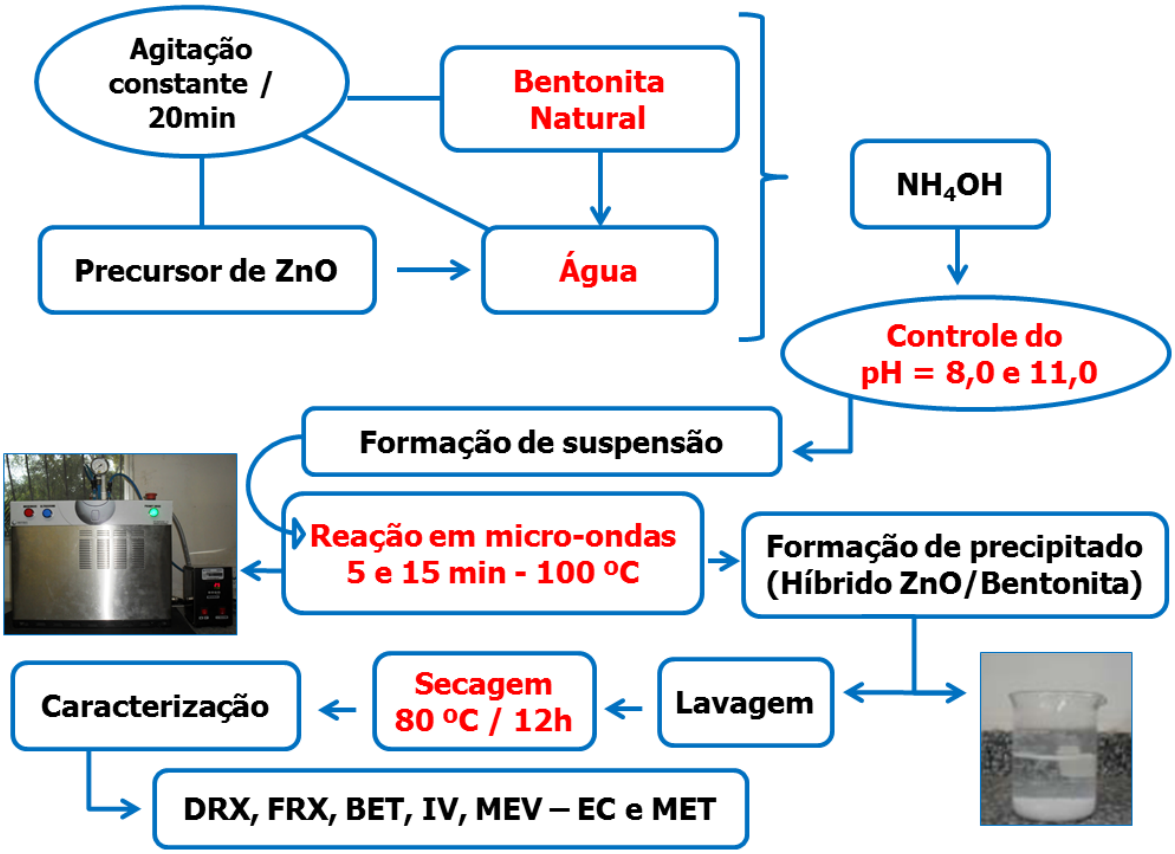
Condições de síntese			Híbrido
M - Tempo de Reação (min)	**B - Conc. Cátion M (%)**	**Z - pH**	
05	10	08	M05B10Z08
		11	M05B10Z11
15		08	M15B10Z08
		11	M15B10Z11
05	20	08	M05B20Z08
		11	M05B20Z11
15		08	M15B20Z08
		11	M15B20Z11

Fonte: Elaboração própria

As sínteses dos híbridos (ZnO/Bentonita) por hidrotermalização assistida por micro-ondas foram realizadas de acordo com a sequência apresentado no fluxograma (Figura 4.1),

deixando destacado em vermelho as diferentes condições utilizadas, em relação à obtenção da bentonita impregnada com ZnO, descrito no anterior.

Figura 4. 1 Fluxograma da síntese dos híbridos ZnO/Bentonita por hidrotermalização assistida por micro-ondas



Fonte: Elaboração própria

4.1.2 Técnicas de caracterização dos híbridos

As caracterizações foram realizadas por difração de raios-X (DRX), análise de composição por fluorescência de raios-X (FRX), espectroscopia de infravermelho (IV), análises de área superfícial usando a equação BET aplicada aos dados de adsorção de N_2, microscopia eletrônica de varredura (MEV-EC) e microscopia eletrônica de transmissão (MET). Desses equipamentos o DRX, o BET e o IV estão disponíveis no LACOM/UFPB; o aparelho de fluorescência de raios-X (FRX) está disponível no Laboratório de Solidificação Rápida do Departamento da Tecnologia Mecânica, da UFPB, o MEV está disponível no Laboratório Interdisciplinar de Eletroquímica e Cerâmica da UFSCar e o MET na Universidade Pierre e Marie Curie - UPMC, París VI. Os equipamentos e técnicas de DRX, BET e MEV estão descritos no capítulo III - seção 3.1.3 (pág. 64).

4.1.2.1 Fluorescência de raios - X (FRX)

A técnica de fluorescência de raios-X não é destrutiva e permite analisar vários elementos simultaneamente, de modo rápido e com baixo custo, além disso, com um elevado potencial de aplicação em várias áreas, principalmente aquelas que necessitam de correlação entre elementos essenciais e tóxicos.

A quantidade do ZnO impregnado na bentonita e a composição ou mesmo as concentrações globais dos átomos constituintes da bentonita, foram determinadas por fluorescência de raios-X em equipamento marca Shimadzu, modelo EDX - 800, utilizando amostras em pó prensadas (pastilhado). Foi realizada também por fluorescência de raios X (FRX) a análise da composição de misturas da bentonita com óxido de zinco comercial em condições padronizadas de porcentagens de ZnO e bentonita. O objetivo foi determinar a porcentagem real de ZnO obtida nas amostras após a reação da formação dos híbridos. Para isso, misturas de ZnO comercial e bentonita foram realizadas em diversas porcentagens de acordo com a Tabela 4.5.

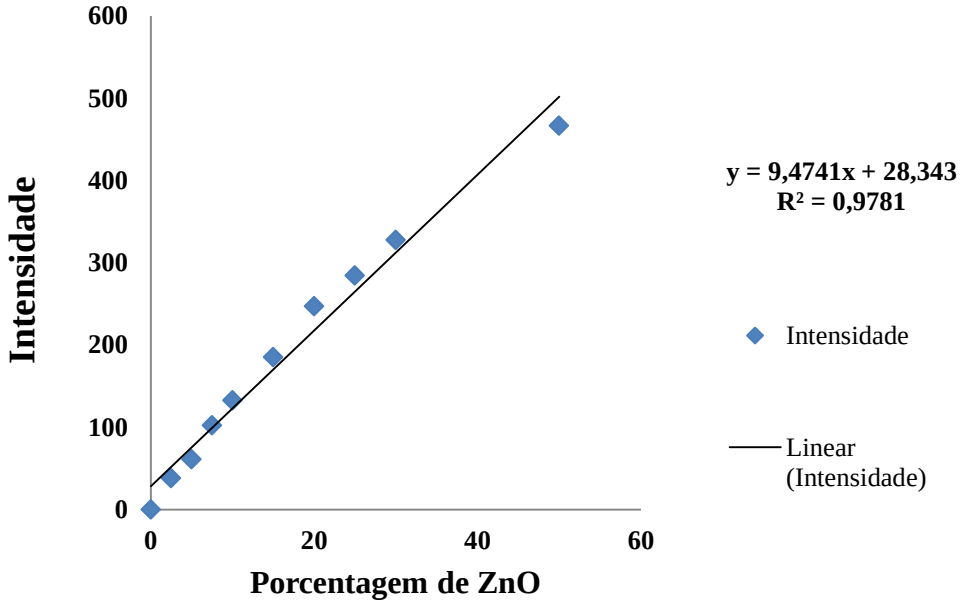
Tabela 4. 5 Misturas padrões de porcentagens de ZnO e bentonita

Misturas	**M0**	**M1**	**M2**	**M3**	**M4**	**M5**	**M6**	**M7**	**M8**	**M9**
% ZnO	0	2,5	5	7,5	10	15	20	25	30	50
% Bentonita	100	97,5	95	92,5	90	85	80	75	70	50

Fonte: Elaboração própria

Após caracterização por FRX dessas nove amostras, foi traçado um gráfico de dispersão. A partir da linearidade dos valores de porcentagens padrões de ZnO nas misturas em relação aos valores da intensidade do pico, referente à porcentagem de ZnO determinado por FRX (Figura 4.2), foi obtida a equação de regressão que descreve a relação entre as duas variáveis, a qual foi utilizada como base de cálculo para a determinação da porcentagem real de ZnO presente nos híbridos.

Figura 4. 2 Diagrama de dispersão: Intensidade do pico de ZnO x Porcentagem de ZnO nas misturas padrões de ZnO comercial e bentonita



Fonte: Elaboração própria

Na equação de regressão, o (x) equivale a valor da porcentagem de ZnO real calculado e o (y) equivale ao valor da intensidade do pico referente ao ZnO obtido por FRX, de modo que a equação pode ser descrita como:

$$x = \frac{28{,}343 - y}{9{,}4741} \quad \rightarrow \quad \%\,ZnO_{real} = \frac{28{,}343 - Int_{ZnO}}{9{,}4741} \qquad (1)$$

Onde:

coeficiente linear = 28,343

coeficiente angular = 9,4741.

A partir da equação (1), foi possível calcular os valores reais de ZnO presente nos híbridos.

4.1.2.2 Espectroscopia na região do infravermelho (IV)

De forma geral, a técnica de espectroscopia na região do infravermelho é utilizada para identificar as unidades estruturais de compostos presente na amostra e observar os perfis de bandas dos espectros obtidos com base nas frequências vibracionais das moléculas e a

organização a curto alcance, no caso de sólidos inorgânicos, possibilitando verificar as possíveis espécies químicas presentes no material [104].

Os espectros vibracionais na região do infravermelho foram obtidos utilizando um Espectrofotômetro de marca SHIMADZU, modelo IRPrestige-21. Foram registrados em uma faixa de 4000 e 400 cm^{-1}, com resolução de 4 cm^{-1} e 20 acumulações, utilizando pastilhas de KBr com 1 % de amostra.

4.1.2.3 Microscopia etetrônica de transmissão (MET)

As análises de microscopia eletrônica (MET) foram realizadas em um microscópio Philips CM 200, operando a 200 kV. As amostras em pó foram suspensas em etanol e depois depositadas sobre redes específicas (grades de cobre de 400 mesh, coberto com uma membrana ultrafina de carbono de 2-3 nm de espessura).

4.2 RESULTADOS E DISCUSSÃO

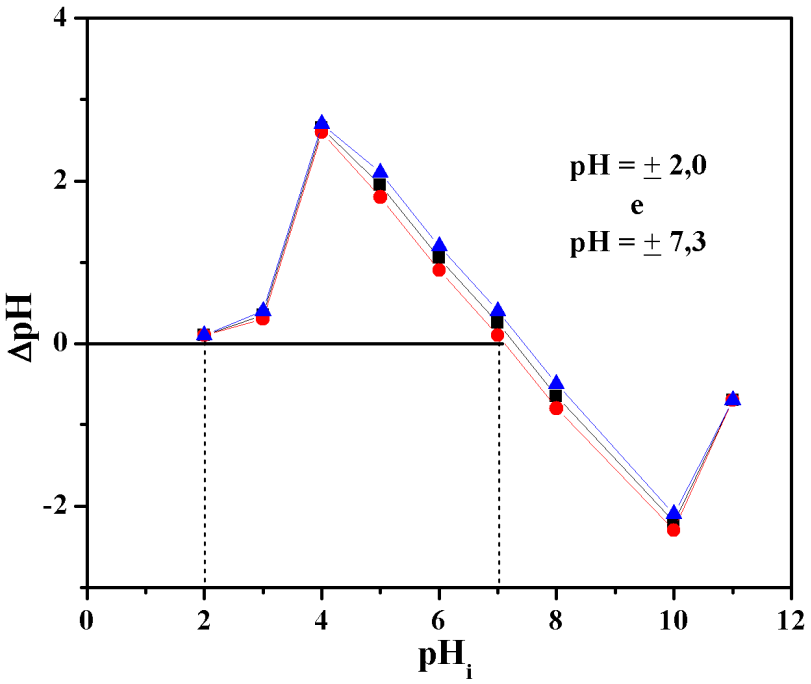
4.2.1 Avaliação do sistema reacional pré hidrotermalização

O ponto de carga zero (PCZ) é uma descrição fundamental da superfície de um material, pois indica o pH em que a concentração total de sítios superfíciais negativos é igual ao total da concentração de sítios superficiais positivos [198]. Portanto, corresponde ao valor de pH em que a somatória dos sítios superficiais é nula. Para baixos valores de pH, observa-se uma variação de pH positiva, e para altos valores de pH, observa-se uma variação negativa. Isso ocorre porque, com aumento do pH, e, portanto da basicidade do meio, as partículas tendem a liberar H^+ no meio diminuindo assim, os valores de pH [198].

Diante deste contexto, a escolha das condições de pH da síntese dos híbridos foi realizada com base na análise do PCZ da bentonita natural pois o comportamento da superfície desse material em diferentes pHs é de extrema importância para o processo de interação com o ZnO durante a síntese.

A Figura 4.3 mostra a variação do PCZ na suspensão da bentonita em diferentes pHs. O PCZ foi observado em ~ 2,0 e ~7,3 indicando que nesses valores de pH, a bentonita possui densidade de carga positiva igual à negativa (ΔpH = 0).

Figura 4. 3 Variação do pH de carga zero em função do pH inicial na solução da bentonita



Fonte: Elaboração própria

A presença de grupos carregados na superfície das partículas contribui para um efeito de repulsão ou atração com os íons presentes em solução [199], ou seja, a adsorção de grupos positivos presentes em solução se dá preferencialmente em partículas apresentando maior densidade de cargas superficiais negativas, o que ocorre em pH acima do PCZ, que no caso é de 7,3. Cabe ressaltar que tanto o pH 8,0 como o pH 11,0 apresentaram a mesma densidade de carga superficial, com $\Delta pH \cong -1$. Por outro lado, a síntese do ZnO pelo método hidrotermal exige condições de pH básico, havendo formação de diferentes complexos quando se utiliza a amônia em água como agente gerador de ânion hidróxido, os quais atuam como unidades de crescimento dos cristais de ZnO [122, 123].

Foi utilizado o programa Visual Minteq 3.0 [200] para estimar que espécies iônicas formadas em solução nas condições das concentrações de sal de zinco ($Zn_2(CH_3COO)_2.2H_2O$) e dos pH escolhidos para a síntese dos híbrido. Esse estudo foi realizado devido à necessidade de verificar se as condições escolhidas para a síntese dos híbridos ZnO/Bentonita favoreceriam a formação de complexos na solução, possibilitando a adsorção dessas espécies na superfície da bentonita (carga negativa). O cálculo foi realizado utilizando a amônia como precursor de íons OH^- e temperatura de 100 ºC. As espécies predominantes na solução estão descritas na Tabela 4.6:

Tabela 4. 6 Espécies químicas formadas em solução prévia a hidrotermalização

Espécies iônicas (%)	Condições de síntese			
	pH 8,0 10 % Zn	pH 8,0 20 % Zn	pH 11,0 10 % Zn	pH 11,0 20 % Zn
$Zn(NH_3)_4^{2+}$	78,55	88,36	63,62	87,87
$Zn(NH_3)_3^{2+}$	19,80	11,19	9,09	7,60
$Zn(NH_3)_2^{2+}$	1,53	0,44	0,40	0,20
$ZnNH_3^{+2}$	0,10	0,01	0,01	-
$ZnOH^+$	0,02	-	1,80	0,30
$Zn(OH)_2$ (aq)	-	-	16,86	2,64
$Zn(OH)_3^-$	-	-	7,87	1,33
$Zn(OH)_4^{2-}$	-	-	0,35	0,06

Fonte: Elaboração própria

Os dados da Tabela 4.6 possibilitaram observar que os pHs 8 e 11 são favoráveis ao processo de adsorção dos complexos de Zn, em sua maioria positivos, na superfície da bentonita, já que como observado na análise de PCZ, esta possui superfície carregada negativamente. Foi possível observar também que o pH 8,0 possui em sua composição total,

[199] BRITO, S. L. M.; GOUVÊA, D. e GANZELLA, R. **Cerâmica**, 51, 30-36, 2005.
[200] GUSTAFFSON, J. P. **Visual Minteq - version 3.0 - 2012**.

complexos iônicos de carga positiva para ambas as porcentagens de zinco. Por sua vez, em pH 11,0 também ocorre a formação de complexos iônicos de carga negativa, porém em quantidade menor que 10 %. Como o $\Delta pH < -1$, ou seja, uma variação pequena, há diversos sítios positivos na superfície da bentonita, permitindo que esses complexos negativos sejam adsorvidos.

Os resultados obtidos no programa Visual Minteq 3.0 estão de acordo com dados da literatura, que indicam que o uso de amônia-água como fonte de ânions hidróxido, em solução de pH elevado (pH $\geq \sim 10$) pode gerar unidades $Zn(OH)_4^{2-}$, para formar complexos tetraédricos estáveis, responsáveis pelo crescimento do óxido de zinco, assim como descrito por Barreto [122] e Cho [123].

Dados da Tabela 4.6 indicam que a formação dos complexos iônicos é influenciada também pela quantidade do sal precursor do íon Zn^{2+} na solução quando o pH 11,0 foi utilizado, pois ocorre maior formação de complexos iônicos de carga negativa 8,22 % para a solução com 10 % de Zn, enquanto que para a solução com 20 % de Zn são formados apenas 1,39 % de complexos iônicos de carga negativa. Esses dados indicam que mesmo em pH 11,0 o mecanismo de reação do ZnO e o processo de adsorção dos complexo na superfície da bentonita é favorável, pois os complexos iônicos formados são em sua maioria carregados positivamente, com 74,92 % e 95,97 % para 10 e 20 % de íons Zn^{2+} na solução.

4.2.2 Caracterização e identificação dos híbridos

4.2.2.1 Análise de composição por fluorescência de raios - X (FRX)

A composição da bentonita natural está de acordo com a descrita por Bergaya [38] e Santos [39], o qual cita os grupos fundamentais que constituem todos os tipos de estruturas cristalinas de argilominerais conhecidos. Essas estruturas cristalinas são constituídas de grupos tetraédricos e octaédricos que são formados por íons de oxigênio e/ou íons hidroxila, ao redor de pequenos cátions: principalmente Si^{4+} e Al^{3+}, ocasionalmente Fe^{3+} e Fe^{2+} nos grupos tetraédricos; e Al^{3+}, Mg^{2+}, Fe^{2+}, Fe^{3+}, Ti^{4+}, ocasionalmente Cr^{3+}, Mn^{2+}, Zn^{2+}, Li^{+}, nos grupos octaédricos. Geralmente ocorre certo grau de substituição isomórfica desses cátions.

As características físicas da bentonita natural foram cedidas pela empresa Bentonisa/ Pegmatech, cujo valor da capacidade de troca catiônica (CTC) é de 108,36 cmol/Kg, o pH = 8,6 e o teor de umidade 11,5%. Os resultados da composição química da bentonita natural e

dos híbridos obtidos por florescência de raio-X são apresentados na Tabela 4.7 desconsiderando o ZnO presente nas amostras de híbridos.

Tabela 4. 7 Composição química em porcentagem da bentonita natural e dos híbridos ZnO/ bentonita, considerando apenas os componentes da bentonita

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MgO	TiO_2	CaO	Na_2O	K_2O
Bentonita	77	13	6	2	< 1	1	< 1	< 1
M05 B10Z08	78	14	6	2	< 1	< 1	-	< 1
M15 B10Z08	78	14	6	1	< 1	< 1	-	< 1
M05 B10Z11	78	14	6	2	< 1	< 1	-	< 1
M15 B10Z11	77	13	6	2	< 1	< 1	1	< 1
M05 B20Z08	78	14	6	2	< 1	< 1	-	< 1
M15 B20Z08	78	14	6	1	< 1	< 1	-	< 1
M05 B20Z11	78	14	6	2	< 1	< 1	-	< 1
M15 B20Z11	77	14	6	2	< 1	< 1	-	< 1

*** Análise realizada utilizando padrão interno do equipamento.**
Fonte: Elaboração própria

Observa-se na composição química da bentonita natural e dos híbridos, a grande quantidade de silício, alumínio e ferro que são característicos de argilominerais presentes nas esmectitas. Essa grande quantidade de sílicio indica, além de existência dos silicatos nos argilominerais, a presença de sílica livre, característico de quartzo, que pode ser descrita como um tipo de impureza. Já a grande quantidade de alumínio presente, provavelmente encontra-se combinado formando os grupos tetraedros ou octaedros que compõem as esmectitas, juntamente com o ferro, que também faz parte de retículos cristalinos e que não sofreu alteração significativa de composição após a síntese dos híbridos, indicando que não ocorrem processos de dissolução da esmectita ou do quartzo.

A presença de titânio, potássio, magnésio, cálcio e sódio em concentrações muito baixas, também foram visualizados, podendo ser considerados compostos contaminantes da bentonita ou como componentes dos retículos cristalinos, no caso do titânio e do magnésio, que podem estar nos grupos octaédricos das esmectitas. Já o potássio e o sódio, juntamente

com o cálcio, podem estar também presentes como cátions trocáveis que compõem a região interlamelar da bentonita natural.

4.2.2.2 Estudo estatístico aplicado aos dados de FRX – Planejamento fatorial 2^3

O planejamento fatorial 2^3 utilizado permitiu a obtenção de oito amostras preparadas em condições experimentais diferentes e as respostas para este planejamento foram os valores de porcentagem de ZnO intercalado na bentonita, obtidos a partir da análise de composição dos híbridos.

As respostas observadas na Tabela 4.8 mostram a porcentagem de ZnO incorporada ao híbrido ao final da reação. A maior resposta foi obtida para o experimento 3 com níveis inferiores para pH (8,0) e tempo de reação (5 min) e nível superior para concentração de cátion (20 %). É possível observar que o nível inferior para o pH mostrou ser essencial para a intercalação do óxido na amostra.

Tabela 4. 8 Respostas (R) do planejamento fatorial 2^3

Experimentos	pH	Conc. Cátion M (%)	Tempo de Reação (min)	R (ZnO (%))
1	-1	-1	-1	10,4 ± 0,1
2	1	-1	-1	6,5 ± 0,1
3	-1	1	-1	19,2 ± 0,1
4	1	1	-1	6,9 ± 0,1
5	-1	-1	1	10,7 ± 0,1
6	1	-1	1	4,7 ± 0,1
7	-1	1	1	18,7 ± 0,1
8	1	1	1	6,4 ± 0,1

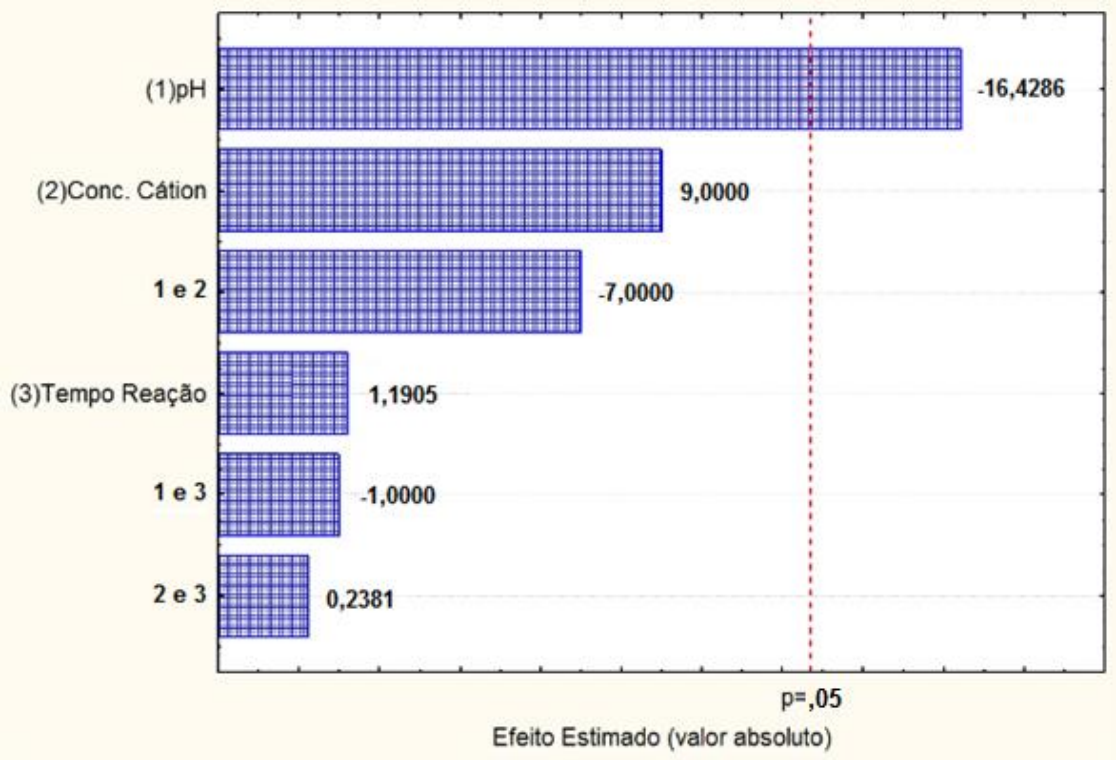
Fonte: Elaboração própria

A Figura 4.4 apresenta o gráfico de Pareto obtido a partir da análise estatística dos resultados do planejamento experimental. Este gráfico possibilita verificar as variáveis que possuem maior influencia na obtenção da porcentagem de ZnO incorporado nos híbridos.

De acordo com o gráfico de Pareto (Figura 4.4), a barra que ultrapassam a linha vertical (p = ,05) têm influência significativa sobre a variável de resposta com 95% de confiança. Assim, observando esse gráfico e a análise de variância (ANOVA), foi possível perceber que a variável pH foi significativa, com efeito negativo, para o presente estudo. Isso significa que para pHs menores foram obtidos maiores percentuais de ZnO incorporados, que pode ser justificado pela maior formação de complexos iônicos de carga positiva ($Zn(NH_3)_4^{2+}$ e $Zn(NH_3)_3^{2+}$) quando o pH é utilizado em seu nível inferior (-), ou seja, pH 8,0 ocorrendo

uma incorporação de 8,6 %, superior ao valor de incorporação obtido quando utilizado nível superior (+), ou seja, pH 11,0. Em pH 11,0, também são formados complexos negativos e neutros.

Figura 4. 4 Gráfico de Pareto para visualização dos efeitos na porcentagem de ZnO presente nos híbridos como variável de resposta



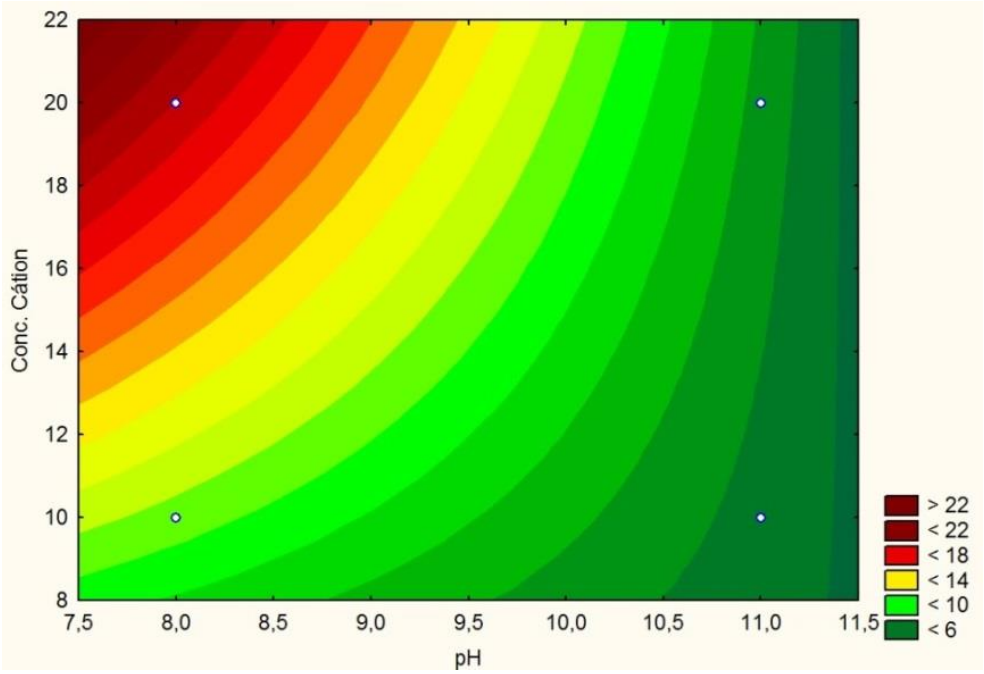
Fonte: Elaboração própria

A análise do gráfico de Pareto possibilitou também observar que os fatores concentração de cátions metálicos e tempo de reação não exercem influencia significativa no percentual de ZnO incorporado aos híbridos. Isso pode estar relacionado ao comportamento randômico causado pelo processo de dissolução e recristalização dos cristais durante a síntese.

A Figura 4.5 apresenta a superfície de resposta gerada a partir da concentração de cátions metálicos M e do pH da solução reacional da síntese dos híbridos para a análise do planejamento. É possível ver as curvas de nível em dimensões que foram ajustadas para os fatores citados, mantendo 10% de Conc. de cátions no nível inferior (-).

De acordo com o modelo ajustado, a superfície de resposta mostra que para obter uma quantidade de ZnO em maior proporção nos híbridos, é necessário manter o pH em 8,0. Em contrapartida, a concentração de cátion e o tempo de reação não apresentaram significância na síntese dos híbridos assim como observado através do gráfico de Pareto e a tabela da ANOVA.

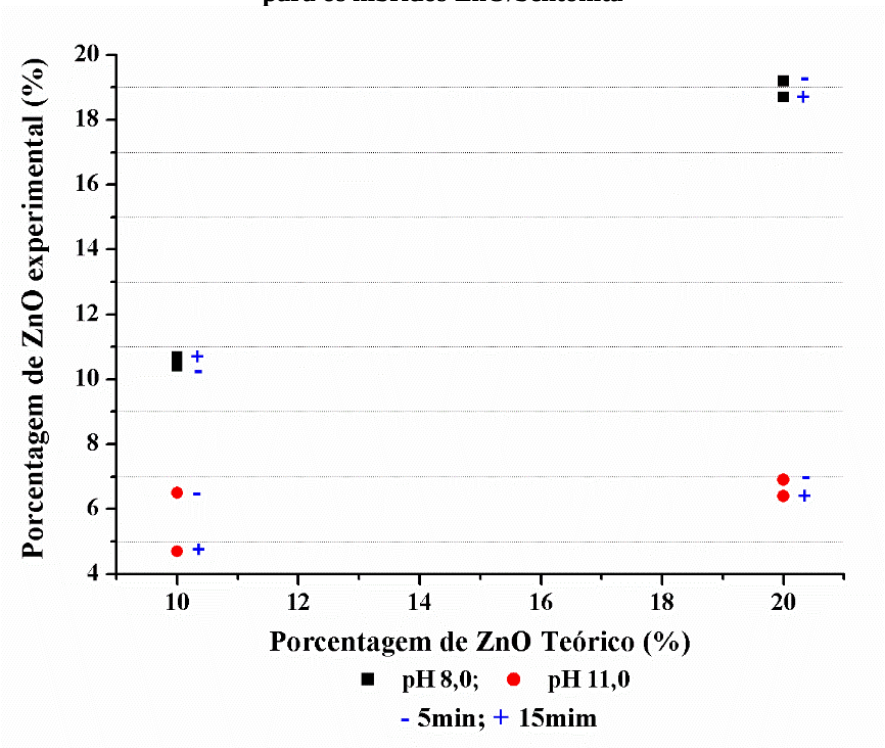
Figura 4. 5 Superfície de resposta em função da concentração de cátions metálicos M e do pH da solução reacional da síntese dos híbridos



Fonte: Elaboração própria

Foi realizada uma relação entre a porcentagem de óxido de zinco teórico (10 e 20 %) e a quantidade de ZnO determinada experimentalmente por FRX após a síntese (Figura 4.6).

Figura 4. 6 Relação entre porcentagem de ZnO teórico e a porcentagem de ZnO experimental obtidos para os híbridos ZnO/bentonita



Fonte: Elaboração própria

Com a análise da Figura 4.6, fica evidente que o aumento do pH da reação de 8,0 para 11,0 favorece a redissolução dos cristais de ZnO durante a síntese. E um olhar mais atento revela que o tempo de 15 min também é favorável a esse processo de redissolução, pois ocorre uma pequena redução da concentração de ZnO, para a maioria das sínteses.

O processo de dissolução e recristalização é conhecido como *Ostwald ripening* e está relacionado à nucleação e ao processo de crescimento das partículas cristalinas que também está diretamente associado ao período de tempo de irradiação de micro-ondas na síntese hidrotermal [201]. Diferentes estruturas podem ser obtidas com base no controle do *Ostwald ripening* que ocorre devido à diferença de solubilidade entre pequenas e grandes partículas durante o processo de reação hidrotérmica. Cristais maiores são essencialmente inalterados, enquanto partículas menos densas em um agregado coloidal se dissolvem gradualmente e são submetidos a transporte de massa através dos processos de recristalização em partículas de maior diâmetro ou mais densas no mesmo agregado, favorecendo o crescimento de partículas maiores e mais cristalinas [201, 202].

Como já descrito anteriormente , a irradiação por micro-ondas desempenha um papel-chave para o direcionamento da morfologia das nano- e microestruturas de ZnO. O controle dos efeitos tempo e intensidade de irradiação acompanhado dos efeitos das substâncias químicas precursoras e da temperatura de reação são essenciais para controlar o crescimento dos cristais [122, 123]. Portanto, é necessário avaliar o comportamento desses fatores na reação de síntese dos híbridos para tentar explicar o comportamento randômico aliado ao processo de redissolução de cristais de ZnO observado com o aumento do pH e do tempo de reação.

O estudo das condições de síntese de ZnO pelo método hidrotermal de micro-ondas realizado por Cho e seus colaboradores [123], descrevem que o uso de amônia em água como agente gerador de ânion hidróxido, é conhecido por reagir facilmente com cátions de zinco para formar em solução de pH elevado, complexos tetraédricos $Zn(OH)_4^{2-}$ estáveis, que atuam como unidades de crescimento de estruturas de ZnO.

Esse comportamento explica o fato de o aumento do pH e o aumento do tempo de reação na síntese dos híbridos favorecerem o processo de redissolução de cristais de ZnO, pois o aumento do pH favorece também à formação de mais unidades de crescimento $Zn(OH)_4^{2-}$ e $Zn(NH_3)_4^{2+}$ que atuam como núcleos para cristalização de ZnO elevando a cinética de crescimento que contribuem para a formação de defeitos na fase inicial do

[201] ISMAIL, I. H.; et. al. **J Sol-Gel Sci Technol**, 72, 369–374, 2014.
[202] ZOU, X.; et. al. **Dalton Trans**., 44, 7811–7821, 2015.

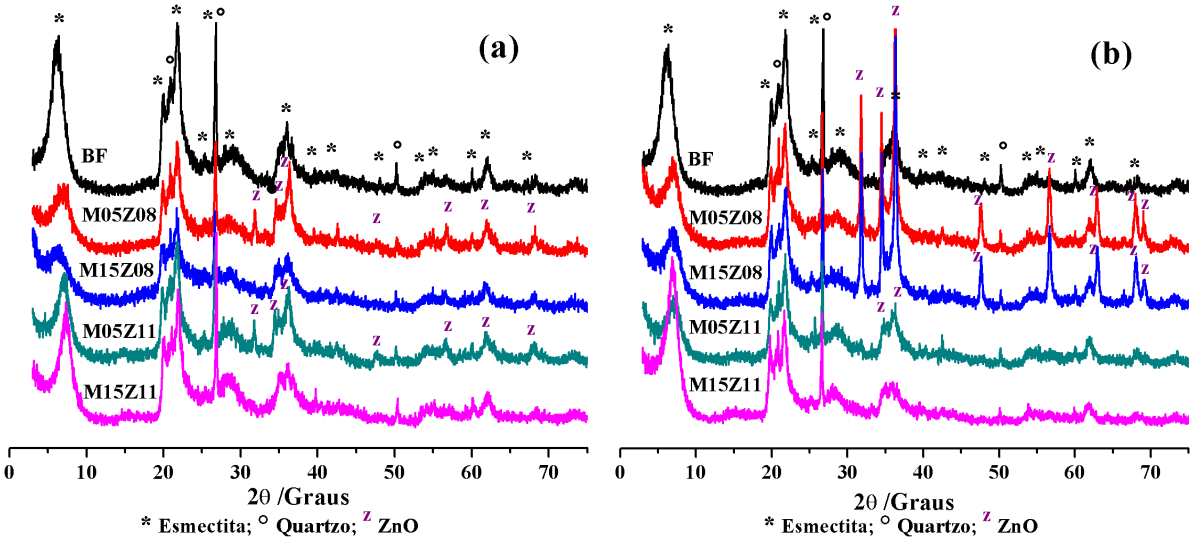
crescimento dos cristais. Por outro lado, a menor estabilidade desses complexos favorece o efeito de *Ostwald ripening*.

Além disso, com a análise de ponto de carga zero (PCZ) realizada para a esmectita utilizada nesse estudo e discutida na seção 4.2.1 (pág. 98), é possível justificar a redução da concentração de ZnO com o aumento do pH da síntese dos híbridos de 8,0 para 11,0 pois, a presença de densidade de carga negativa na superfície das partículas argilosas foi observada em sistema com pH superior ao do PCZ (7,3). Esse comportamento contribui para um efeito de repulsão aos complexos $Zn(OH)_3^-$ e $Zn(OH)_4^{2-}$ que também são formados em solução de pH elevado na síntese do ZnO, reduzindo assim, a possível adsorção dos núcleos de crescimento de ZnO na superfície das partículas argilosas que consequentemente irá reduzir a porcentagem de óxido de zinco formados na reação.

4.2.2.3 Difração de raios – X (DRX)

A análise dos difratogramas de raio-X (Figura 4.7) possibilitou identificar, na bentonita natural, a presença dos argilominerais que compõem as esmectitas como diferentes tipos de montmorilonita e nontronita, além da presença de quartzo. Não foi observado na amostra da bentonita a presença do plano 060 na posição 2θ = 60,6º, indicando que a estrutura da esmectita é do tipo dioctaédricas [178].

Figura 4. 7 DRX das amostras de híbridos ZnO/Bentonita nas suas diferentes condições de síntese: (a) 10 % de ZnO e (b) 20 % de ZnO.



Fonte: Elaboração própria

Para a indexação dos difratogramas foram utilizadas diferentes cartas cristalográficas ICDD com referência: 00-060-0318 ((Ca, Na)$_{0,3}$Al$_2$(Si, Al)$_4$O$_{10}$(OH)$_2$.xH$_2$O – montmorilonita), 00-058-2038 ((Ca, Na)$_{0,3}$Al$_2$(Si, Al)$_4$O$_{10}$(OH)$_2$.xH$_2$O – montmorilonita cálcica), 00-058-2007 ((Ca$_{0,2}$(Al, Mg)$_2$Si$_4$O$_{10}$(OH)$_2$.xH$_2$O – montmorilonita cálcica), 00-029-1497 (Na$_{0,3}$Fe$_2$Si$_4$O$_{10}$(OH)$_2$.4H$_2$O – nontronita) e 00-046-1045 (SiO$_2$ – quartzo). Os picos da nontronita estão sobrepostos aos da montmorilonita em algumas regiões, indicando que pode haver uma esmectita de composição intermediária ao apresentado nas fichas.

Após a síntese para a obtenção dos híbridos, surgiram picos característicos do ZnO para as amostras M05B10Z11, M05B10Z08, M05B20Z08, M15B20Z08 e M05B20Z11. Esse comportamento pode estar diretamente relacionado com as condições de sínteses, pois fica evidente a presença de picos de ZnO para duas amostras obtidas com concentração de 10%, e três com 20% de ZnO. No entanto, das cinco amostras citadas, o tempo que melhor contribuiu para a presença de ZnO foi o de 5 min de reação, enquanto que o pH 8,0 foi o que favoreceu para a maior cristalinidade do ZnO.

Por sua vez, os picos da esmectita e do quartzo são mantidos no híbrido, confirmando que não ocorreu desestruturação do material durante a síntese. Um deslocamento para ângulos 2θ maiores pôde ser observado (Tabela 4.9), indicando que o espaçamento basal d(nm) do plano (001) da esmectita diminuiu. Esse comportamento, juntamente com diminuição significativa na intensidade do pico, pode estar relacionado à provável formação de ZnO ou intercalação de cátions Zn^{2+} entre as lamelas, bem como a deposição de óxido de zinco na superfície da bentonita utilizada na síntese.

Tabela 4. 9 Os resultados obtidos a partir dos padrões de DRX para os planos (001) da esmectita antes e após a síntese dos híbridos

Amostra	Bentonita BF	M05 B10 Z08	M15 B10 Z08	M05 B10 Z11	M15 B10 Z11	M05 B20 Z08	M15 B20 Z08	M05 B20 Z11	M15 B20 Z11
Ângulo 2θ (º)	6,3	7,2	7,3	7,0	7,1	7,4	7,1	6,6	7,2
d(nm)	1,39	1,23	1,21	1,27	1,24	1,19	1,25	1,34	1,22

Fonte: Elaboração própria

Os valores do ângulo 2θ e do espaçamento basal d(001) referente ao plano (001) da bentonita, apresentam valores semelhantes aos descritos na literatura para a montmorilonita natural, corroborando com Fatimah e colaboradres [18], que descrevem os valores 2θ = 6,3^o e d = 1,49 nm, respectivamente; no entanto com a intercalação de ZnO/montmorilonita ocorre

um deslocamento desses picos, apresentando valores de 2θ e (d_{001}) de: 5,8° e 1,62 nm respectivamente. É importante destacar que os tipos de cátions trocáveis presentes na bentonita determinam a sua capacidade de expansão basal, e para o trabalho citado, o cátion interlamelar presente na bentonita é o sódio que pode promover um aumento do espaçamento basal e deslocamento do ângulo 2θ do plano (001) para regiões menores quando substituído por outros íons metálicos ou moléculas com raios maiores [39].

Esse comportamento, porém, não foi observado para os híbridos ZnO/bentonita obtidos no presente estudo, que utilizou uma bentonita cálcica para a síntese, não obtendo valores de espaçamento basal superiores ao observado para a bentonita precursora. Khaorapapong e seus colaboradores [20], também sintetizaram híbridos de óxido de zinco e montmorilonita, obtendo um aumento de 0,28 nm no espaçamento basal em relação ao argilomineral de partida, utilizando também para a síntese desses híbridos uma montmorilonita sódica. Isso pode ser justificado pelo fato de as bentonitas sódicas possuírem maior capacidade de expansão e de absorção de água, favorecendo a troca catiônica, enquanto que nas bentonitas cálcicas, que possui íons multivalentes, como Ca^{2+} ou Mg^{2+}, são capazes de interagir simultaneamente com ânions adjacentes pertencentes às camadas estruturais da montmorilonita. Com isso, o aumento na distancia basal do argilomineral pela inserção de moléculas de água é limitado quando os cátions predominantes são divalentes (Ca^{2+} ou Mg^{2+}) ou mesmo quando não há predominância de um tipo de cátion trocável, não acarretando assim, um aumento considerável no volume da bentonita [39, 203, 204].

4.2.2.4 Espectroscopia na região do infravermelho (IV)

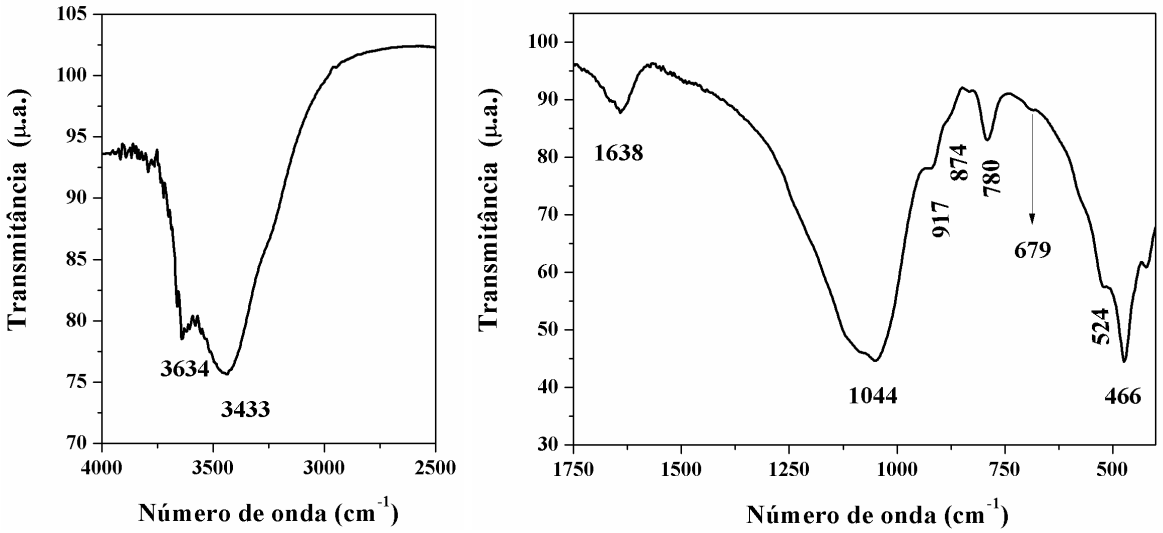
As vibrações de silicatos lamelares podem ser separadas em suas unidades constituintes: os grupos OH, o ânion silicato, os cátions octaédricos e os cátions interlamelares, se houver. Os estiramentos e as vibrações de deformação de grupos OH absorvem nas regiões 3700-3500 e 950-650 cm^{-1}, respectivamente. Os modos de estiramento Si-O ocorrem em 1050-980 cm^{-1}, enquanto as bandas de deformação mais intensas aparecem na região de 550-400 cm^{-1}. As vibrações dos grupos OH são bastante influenciadas pelos íons aos quais são coordenados, porém apresentam pouca dependencia das vibrações do resto da estrutura [205].

[203] MIN, F.; PENG, C.; LIU, L. **Powder Technol.,** 283, 368–372, 2015.
[204] LUCKHAM, P. F.; ROSSI, S. **Adv. Colloid Interface Sci.**, 82, 43-92, 1999.
[205] PETIT, S. and Madejova, J. **Handbook of Clay Science**. Vol. 5B, Elsevier Ltda. 2013.

A análise do espectro de infravermelho da bentonita precursora (Figura 4.8) para as regiões anteriormente descritas possibilitou observar, na região entre 3700 - 3500 cm^{-1}, o estiramento OH (região do efeito hidrofílico forte). A presença de banda de absorção em aproximadamente 3622 cm^{-1} é atribuída à frequência de estiramento de grupo (OH) de esmectita, típico de grupos hidroxilas terminais coordenados com cátions Al^{3+} com substituição isomórfica octaédrica de Al^{3+} por Mg^{2+} e/ou cátions Fe^{2+} [206].

Bandas de estiramento OH no espectro IV de esmectitas são influenciadas, principalmente, pela natureza dos átomos octaédricos aos quais os grupos hidroxila são coordenados, devido à diferença de raio dos cátions e do estado de oxidação. Os cátions trocáveis também influenciam nestas bandas, mas em menor grau, pelos mesmos fatores expostos acima, além da energia de hidratação. A absorção em 3620 cm^{-1}, presente no espectro de montmorillonita, é típica de esmectitas com uma quantidade elevada de Al^{3+} no octaedro [206].

Figura 4. 8 Espectros de infravermelho da bentonita precursora (BF)



Fonte: Elaboração própria

Madejova [206] também descreve em seu trabalho, a posição da banda de OH a 3567 cm^{-1} característica de nontronitas em que o agrupamento Fe-Fe-OH domina as folhas octaédricas, e em hectorita e saponita que possui principalmente unidades Mg_3OH na folha octaedrica, absorvendo perto de 3680 cm^{-1} refletindo seu caráter trioctaédrico. No presente estudo, que se refere a uma bentonita natural, essa banda foi observada com um deslocamento para 3634 cm^{-1} o que pode indicar possíveis substituições isomórficas de cátions octaédricos,

[206] MADEJOVA, J. **Vib. Spectrosc.,** 31, 1–10, 2003.

como por exemplo, a substituição de alumínio por ferro, já que se trata de uma bentonita que possui em sua composição misturas de montmorilonita e nontronita.

Uma banda na região de aproximadamente 3433 cm^{-1} também foi observada para a amostra BF (Figura 4.8), correspondente a vibrações de estiramento do grupo OH referente à água adsorvida e a região de 1638 cm^{-1} é atribuída à deformação vibracional do grupamento H-O-H, regiões também observadas por Madejova [206] e Zhang [207].

Foi observado na região em 917 cm^{-1} (Figura 4.8), banda que corresponde à deformação Al-Al-OH, confirmando a presença de esmectita, o que está de acordo com Zhang [207], que atribui a banda fraca em 910 cm^{-1} à vibração de deformação Al-OH.

A ocupação da folha octaédrica em minerais 2:1 influencia fortemente a posição de bandas de deformação Me-OH. Assim minerais dioctaédricos possuem absorção de bandas de deformação Me-OH na região 950-800 cm^{-1}. Essa região de deformação fornece frequentemente informações valiosas sobre a composição das folhas octaédricas em esmectitas. Desse modo, as bandas a 916 cm^{-1} (Al_2OH) e 844 cm^{-1} (AlMgOH) refletem substituição parcial de Al por Mg octaédricos em montmorilonita [206].

No presente estudo, foi observada a presença de bandas de absorção em 874 cm^{-1} (Figura 4.8), que indica deformação de Al-Mg-OH com deslocamento para regiões mais altas que pode está relacionado a uma substituição parcial de Al por Mg octaédricos, porém em pequena quantidade, considerando que a análise de composição da bentonita apresentou apenas 2% de MgO.

Segundo a literatura, o espectro de nontronita apresenta a banda referente à Fe_2OH a 817 cm^{-1} que, juntamente com vibração fora do plano em 676 cm^{-1} de Fe-O, são característicos deste mineral. A vibração de deformaçã Mg_3OH em hectorita e saponita é observada a 655 e 660 cm^{-1}, respectivamente [206]. Essa informação justifica a presença de banda observada em 679 cm^{-1}, no presente trabalho, o que confirma a presença da nontronita na composição da bentonita natural.

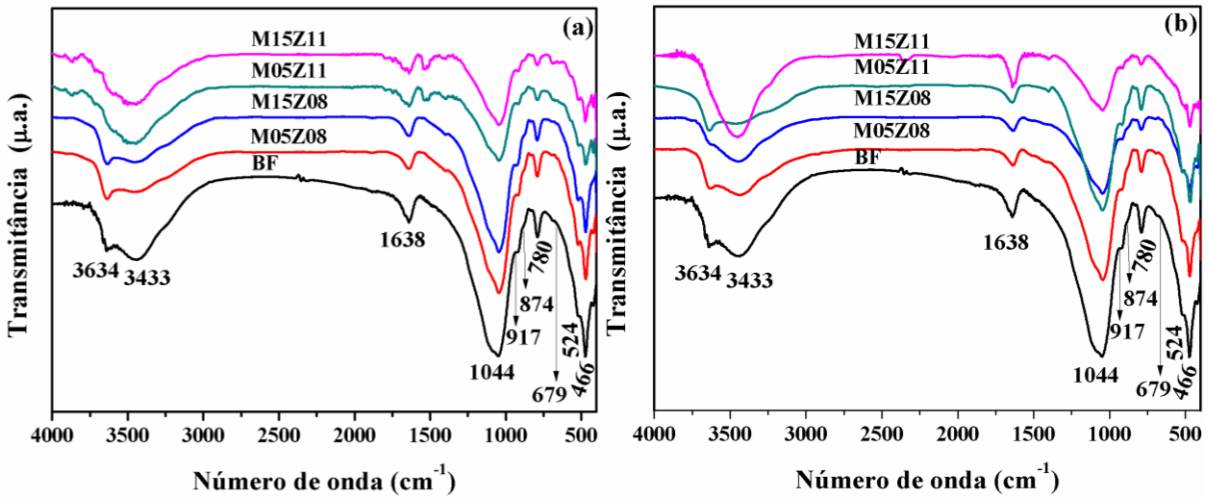
Ainda com relação à Figura 4.8, foram observadas vibrações de estiramento do grupo Si-O na região de aproximadamente 1044 cm^{-1} e na região de 466 cm^{-1} que correspondem à deformação Si-O-Si. A absorção em 524 cm^{-1} é característica de dobramento Al-O-Si (onde Al é um cátion com coordenação octaédrica). Também foram observadas bandas de estiramento vibracional simétrico para o grupo Si-O na região 780 cm^{-1}, que é característico do quartzo [206, 208].

---

[207] ZHANG, Y.; et. al. **J Therm Anal Calorim,** 121, 1287–1295, 2015.
[208] MADEJOVA, J.; et. al. **Spectrochim. Acta, Part A**, 54, 1397–1406, 1998.

Na Figura 4.9, são apresentados os espectros de infravermelho dos híbridos ZnO/bentonita.

Figura 4. 9 Espectros de infravermelho dos híbridos ZnO/ bentonita (a) 10 % de ZnO e (b) 20 % ZnO.



Fonte: Elaboração própria

Os espectros da bentonita ao passar pelo processo de síntese dos híbridos, apresentaram o mesmo perfil, porém com alterações nas camadas caracterizadas por um ligeiro deslocamento de algumas bandas observadas, o que pode sugerir certa interação entre a bentonita e as nanopartículas de ZnO. Esse comportamento pode ser visualizado na Tabela 4.10, em que estão descritas as atribuições e regiões das bandas nos espectros de infravermelho. As bandas da esmectita com deslocamento significativo são apresentadas em vermelho.

A banda de absorção observada em 3634 cm^{-1} atribuída à frequência de estiramento de grupo (OH) octaédrico de esmectita apresentou deslocamento e até desaparecimento para os híbridos M05B10Z11 e M15B20Z11. As bandas de deformação Al-Al-OH, Al-Mg-OH e Al-O-Si em 917, 874 e 524 cm^{-1}, respectivamente, não apresentaram alterações significativas, enquanto, para alguns híbridos, ocorreu o desaparecimento da banda em 693 cm^{-1} referente à deformação de vibração Fe-OH fora do plano. Essas alterações podem indicar possíveis substituições na camada octaédrica ou mesmo possível interação entre a bentonita e as nanopartículas de ZnO.

Tabela 4. 10 Atribuições e regiões de bandas de referência no espectro de infravermelho para a bentonita precursora e para os híbridos ZnO/Bentonita

Atribuições de bandas (cm^{-1})	Bentonita BF	B10				B20			
		M05 Z08	M15 Z08	M05 Z11	M15 Z11	M05 Z08	M15 Z08	M05 Z11	M15 Z11
Estiramento OH no octaedro	3634	3634	**3641**	**-**	**3625**	**3641**	**3626**	**3641**	**-**
Estiramento OH de hidratação	3433	3422	3428	3470	3470	3433	3433	3433	3460
Deformação OH de hidratação	1638	1639	1638	1638	1638	1639	1639	1646	1647
Vibração C=O do grupo (CH_3COO-)	-	-	-	1529	1529	-	-	-	-
Vibração C-O do grupo (CH_3COO-) ou de N↔H do amônio	-	1400	1400	1400	1400	-	-	1400	1400
Estiramento Si-O	1044	**1051**	**1051**	1043	**1051**	**1051**	**1051**	**1051**	1043
Deformação de Al-Al-OH	917	917	917	917	917	917	917	917	917
Deformação Al-Mg-OH	874	873	872	872	873	873	871	876	873
Quartzo	780	791	791	783	780	780	783	791	793
Deformação Fe-Fe-OH com vibração Fe-OH fora do plano	693	693	-	688	689	695	696	-	-
Deformação Si-O-Al	524	522	522	524	522	524	522	522	522
Deformação Si-O-Si	466	**460**	**470**	**470**	**477**	**477**	**470**	**470**	**477**

Fonte: Elaboração própria

Por outro lado, modificações nas folhas tetraédricas foram observadas na região de estiramento de vibrações Si-O em 1044 cm^{-1}, para a maioria das amostras de híbridos, com exceção apenas para M05B10Z11 e M15B20Z11. Além disso, ainda nas folhas tetraédricas, foi observado deslocamento da banda referente à deformação Si-O-Si, em 466 cm^{-1} para maiores números de onda, em todas as amostras de híbridos. Esse comportamento pode estar relacionado à interação entre as nanopartículas de ZnO e bentonita que parece se dar, preferencialmente na superfície da lamela, na região dos tetraedros de Si.

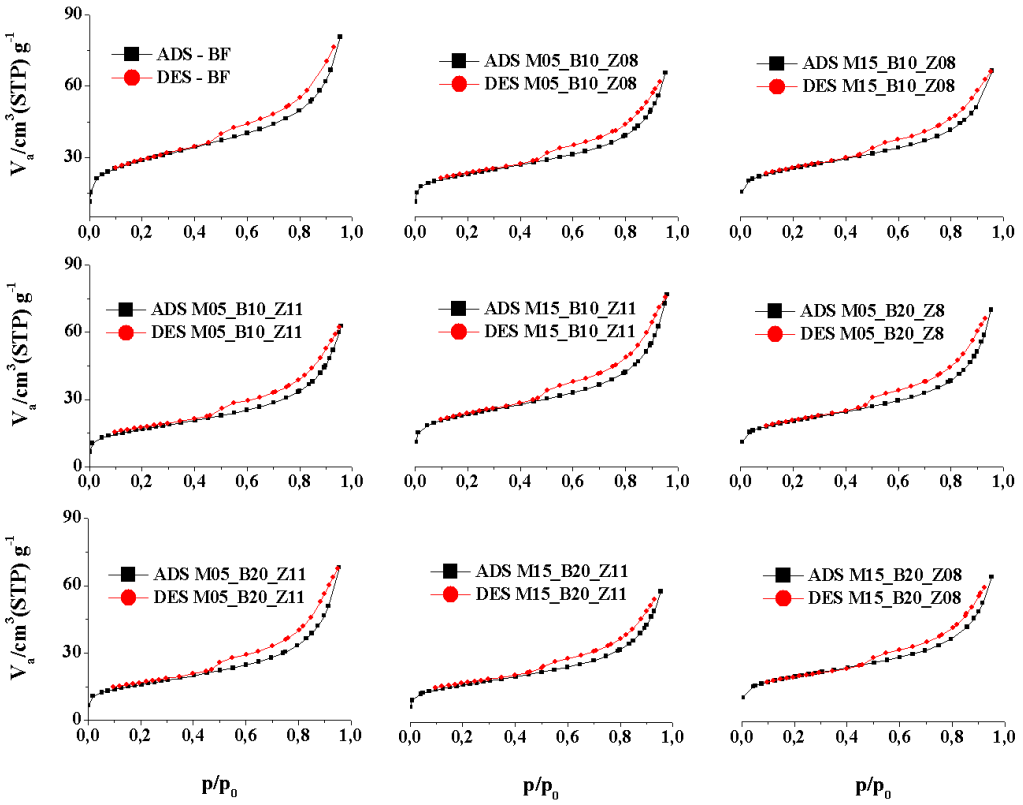
Outras absorções que foram observadas no espectro de IV após a síntese dos híbridos foram as bandas de vibração C-O e C=O do grupo acetato (CH_3COO-) que surgem a partir do precursor da síntese do ZnO em 1529 e 1400 cm^{-1}, respectivamente [12]. A banda na região em 1529 cm^{-1}, atribuída à vibração das ligações C=O do grupo acetato (CH_3COO-), foi

observada apenas para as amostras M05B10Z11 e M51B10Z11, enquanto que a banda em 1400 cm^{-1} foi observada em outras amostras de híbridos, com exceção apenas para M05B20Z08 e M15B20Z08. No entanto, Petit e Madejova [205] destacaram, em estudos de espectroscopia IV, a presença de bandas nessa região de 1400 cm^{-1}, referente às vibrações da ligação N↔H, característico da presença de amônio intercalado nas lamelas dos argilominerais. Esta informação também deve ser levada em consideração na análise dos IVs dos híbridos, devido à utilização de amônia em água como agente gerador das unidades de crescimento dos cristais de ZnO, que são formados em sua maioria pelos complexos $Zn(NH_3)_4^{2+}$. Por esta razão, o surgimento de banda na região de 1400 cm^{-1} pode também estar relacionado à presença de complexos catiônicos de zinco e que não evoluíram para ZnO durante o tratamento hidrotermal. Em alguns casos pode ocorrer a sobreposição de bandas características de C=O do grupo acetato (CH_3COO-) e das vibrações da ligação N↔H.

4.2.2.5 Adsorção de nitrogênio pelo método BET - (Brunauer-Emmet-Teller)

A Figura 4.10 apresenta o resultado da caracterização textural da bentonita precursora e dos nanohíbridos, representados pelas isotermas de adsorção/dessorção de N_2.

Figura 4. 10 Isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio das bentonitas precursora e dos híbridos



Fonte: Elaboração própria

Observa-se que todas as amostras possuem um perfil de isoterma do tipo II, que caracteriza um processo de adsorção que ocorre em valores de pressão relativamente baixos, ocorrendo em multicamadas.

Observa-se também que as isotermas possuem um *loop* de histerese do tipo H3 que indica sólidos com poros bem estreitos ou formados pelo arranjo de placas, sendo que a morfologia do poro não é bem definida, como reportado na literatura [209, 210, 211].

A IUPAC estabelece que os poros em uma estrutura sólida com diâmetro menor do que 2 nm, entre 2 nm e 50 nm, e superior a 50 nm são chamados de microporos, mesoporos e macroporos, respectivamente [210, 212].

As informações, relacionadas aos dados de diâmetro de poro obtidos pelo método de Barret-Joyner-Halanda (BJH) (Tabela 4.11) possibilitam afirmar que tanto a bentonita precursora (BF) utilizada quanto os híbridos formados são mesoporosos. Esse resultado concorda com os dados da literatura e está de acordo com as histereses observadas nas curvas de adsorção/dessorção, que também indicam a formação de material mesoporo [213, 214].

Tabela 4. 11 Propriedades texturais obtidas a partir de medições de adsorção de N_2

Amostra	α_s (m^2g^{-1})	V_p (cm^3g^{-1})	a_p (m^2g^{-1})	d_p(nm)
Bentonita - BF	99	0,1016	60,2	3,75
M05_B10_Z08	66	0,0859	46,9	3,75
M15 B10 Z08	72	0,0841	48,7	3,75
M05_B10_Z11	56	0,0854	45,0	3,75
M15 B10 Z11	77	0,1017	53,3	3,75
M05_B20_Z08	71	0,0945	50,6	3,75
M15_B20_Z08	67	0,0862	45,6	3,75
M05_B20_Z11	54	0,0961	47,4	3,75
M15_B20_Z11	55	0,0778	41,2	4,25

Fonte: Elaboração própria

Avaliando os dados da área superficial (α_s) obtidos a partir da análise de BET e os dados de volume (V_p) e a área de poro (a_p), obtidos pelo método BJH (Tabela 4.11), foi possível perceber que para todas as condições de síntese utilizadas, ocorreu uma diminuição desses valores após a síntese dos híbridos, com exceção apenas para o híbrido M15B10Z11

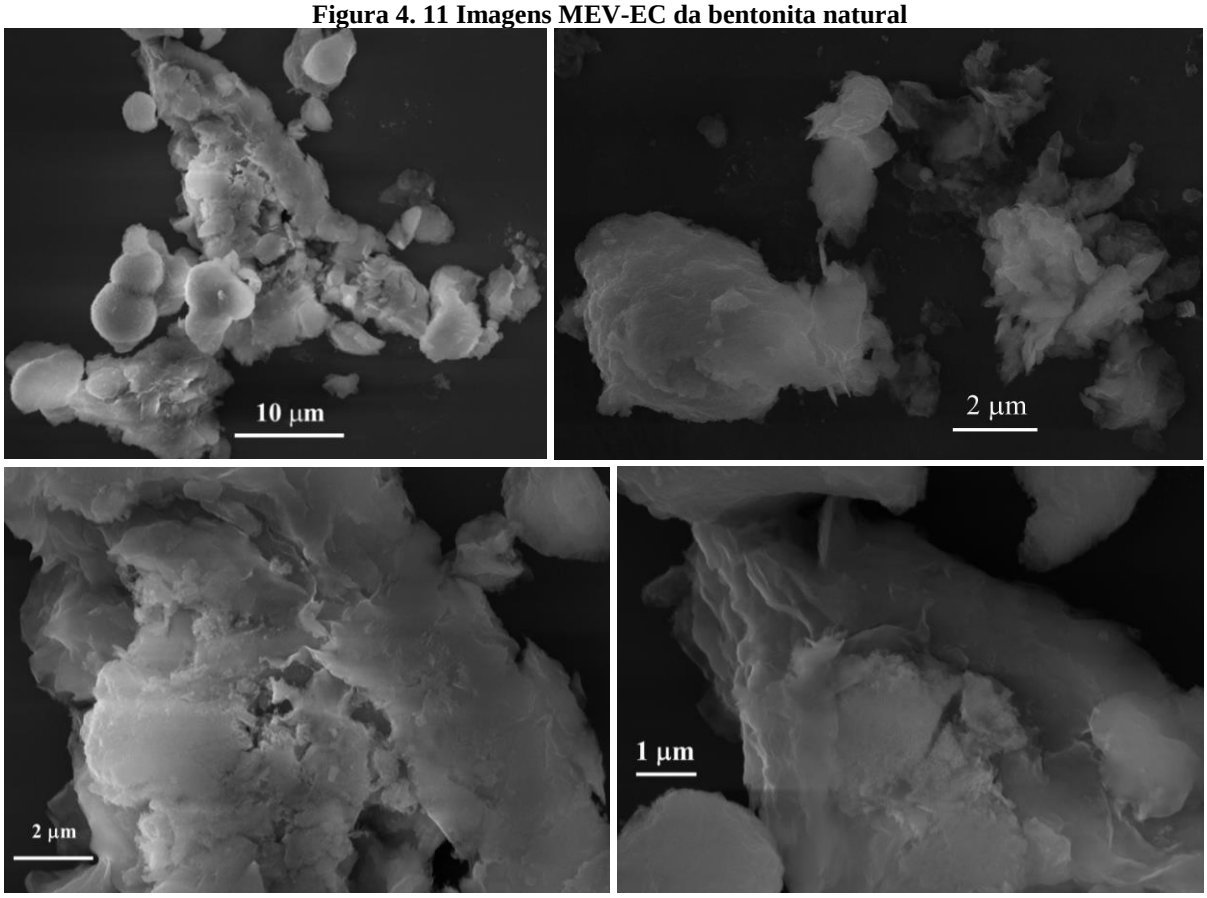
[209] KORRIR, A.; et. al. **Catal.,** 5, 653-670, 2015.
[210] AL-OTHMAN. Z. A. **Mater.**, 5, 2874-2902, 2012.
[211] SING, K. S. W. **Pure & Appl. Chem.**, 54, 11, 22OI—22l8, 1982.
[212] MICHOT, L. J. and VILLIÉRAS, F. **Handbook of Clay Science**. Vol. 5B, Elsevier Ltd., 2013.
[213] H-ASHTIANI, M**. Part. Part. Syst. Charact.** 28, 71–76, 2011.
[214] NOYAN, H.; ONAL, M. and SARIKAYA, Y. **Clays and Clay Miner.**, 54, 3, 375-381, 2006.

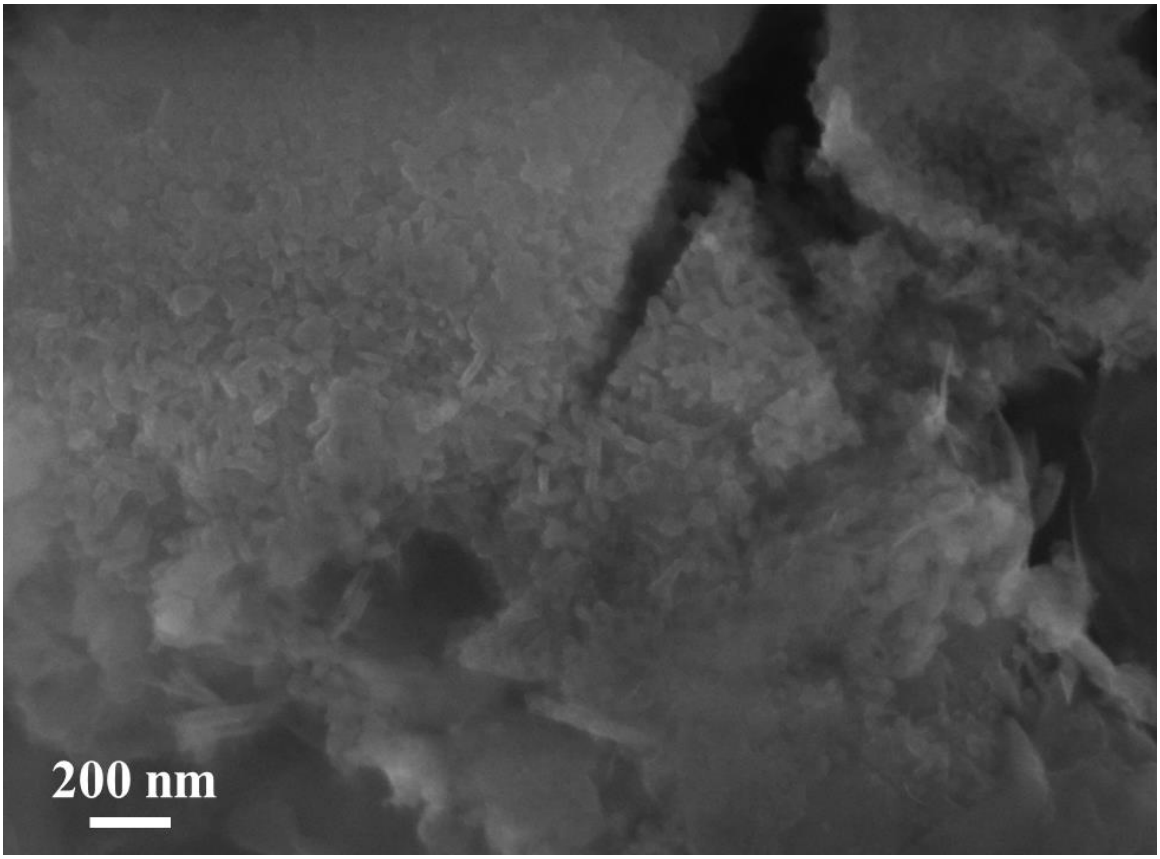
que não apresentou redução do volume de poro. Esse comportamento pode indicar que o ZnO foi depositado nos poros e/ou na superfície das partículas argilosas. É importante destacar também que a amostra M15_B20_Z11 foi a única a apresentar uma variação significativa no diâmetro de poro, e também foi a amostra que apresentou menor volume e área de poro dentre todos os híbridos. Essas características podem estar relacionadas ao comportamento randômico de dissolução-recristalização do ZnO durante a síntese hidrotermal.

4.2.2.6 Microscopia eletrônica de varredura com fonte de emissão eletrostática (MEV-EC)

A análise das micrografias da bentonita natural (Figura 4.11) indicaram que o material é heterogêneo com região de empilhamento de folhas e com algumas regiões com aparência rugosa. Esse comportamento vem do fato de se ter usado uma bentonita natural, sem tratamento de purificação.

Figura 4. 11 Imagens MEV-EC da bentonita natural



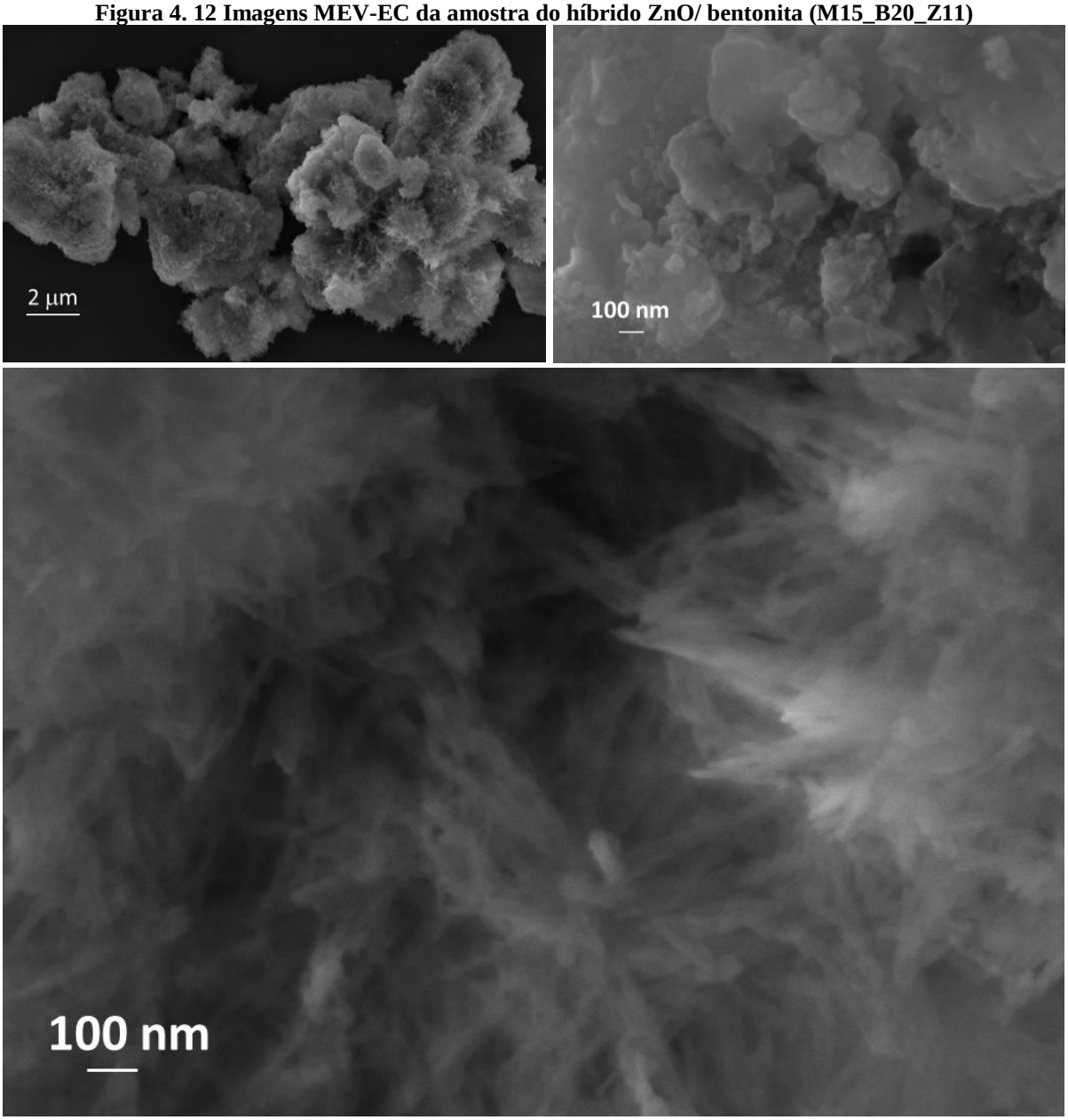


Fonte: Elaboração própria

Os MEVs após hidrotermalização (Figuras: 4.12 - 4.17) possibilitaram observar que as condições de tempo e pH da síntese provocaram alterações significativa das características estruturais da bentonita, apresentando aparência bastante heterogênea como: regiões porosas, rugosas e colorações mais clara e algumas regiões com características de folhas empilhadas ou de aglomerados de folhas com alguns pequenos cristais entre essas folhas.

Os híbridos sintetizados em tempos, pHs e concentrações maiores (Figura 4.12), apresentaram formação de cristais agulhados de ZnO sobre a superfície da bentonita (amostra M15_B20_Z11). Essa morfologia do óxido de zinco é favorecida por processos de dissolução e recristalização. Barreto e seus colaboradores [122] também obteveram partículas com morfologias semelhantes utilizando o método hidrotermal de micro-ondas e as descreveram como partículas complexas tridimensionais com uma morfologia semelhante a dente de leão, que é obtida quando é utilizado o NH_4OH como precursor de íons OH^- na síntese do ZnO. Já Cho e sua equipe [123] que também obteveram partículas de ZnO semelhantes utilizando o método hidrotermal de micro-ondas e amônia em água como precursor de OH^-, descrevem o favorecimento de formação de estrutura de ZnO com uma morfologia semelhante a uma estrela (Figura 2.9, pág. 46).

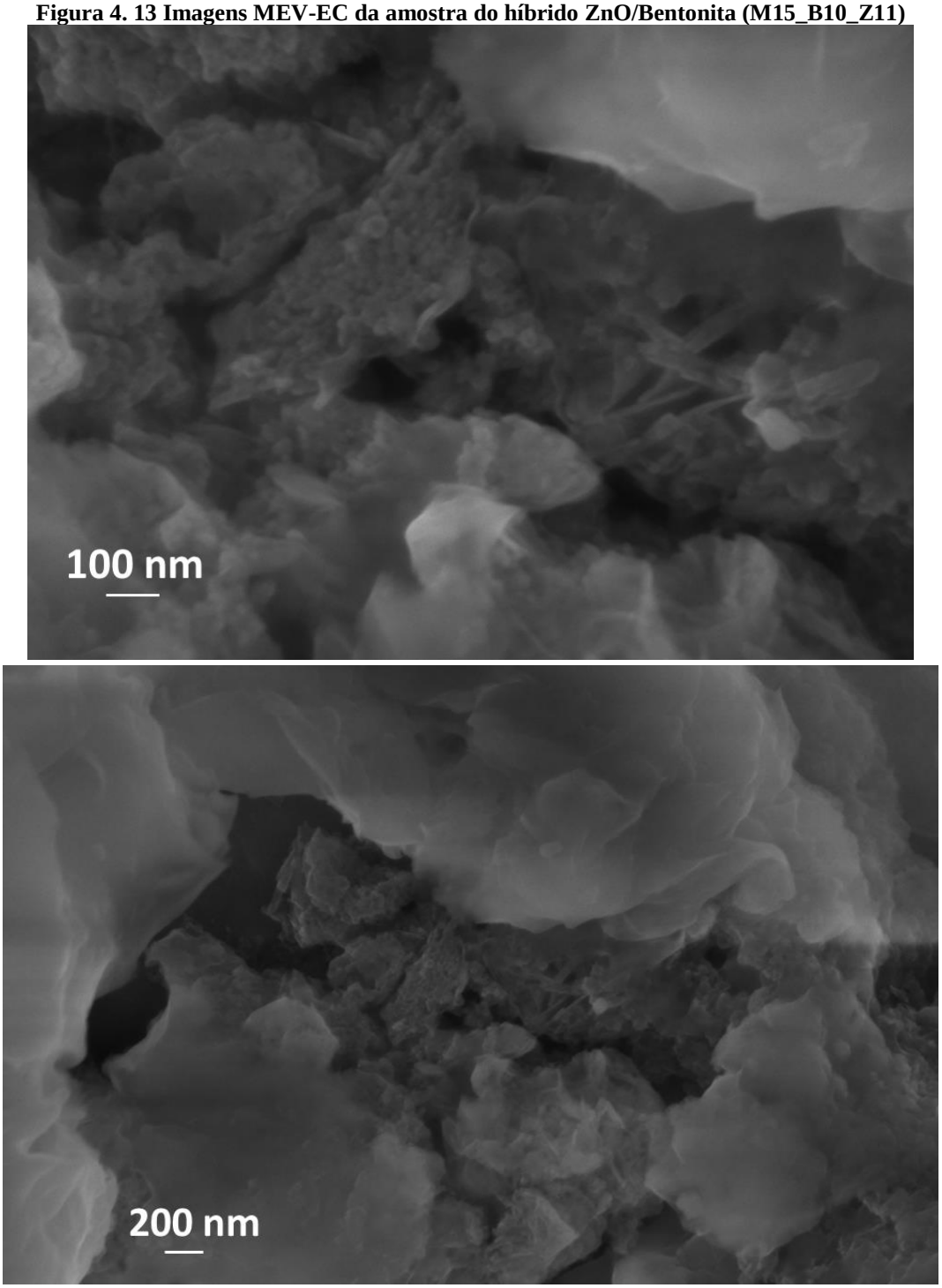
Figura 4. 12 Imagens MEV-EC da amostra do híbrido ZnO/ bentonita (M15_B20_Z11)



Fonte: Elaboração própria

Quando é reduzida a concentração, mantendo o fator pH e o tempo maiores (amostra M15_B10_Z11), Figura 4.13, a formação de uma grande quantidade de nanopartículas de ZnO e em algumas regiões foi observada com aparência de aglomerados de ZnO depositados entre placas lamelares das partículas argilosas. Embora essa amostra tenha apresentado dentre todos os híbridos, as melhores propriedades texturais, as análises de FRX e DRX indicam que a quantidade de ZnO depositado foi baixa e com pouca cristalinidade.

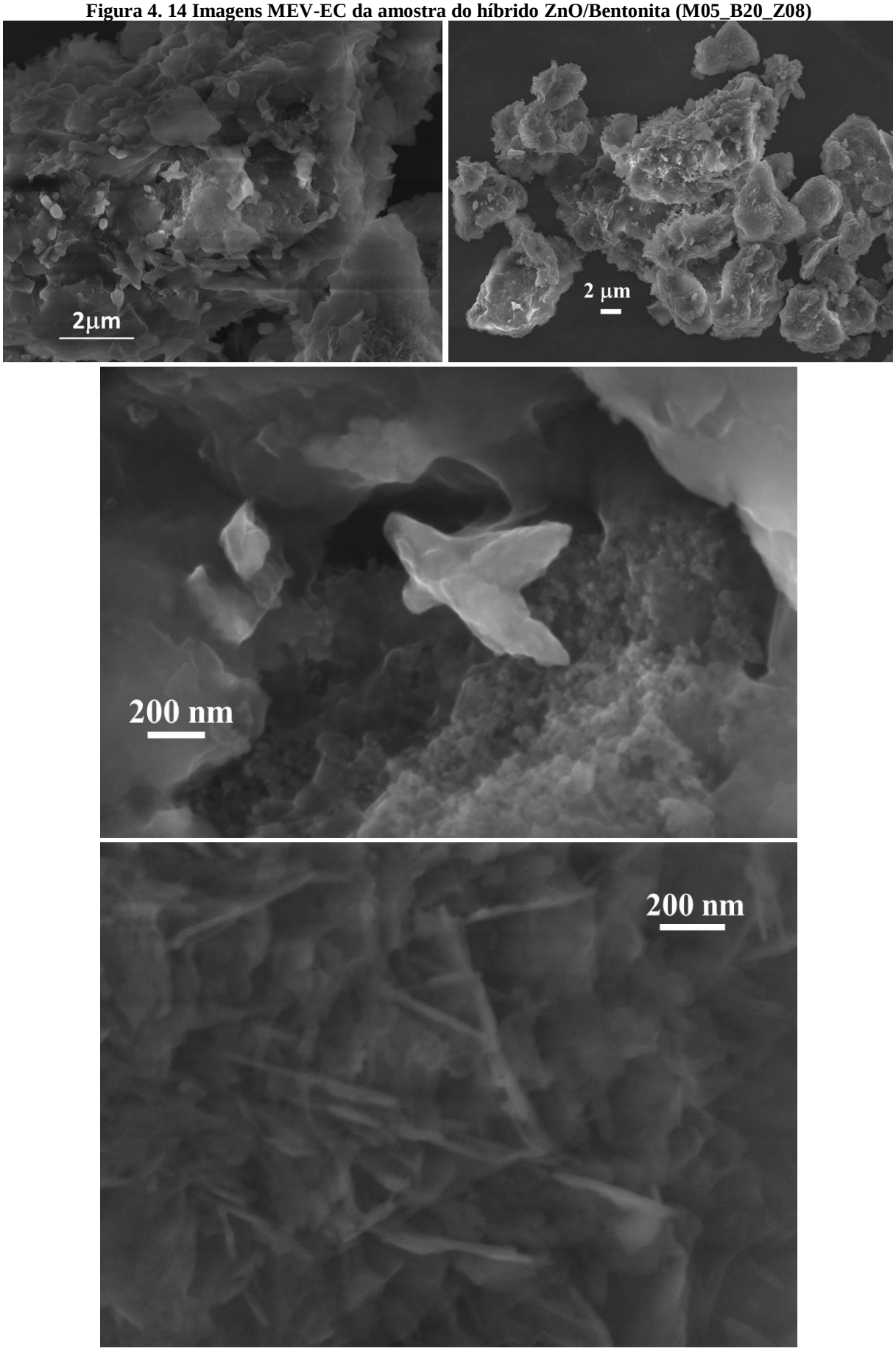
Figura 4. 13 Imagens MEV-EC da amostra do híbrido ZnO/Bentonita (M15_B10_Z11)



Fonte: Elaboração própria

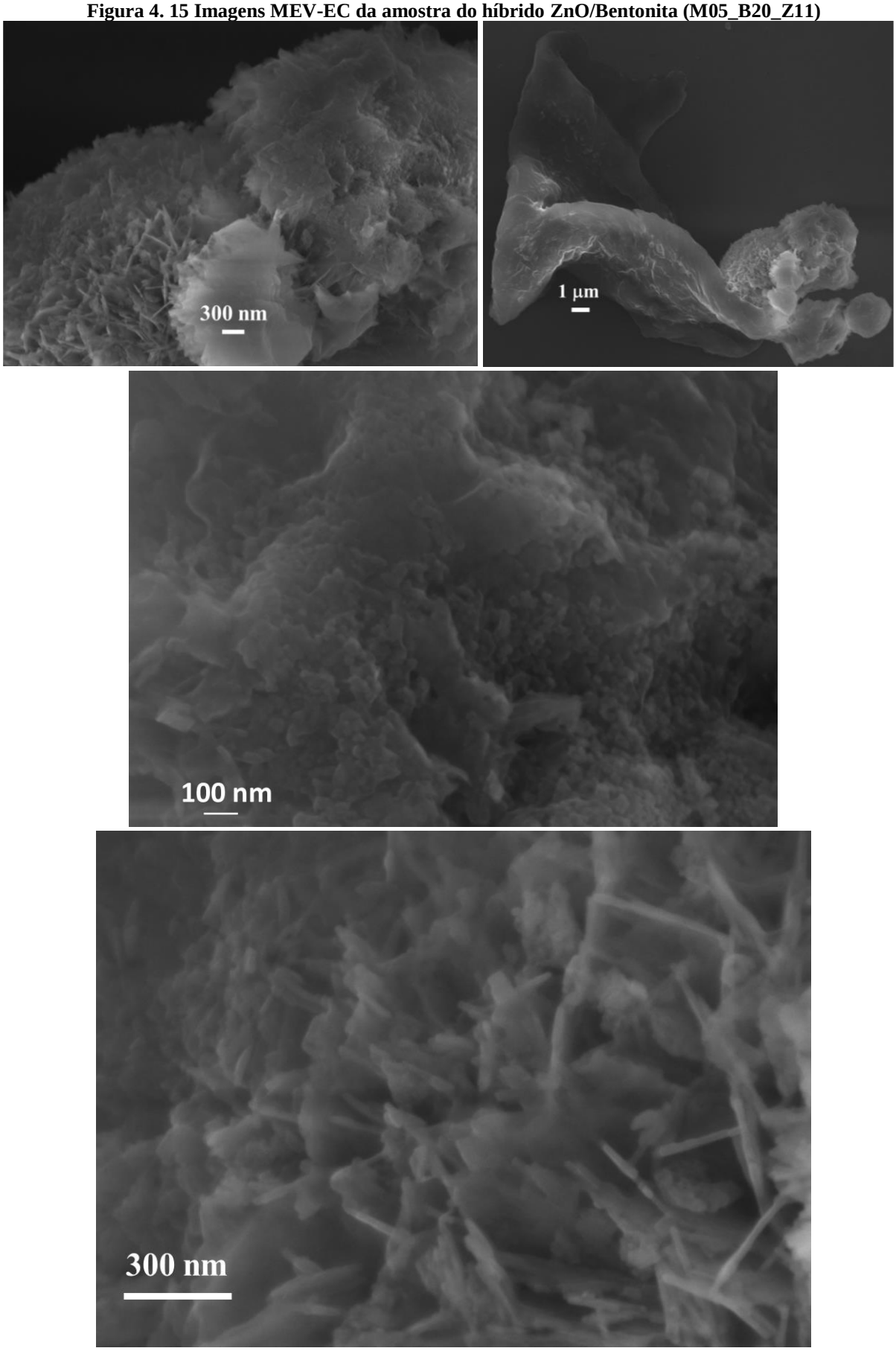
É importante destacar que foi observado em todas as amostras a formação de nanopartículas de ZnO sobre as partículas de bentonita. Esse comportamento reforça as observações realizadas a partir das propriedades texturais por BET em que as áreas superficiais diminuíram após a síntese dos híbridos devido à deposição de ZnO na região interlamelar e/ou na superfície das partículas argilosas.

Figura 4. 14 Imagens MEV-EC da amostra do híbrido ZnO/Bentonita (M05_B20_Z08)



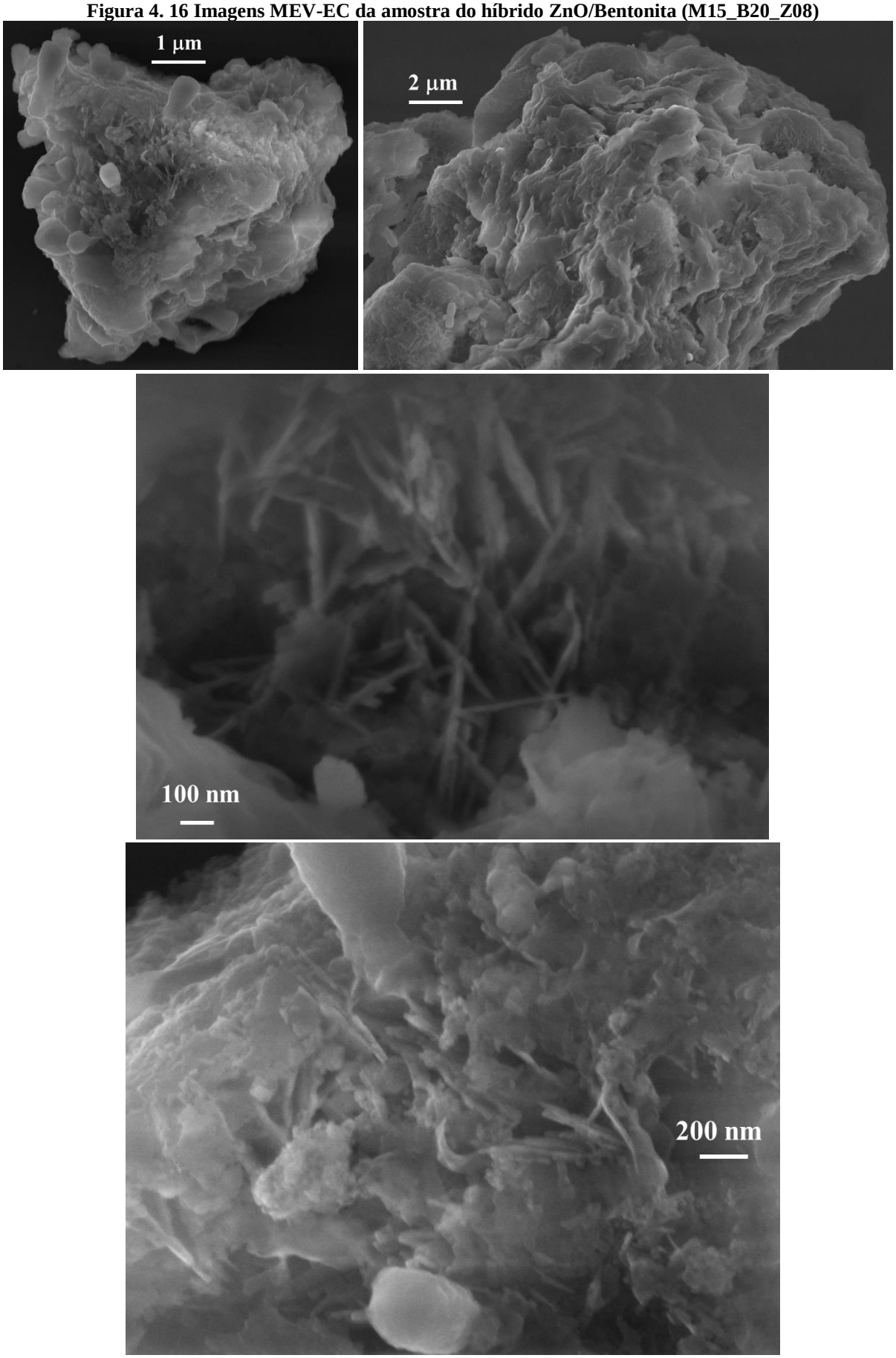
Fonte: Elaboração própria

Figura 4. 15 Imagens MEV-EC da amostra do híbrido ZnO/Bentonita (M05_B20_Z11)



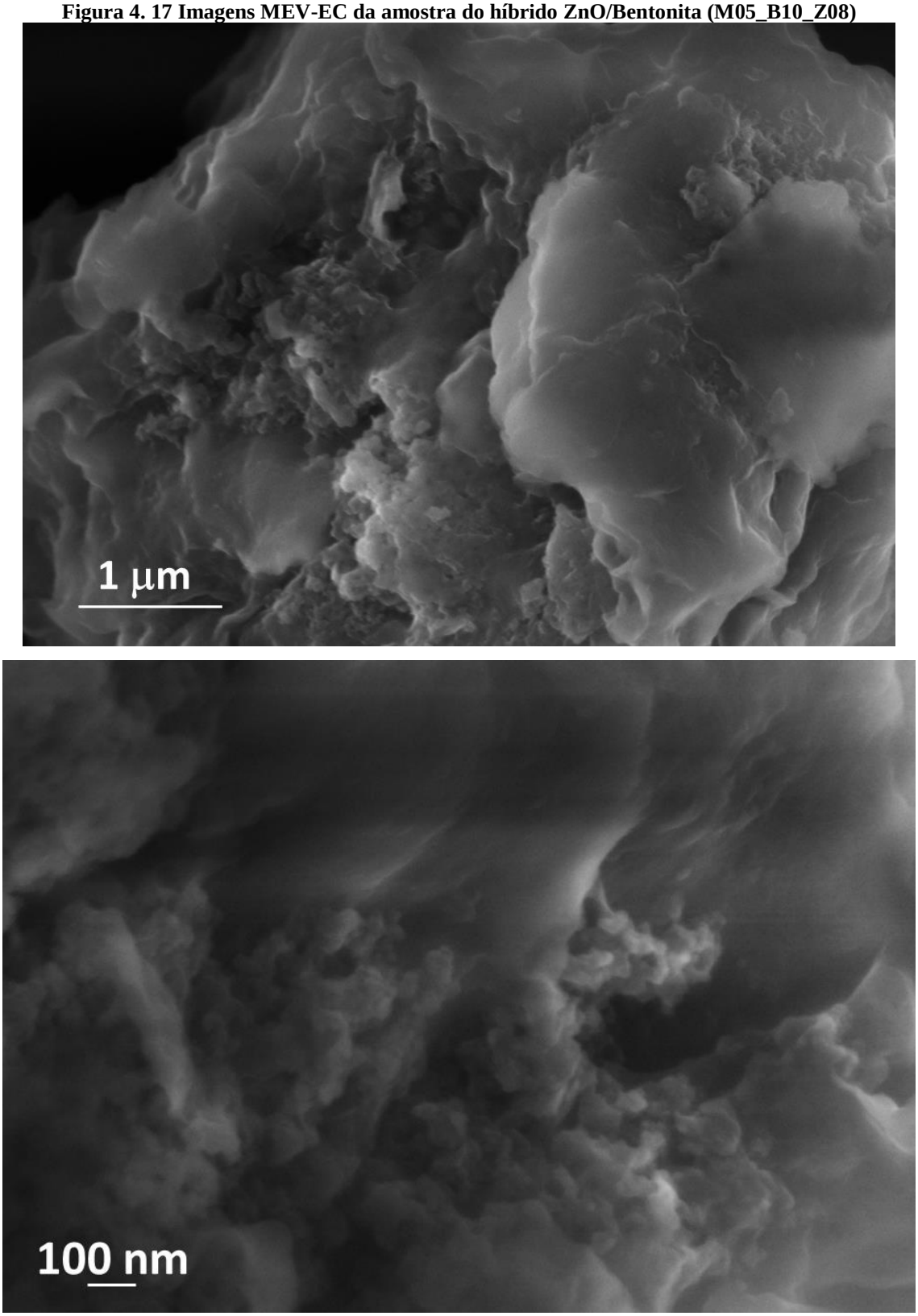
Fonte: Elaboração própria

Figura 4. 16 Imagens MEV-EC da amostra do híbrido ZnO/Bentonita (M15_B20_Z08)



Fonte: Elaboração própria

Figura 4. 17 Imagens MEV-EC da amostra do híbrido ZnO/Bentonita (M05_B10_Z08)



Fonte: Elaboração própria

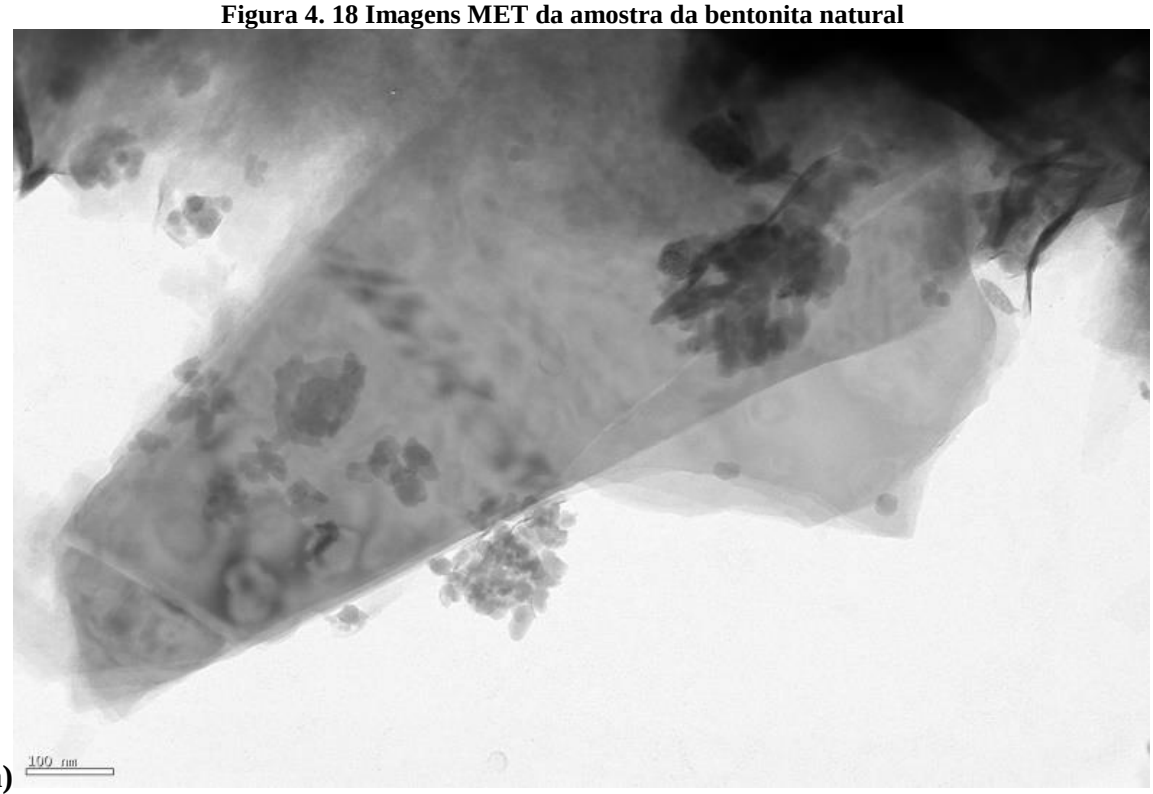
Relacionando os dados das micrografias com os de DRX, FRX e BET, foi possível escolher as condições de síntese que indicaram uma melhor interferência na formação dos híbridos ZnO/Bentonita foram pH 8,0, 20% de ZnO e tempo de 5 min de reação.

4.2.2.7 Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

Foram selecionadas três amostras para realizar o MET e avaliar as características morfológicas. As três amostras selecionadas foram: a bentonita natural e os híbridos ZnO/Bentonita (M05B20Z08 e M05B20Z11).

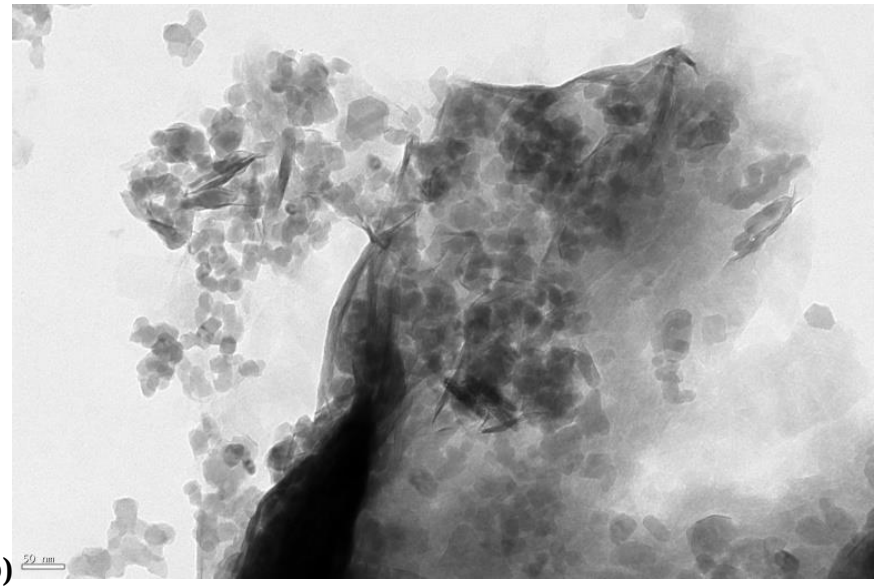
As imagens de MET da amostra da bentonita natural (Figura 4.18) apresentaram características morfológicas bastante heterogêneas com partículas maiores que possibilitam observar regiões lamelares típicas empilhamento de folhas, similar ao observado por Khaorapapong e colaboradores [215]. Também foi possível observar partículas nanométricas argilosas segregadas das partículas maiores formando aglomerados ou mesmo sobrepostas nas partículas maiores, o que pode explicar a aparência rugosa observada na imagem MEV-EC na Figura 4.11 (pág. 115). Também é possível observar partículas com formato próximo de hexagonal, característico de argilas.

Figura 4. 18 Imagens MET da amostra da bentonita natural

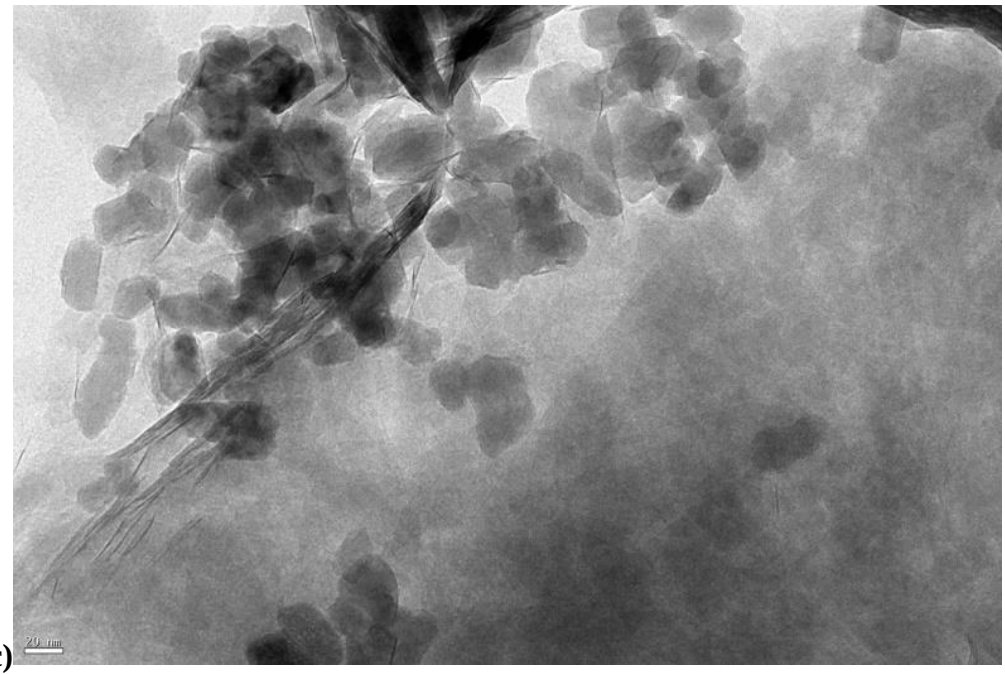


(a)

[215] KHAORAPAPONG, N.; KHUMCHOO, N.; OGAWA, M. **Applied Clay Science,** 104, 238–244, 2015.



(b)

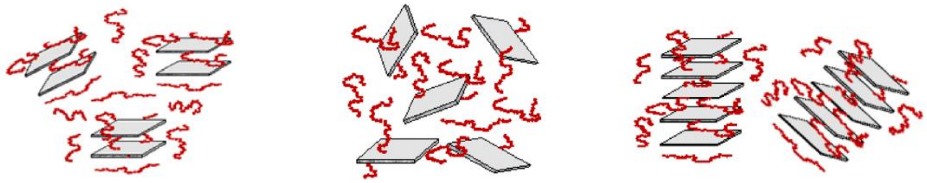


(c)

Estudos sobre nanocompósitos polímero-argilominerais têm sido bem reportados na literatura [216]. Dependendo da distribuição/dispersão relativa das partículas de argilominerais, três tipos diferentes de estruturas de nanocompósitos são descritos (Figura 4.19): planos intercalados, quando cadeias poliméricas são intercaladas (alternadas) nas camadas de silicato resultando em uma morfologia multicamadas bem ordenada; nanopartículas floculadas, em que as camadas de silicato empilhadas são em algum momento floculadas em planos esfoliados, e nanopartículas esfoliadas, quando as camadas de silicatos são completamente dispersas homogeneamente na matriz do polímero [216, 217].

[216] AZHAR, F. F.; OLAD, A.; MIRMOHSENI, A. **Polym. Bull**, 71, 1591–1610, 2014.
[217] BERGAYA, F.; et. al. **Handbook of Clay Science**. Vol. 5A, Elsevier Ltd., 2013.

Figura 4. 19 Diferentes estruturas de nanocompósitos polímeros-argila



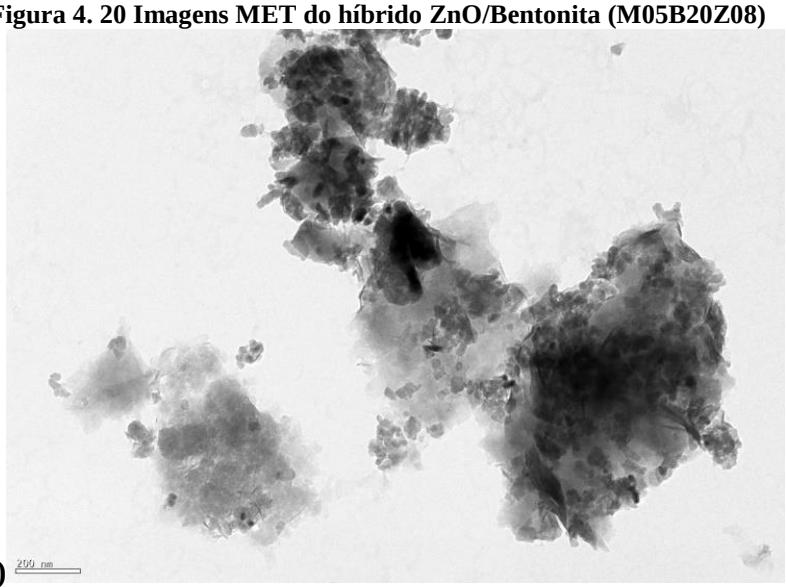
Intercalada-floculada **(b) Esfoliada** **(c) Intercalada**

Fonte: Azhar [216]

Para avaliar a morfologia e confirmar a formação dos híbridos ZnO/Bentonita, essas informações foram unidas às características morfológicas das nanopartículas sintéticas de montmorilonita obtidas por Hosseinpour, et. al. [218] e também das nanopartículas de ZnO obtidas por Chang, et. al. [219], Hjiri e Leonardi [220] e Zhang, et. al. [221], lembrando apenas que é possível obter uma imensa variedade de morfologias de nanopartículas de ZnO utilizando o método hidrotermal assistido por micro-ondas [123, 124].

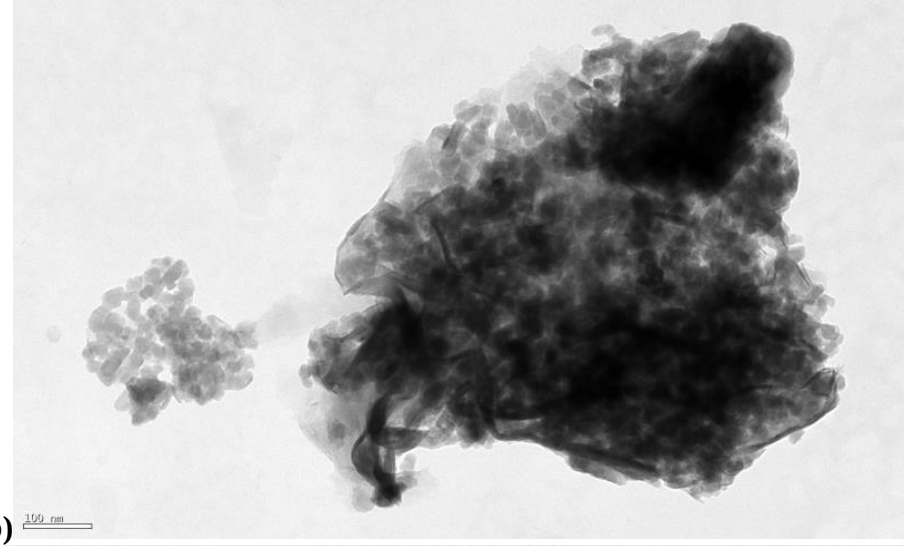
A análise das micrografias dos híbridos M05B20Z08 e M05B20Z11 (Figura 4.20 e 4.21) indicou que a heterogeneidade da bentonita quando natural é mantida, porém a hidrotermalização provocou um aumento significativo das características heterogêneas da bentonita, apresentando dois tipos diferentes de distribuição/dispersão das partículas de ZnO e bentonita: a intercalação e a floculação.

Figura 4. 20 Imagens MET do híbrido ZnO/Bentonita (M05B20Z08)

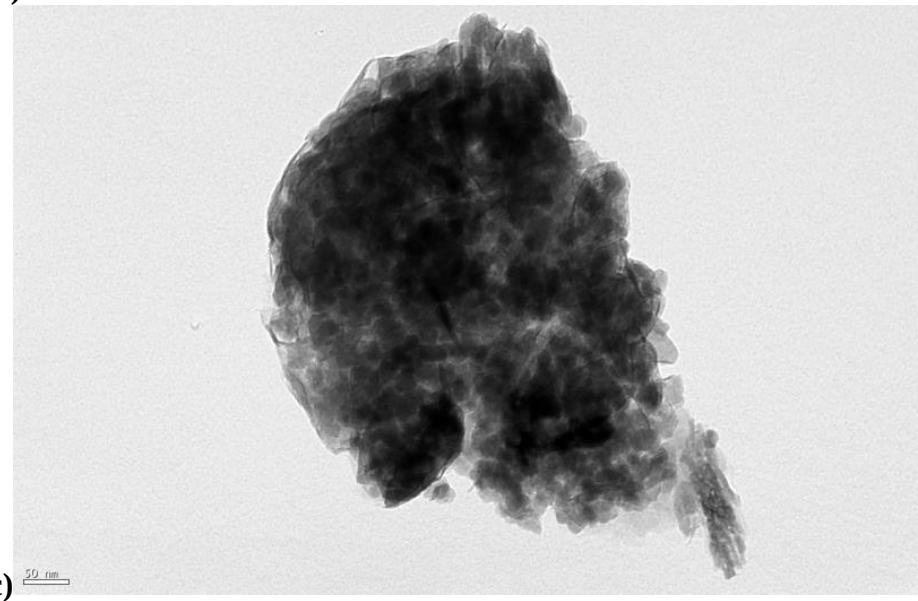


(a)

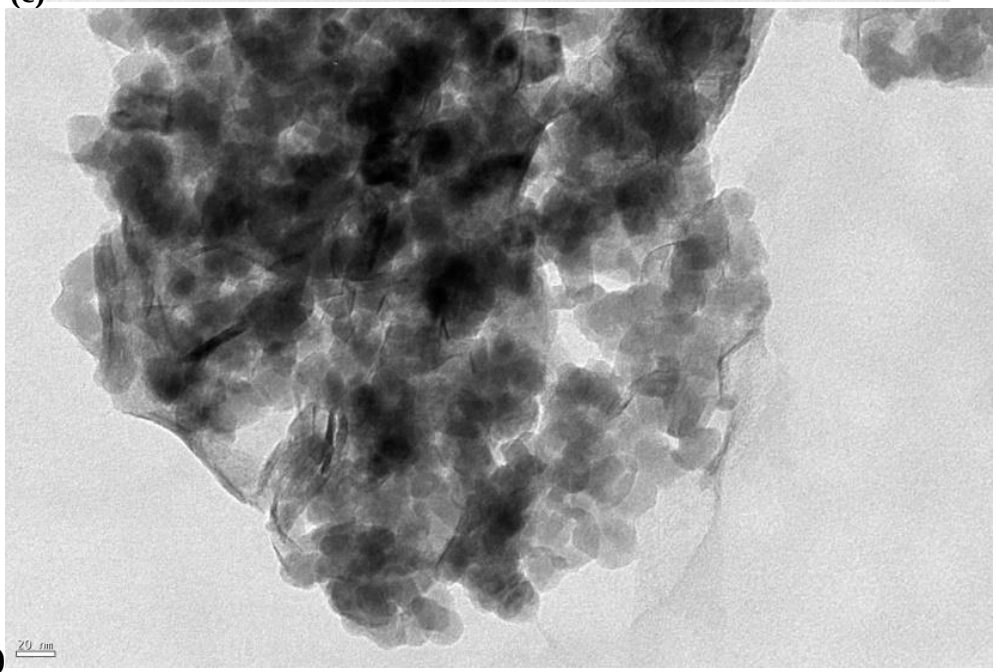
[218] HOSSEINPOUR, M.; et. al. **J. of Supercrit. Fluids**, 95, 236–242, 2014.
[219] CHANG, J.; et. al. **Sensors,** 13, 8445-8460, 2013.
[220] HJIRI, M.; E-MIR, L. and LEONARDI, S. G. **Chemosensors**, 2, 121-130, 2014.
[221] ZHANG, X. Q.; et. al. **Biomed Environ Sci,** 24(6), 661-669, 2011.



(b)



(c)

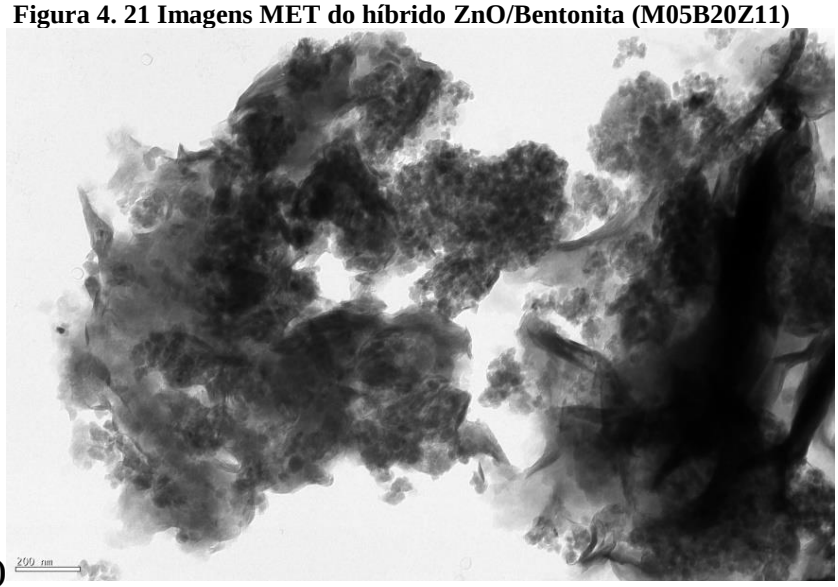


(d)

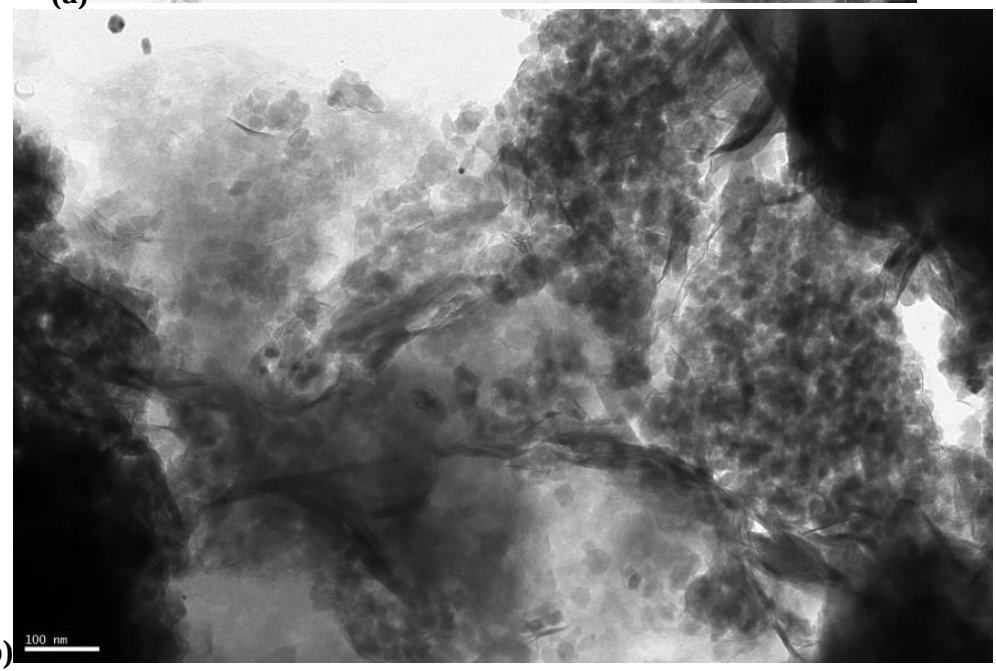
Foi possível observar regiões de empilhamento de folhas maiores da bentonita (Figura 4.20a e 4.21b, c, e), porém, com algumas regiões com aparência de intercalação de nanopartículas de ZnO entre ou paralela às lamelas ou mesmo deposição na superfície das partículas maiores da bentonita.

Uma atenção deve ser dada às imagens de MET que apresentam características de floculação nas Figuras 4.20 b, c, d e Figura 4.21 a, b, d, pois as mesmas apresentaram também características de híbridos formados pela aglomeração de nanopartículas de ZnO e bentonita, similares ao observado por Kianfar, et. al. [222], que em seu estudo sintetizou complexos de cobre (III) com bases de Schiff imobilizados sobre Montmorilonita K10.

Figura 4. 21 Imagens MET do híbrido ZnO/Bentonita (M05B20Z11)

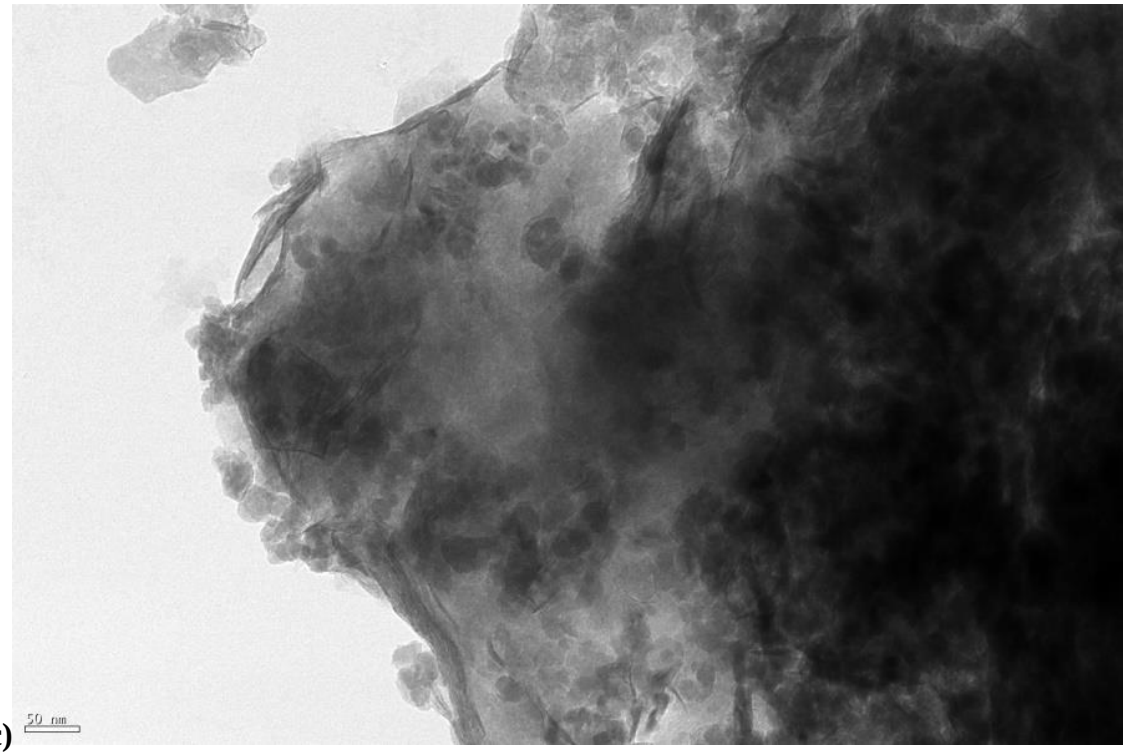


(a)

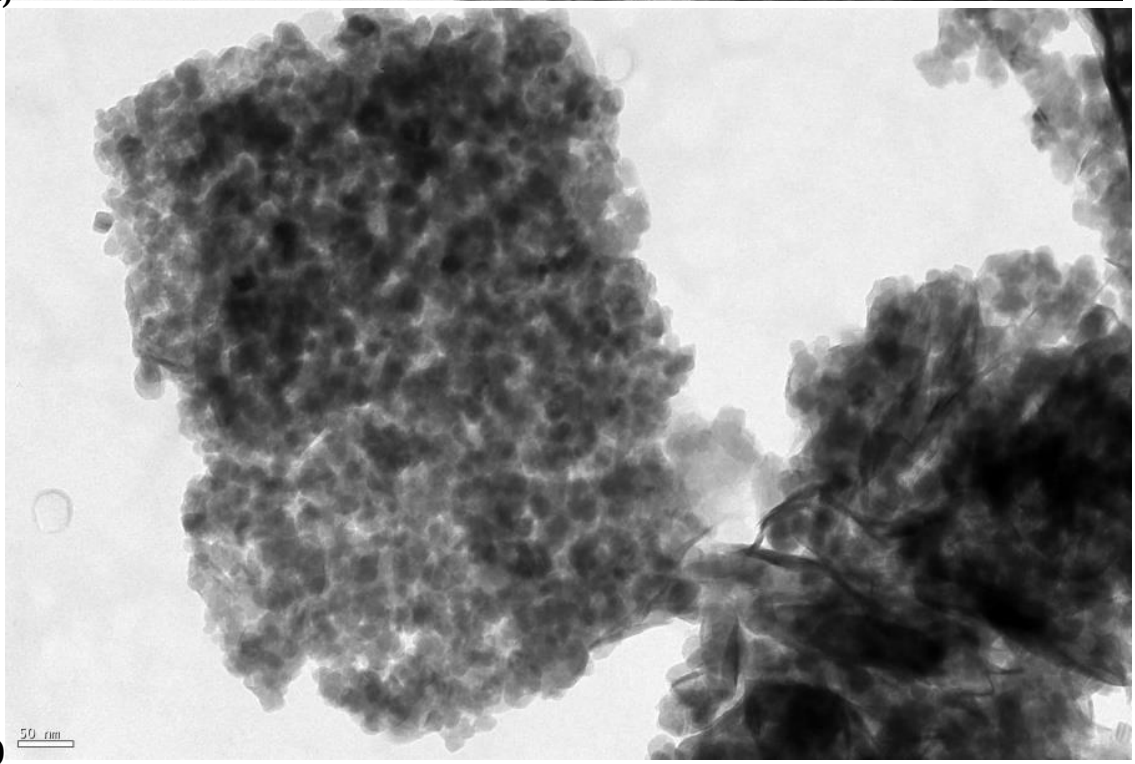


(b)

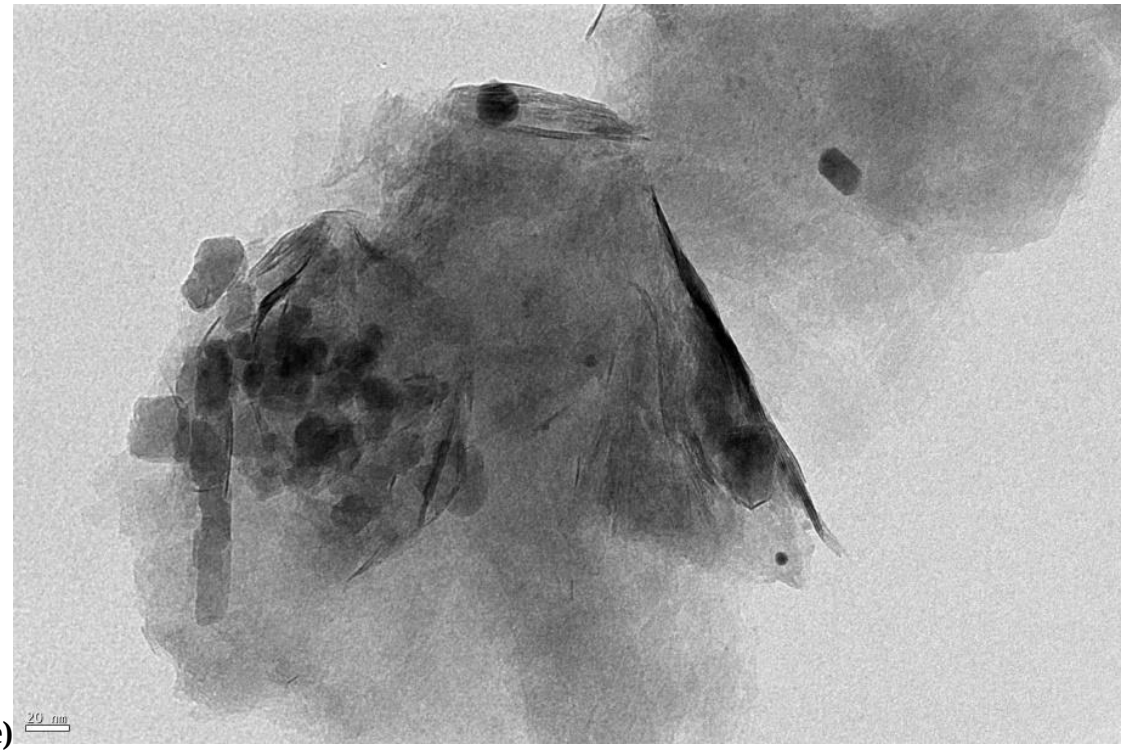
[222] KIANFAR, A. H.; et. al. **Spectrochim. Acta, Part A,** 136, 1582–1592, 2015.



(c)



(d)

(e) 

As imagens MET dos híbridos ZnO/Bentonita estão de acordo com as características observadas nas micrografias MEV-EC obtidas e mostradas nas Figuras: 4.14 e 4.15 (págs 119, 120). Embora tenha ficado bastante evidente que o efeito pH 8,0 é o de maior influencia na formação dos híbrido ZnO/Bentonita, as imagens MET indicaram que o pH 11,0 também contribui positivamente para a síntese de híbridos, no entanto com menor concentração de ZnO em sua composição.

4.3 CONSIDERAÇÕES

O método hidrotermal assistido por micro-ondas favoreceu à formação dos híbridos ZnO/Bentonita, mantendo as estruturas dos argilominerais, porém alterando a região interlamelar.

Não foi necessário realizar tratamento prévio na bentonita para utilizá-la na síntese dos híbridos, sendo aplicada na forma natural para todas as condições de sínteses utilizadas e, mesmo sem tratatamento, favoreceu a formação de híbridos ZnO/Bentonita.

Os resultados obtidos pelas diferentes técnicas de caracterização e o estudo estatístico aplicado aos dados de FRX permitiram identificar que o fator determinante na obtenção de ZnO em maior proporção nos híbridos foi o pH.

Os dois pHs utilizados na síntese dos híbridos contribuíram positivamente para interação bentonita/ZnO, com destaque para o efeito pH 8,0 que proporcionou maior influencia na cristalinidade do ZnO na formação dos híbridos ZnO/Bentonita, enquanto que pH 11,0 proporcionou formação de ZnO na composição em menor concentração.

As condições de síntese que contribuíram para a melhor interação bentonita/ZnO favorecendo à formação dos híbridos foram: pH 8,0; concentração de 20% e tempo de reação de 5 min.

CAPÍTULO V – AVALIAÇÃO DO USO DE HÍBRIDOS DE ZnO/BENTONITA NA CATÁLISE HETEROGÊNEA PARA A PRODUÇÃO DE BIODIESEL

5 INTRODUÇÃO

Devido à variedade de aplicações e baixo custo, os argilominerais têm se destacado como materiais promissores para a catálise heterogênea, pois além da facilidade de manuseio possuem propriedades que lhes permitem ser utilizados como suportes catalíticos [60, 69]. O óxido de zinco também tem apresentado resultados bastante interessantes na catálise, sendo descrito como um excelente catalisador para a síntese de biodiesel e atingindo 96% de rendimento [4]. Além disso, possui baixo custo e está disponível comercialmente em todo o mundo e não oferece riscos ao meio ambiente [35]. Nessa etapa do trabalho, os híbridos ZnO/bentonita, previamente sintetizados, foram aplicados na obtenção de biodiesel, utilizando a rota etílica. Com isso, buscou-se alcançar os seguintes objetivos específicos:

- ✓ Realizar o planejamento fatorial para avaliar o efeito de diferentes tipos híbridos ZnO/bentonita, e temperatura na reação de transesterificação para a produção de biodiesel;
- ✓ Realizar testes catalíticos dos híbridos ZnO/bentonita para avaliar o comportamento na reação de transesterificação usando sistema pressurizado com o reator Parr;
- ✓ Determinar qual o híbrido possui melhor atividade catalítica e as condições ótimas para a obtenção do biodiesel, usando a viscosidade e ressonância magnética nuclear (RMN ^{1}H e ^{13}C) como técnicas de caracterização;

5.1 METODOLOGIA

Após a síntese dos híbridos através do método hidrotermal assistido por micro-ondas e suas caracterizações (Capítulo IV), dois híbridos (M05_B20_Z08 e o M05_B20_Z11) foram selecionados para avaliar a efetividade na reação de transesterificação.

Com o intuito de observar o efeito das micro-ondas e dos pHs utilizados na síntese dos híbridos sobre a atividade catalítica desses híbridos, foram sintetizados ZnO puro e realizados tratamentos na bentonita precursora (BF), utilizando as mesmas condições de síntese aplicadas na produção dos híbridos M05_B20_Z08 e o M05_B20_Z11, formando assim, dois grupos de catalisadores classificados como brancos - fase ativa e brancos – fase suporte. Em seguida, esses catalisadores brancos foram também caracterizados e testados na reação de transesterificação para avaliar a viabilidade da síntese dos híbridos para aplicação como catalisadores na produção de biodiesel, assim como a efetividade desses híbridos na reação de transesterificação.

5.1.1 Síntese dos catalisadores brancos.

5.1.1.1 Catalisadores brancos - fase ativa (ZnO)

Para as sínteses dos catalisadores brancos - fase ativa, foram preparadas inicialmente soluções com o precursor de ZnO ($Zn_2(CH_3COO)_2.H_2O$) na concentração de 0,04 mol/L, a mesma concentração utilizada para obter os 20% de ZnO da formação dos híbridos. Estas soluções foram então basificadas com NH_4OH, controlando o pH para 8,0 (Zn08) e pH 11,0 (Zn11), obtendo assim suspensões. Em seguida essas suspensões foram transferidas para o copo de teflon e acoplado à célula reacional sendo devidamente fechado e levado à hidrotermalização no reator de micro-ondas em temperatura de 100 ºC e mantendo essa temperatura durante 5 min de reação.

Após o término da reação, o material formado (Zn08 e Zn11) foi lavado com água destilada a temperatura ambiente por várias vezes, até completa neutralização (pH=7) e em seguida, seco em estufa convencional a 80 ºC por aproximadamente 12 h. Todo o material foi desagregado em almofariz e então submetido a caracterizações.

5.1.1.2 Catalisadores brancos - fase suporte (Bentonita natural)

Para as sínteses dos catalisadores brancos - fase suporte, foram realizados três tratamentos na bentonita natural (BF), o tratamento (BH2) em água destilada sem alterar o pH e os tratamentos (BN08 e BN11) em água destilada com o mesmo pH das sínteses anteriores, pH 8,0 e 11,0 respectivamente. Para esses três tratamentos, foram preparados suspensões com a bentonita natural em água destilada utilizando a mesma massa (1,6 g) de bentonita referente aos 80% utilizados para a formação dos híbridos. Esta suspensão foi deixada em agitação também por 20 min, para seguir as mesmas condições utilizadas na síntese dos híbridos.

Em seguida essas suspensões foram transferidas para o copo de teflon e acoplado à célula reacional sendo devidamente fechado e levado à hidrotermalização no reator de micro-ondas em temperatura de 100 ºC utilizando razão de aquecimento de 10 ºC/min e mantendo essa temperatura durante 5 min de reação.

Após o término da reação, os materiais formados BH2, BN08 e BN11, foram secos em estufa convencional a 80 ºC por aproximadamente 12 h. Em seguida, foram desagregados em almofariz e passado na peneira 200 mesh e então juntamente com a bentonita natural (BF) foram submetidos a caracterizações por difração de raios-X (DRX), análise de composição por fluorescência de raios-X (FRX), espectroscopia de infravermelho (IV) e análises da superfície usando a equação BET aplicada aos dados de adsorção de N_2. Os equipamentos e técnicas de caracterização utilizadas estão descritos nos capítulo III – seção 3.1.3 (pág. 64) e capítulo IV – seção 4.1.2 (pág. 94).

5.1.2 Síntese do Biodiesel

5.1.2.1 Otimização do processo catalítico - Planejamento Experimental

Um planejamento fatorial foi realizado para selecionar o melhor catalisador e as melhores condições para a produção de biodiesel.

As condições: tempo de reação, proporção álcool/óleo e porcentagem de catalisador na reação foram fixadas em 4 h, 6/1 e 3%, respectivamente.

Os níveis e as variáveis escolhidas para a realização do planejamento são apresentados na Tabela 5.1.

Tabela 5. 1 Níveis e variáveis usados no planejamento fatorial 2^2

Variáveis	Níveis	
	Inferior (-)	Superior (+)
Catalisadores	M05_B20_Z08 - (CZ08)	M05_B20_Z11 - (CZ11)
Temperatura de reação (ºC)	130	200

Fonte: Elaboração própria

O planejamento fatorial proporcionou a obtenção de quatro amostras em diferentes condições experimentais. Para a construção da matriz de planejamento foi utilizado o software Statistica 8.0, que também foi utilizado para avaliar dos resultados. A matriz de planejamento é apresentada na Tabela 5.2.

Tabela 5. 2 Matriz do planejamento fatorial 2^2 para os testes catalíticos

Experimentos	Catalisador	Temperatura (ºC)
1	-1	-1
2	1	-1
3	-1	1
4	1	1

Fonte: Elaboração própria

Os níveis e variáveis do planejamento fatorial, e as condições fixas para os testes catalíticos foram escolhidas utilizando como referência o estudo da síntese dos óxidos de CuO, ZnO e CeO_2 suportados em bentonitas [48], que foi descrito no capítulo III, além de outros trabalhos sobre catálise heterogênea descritos na literatura que utilizaram óxidos de zinco, argilominerais e/ou sistema pressurizado para produção de biodiesel [14, 141, 149, 152, 156].

5.1.2.2 Materiais utilizados nos testes catalíticos

Para a reação de transesterificação nesse estudo, além dos catalisadores CZ08 e CZ11 testados na reação, foram utilizados, óleo de soja obtidos da empresa Campestre e álcool etílico absoluto 99,3% (Química Moderna – PA). Todas as sínteses foram realizadas usando sistema pressurizado, composto por um reator PARR modelo 4842 descrito no capítulo III – seção 3.1.4 (pág. 66).

5.1.2.3 Testes catalíticos

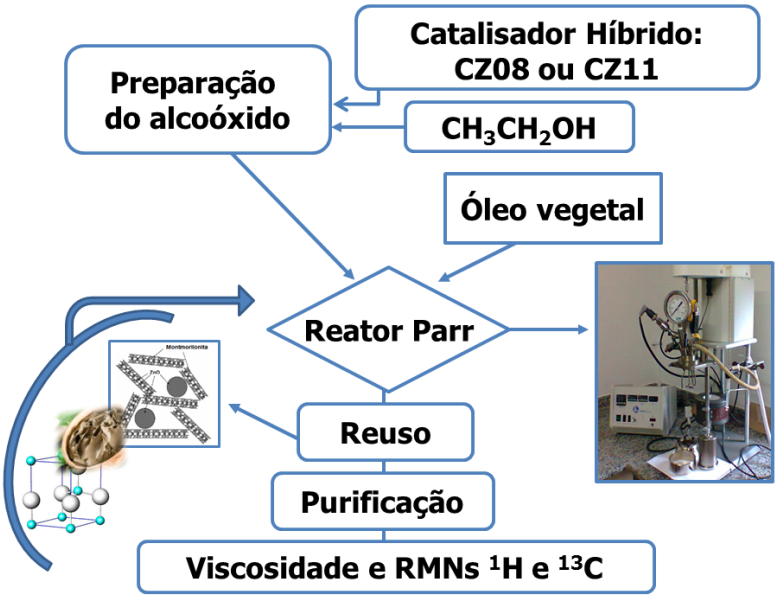
Para a realização dos experimentos de testes catalíticos foram utilizados 30 g de óleo de soja, 3% m/m do catalisador em relação à massa do óleo e razão molar etanol/óleo de 6/1. Os catalisadores, antes do teste catalítico foram aquecidos em estufa a 100 ºC durante 1,5 h para retirada de umidade. Em seguida, após resfriado, foi preparado o alcoóxido (etanol e catalisador) e deixado devidamente fechado em freezer por aproximadamente 12 h para ativação. Após este procedimento, a mistura reacional óleo de soja e alcoóxido foi preparada em béquer e adicionada ao reator PARR, dando início ao processo de obtenção de biodiesel. A reação ocorreu sob agitação constante com rotação de 600 rpm, uma pressão máxima atingida de até aproximadamente 30 bar, com tempo de reação e temperatura conforme descritos no planejamento experimental. É importante ressaltar que o tempo de reação foi contabilizado apenas após a temperatura da reação desejada ser estabilizada.

Ao final da reação, o reator foi aberto, a mistura foi centrifugada a 5000 rpm por 15 minutos, separando as fases (biodiesel, glicerina, catalisador e álcool remanescente). Em seguida, a mistura reacional (biodiesel) foi transferida para um balão de decantação e lavada com 20 mL de água destilada a 70 ºC e deixando em repouso por 1 h, forçando a separação e remoção de resíduos de catalisador, glicerina e álcool dispersos na solução. O procedimento de lavagem do catalisador foi repetido uma vez para garantir a eficiência da purificação da mistura reacional. Após a retirada da água, efetuou-se a filtração para a retirada de possíveis resíduos de catalisador ainda existentes e em seguida o produto reacional foi seco para a retirada da umidade ainda existente do processo de lavagem, utilizando para isso, um kitassato acoplado a uma bomba de vácuo e aquecido em banho-maria em uma chapa aquecedora com agitação magnética [174].

Após o primeiro teste catalítico realizado (R0), o catalisador foi recuperado e lavado, utilizando álcool etílico para retirada de vestígios da reação anterior. Em seguida o catalisador foi seco em estufa por aproximadamente 2 h a 100 ºC e resfriado. Para o reuso, foram utilizados os mesmos procedimentos de ativação do teste (R0) do catalisador - preparação do alcóoxido (etanol e catalisador) e deixado devidamente fechado em freezer por aproximadamente 12 h.

O fluxograma da síntese do biodiesel – teste catalítico é apresentado na Figura 5.1.

Figura 5. 1 Fluxograma da síntese do biodiesel



Fonte: Elaboração própria

Com o intuito de analisar a ocorrência ou não da desativação do catalisador, três testes catalíticos (R0, R1 e R2) foram realizados sucessivamente, sendo R1 e R2 testes de reuso, utilizando os mesmos procedimentos do primeiro teste catalítico (R0) até a obtenção do produto reacional final.

Foram realizados experimentos de testes catalíticos também para os catalisadores classificados como brancos: fase ativa (ZnO) e fase suporte (bentonita), que compõem os catalisadores híbridos: CZ08 e CZ11. Para estes testes foram mantidos os mesmos procedimentos e as mesmas condições de síntese dos testes dos híbridos: CZ08 e CZ11, com exceção apenas para os testes de reuso que não foram realizados para os catalisadores brancos e a temperatura de reação que foi utilizada 200 ºC, que foi escolhida baseada nos resultados da influência positiva na redução da viscosidade do produto dos testes catalíticos dos híbridos CZ08 e CZ11. Os testes foram realizados utilizando também 30 g de óleo de soja, tempo de reação de 4 h, razão molar álcool/óleo de 6:1 e 3% de catalisador.

5.1.2.4 Técnicas de caracterização do biodiesel

Os produtos dos testes catalíticos depois de purificados e secos foram avaliados por medida de viscosidade cinemática. Os casos que obtiveram um indicativo preliminar de redução da viscosidade do material teste, em relação ao óleo de partida, foram avaliados por análises de RMN H^1 e C^{13} para a identificação da presença de picos característicos de ésteres.

O material que apresentou maior porcentagem de redução de viscosidade e que apresentou picos característicos de ésteres nos resultados de RMN H^1 e C^{13} por fim, foi selecionado para a realização da análise de cromatografia gasosa para quantificar a porcentagem de conversão em ésteres.

Dos equipamentos citados para caracterizar o produto dos testes catalíticos, a viscosidade cinemática está disponível no Laboratório de Materiais e Combustíveis – LACOM, da Universidade Federal da Paraíba – UFPB e a ressonância magnética nuclear de hidrogênio e carbono foram realizada no Laboratório de Pesquisa disponível no Núcleo de Caracterização e Análise (Nucal), da UFPB. Estes equipamentos e técnicas estão descritos no capítulo III - seção 3.1.5 (pág. 68).

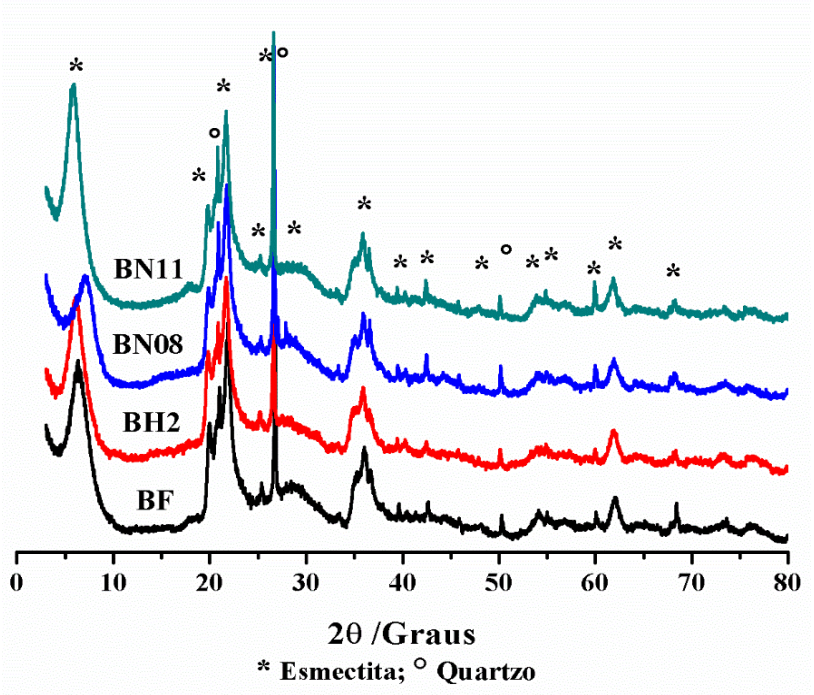
5.2 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.2.1 Caracterização dos catalisadores brancos

5.2.1.1 Difração de raio-X (DRX)

A presença de argilominetais do grupo das esmectitas, além de quartzo, foi confirmada, pela análise do difratograma (Figura 5.2) para todas as amostras de catalisadores fase suporte, assim como observado e indexado no difratograma da bentonita natural utilizada na síntese dos híbridos (capítulo IV - seção 4.2.2.3 - pág. 106). Foi possível observar também que o tratamento hidrotermal da bentonita com as micro-ondas em meio aquoso não provocou alterações na estrutura da esmectita.

Figura 5. 2 DRX da bentonita natural e dos catalisadores brancos – fase suporte



Fonte: Elaboração própria

Para o tratamento da bentonita com as micro-ondas e em pH da água (BH2), houve uma diminuição na intensidade do pico referente ao plano (001) da esmectita e um deslocamento para ângulos menores como consequência do aumento do espaçamento basal, como pode ser observado na Tabela 5.3. Esse comportamento pode estar relacionado ao processo de hidratação da bentonita, atribuído à intercalação de íons H_3O^+ e/ou íons NH_4^+ entre as lamelas, no caso do tratamento realizado em pH 11,0 (BN11).

Svensson e Hansen [223] descreveram o espaçamento basal de um montmorilonita-Ca hidratada com valor de ~ 1,9 nm que corresponde a uma hidratação de aproximadamente três camadas de água, onde cada camada de água seria equivalente a ~ 0,3 nm e a montmorilonita anidra com 1 nm de espaçamento basal. Considerando que para esse estudo foi utilizado uma bentonita (BF) natural e, portanto, com certa porcentagem de hidratação, os valores obtidos do ângulo 2θ e do espaçamento basal referente ao plano (001) da esmectita, apresentados na Tabela 5.3, são semelhantes aos descritos na literatura para a montmorilonita cálcica e para a montmorilonita sódica natural [18, 181].

Tabela 5. 3 Os resultados obtidos a partir dos padrões de DRX para os catalisadores brancos e híbridos

Catalisador		Ângulo 2θ (º)	d_{001} (nm)
Fase Suporte	BF	6,3	1,39
	BH2	6,0	1,47
	BN08	6,8	1,30
	BN11	5,8	1,50
Catalisador		**Ângulo 2θ (º)**	**d_{101} (nm)**
Híbrido	CZ08	7,1	1,24
	CZ11	7,3	1,21

Fonte: Elaboração própria

O tratamento hidrotermal da bentonita natural com as micro-ondas em diferentes pHs apresentou comportamento inverso. No pH 11,0 observou-se um aumento da intensidade do pico referente ao plano (001) da esmectita e do pico referente ao plano (101) do quartzo, com um deslocamento para ângulos menores como consequência do aumento do espaçamento basal do pico referente ao plano (001) da esmectita. Para o tratamento em pH 8,0 embora também tenha apresentado um aumento da intensidade do pico referente ao plano (101) do quartzo, se diferenciou do pH 11,0 por apresentar uma diminuição bem significativa da intensidade do pico referente ao plano (001) da esmectita, com uma diminuição do espaçamento basal, como é possível observar na Figura 5.2 e Tabela 5.3.

Jozefaciuk e Bowanko [224] avaliaram o comportamento da superfície de minerais sob a ação do tratamento ácido e alcalino. Frequentemente, o tratamento alcalino conduz à nitidez das reflexões basais, que podem ser devido à dissolução de partículas minerais amorfas, tendo em conta as grandes quantidades de Si dissolvidos em meio alcalino, sendo

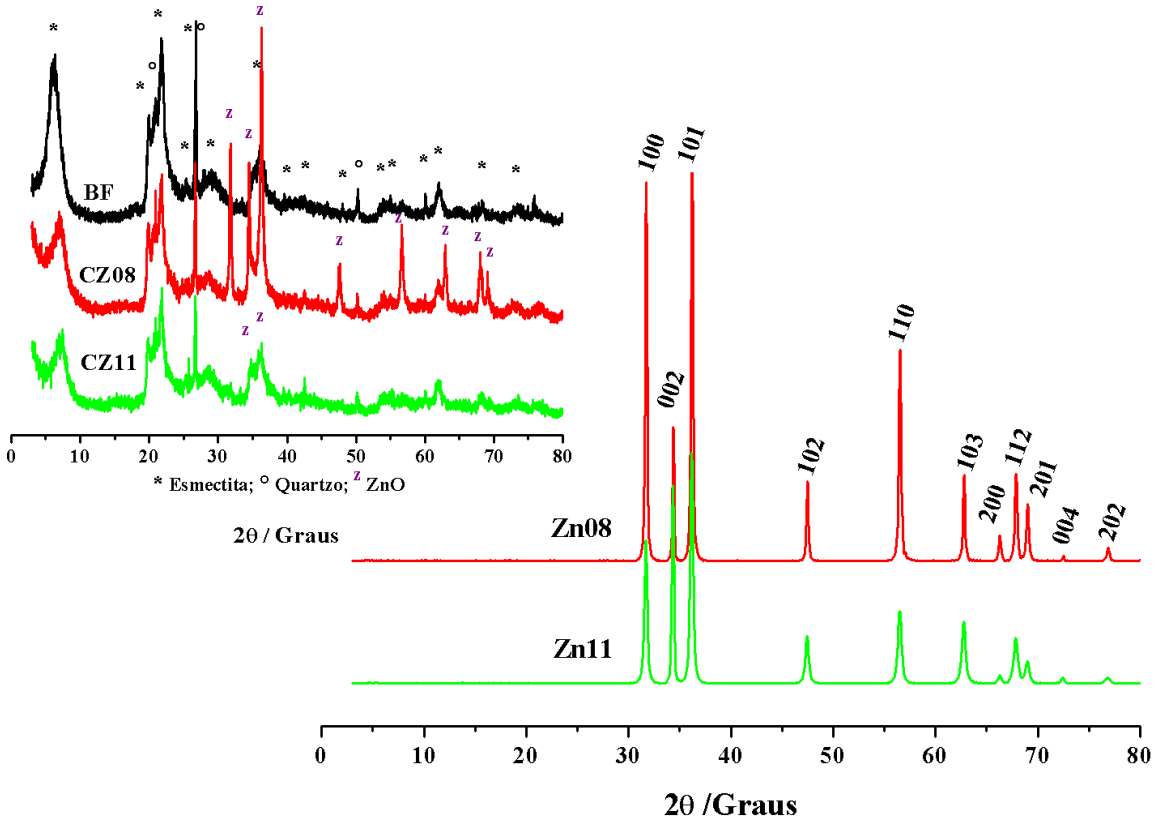
[223] SVENSSON, P. D. and HANSEN, S. **Clays and Clay Miner.**, 61, 4, 328–341, 2013..
[224] JOZEFACIUK, G. and BOWANKO, G. **Clays and Clay Miner.**, 50, 6, 771–783, 2002.

que a remoção de folhas de sílica exteriores dos minerais também pode ocorrer. Já o tratamento com ácido, como regra geral, conduz à alteração grave da estrutura cristalina dos minerais que é visto a partir de abaixamento e alargamento dos picos característicos, indicando uma diminuição na regularidade da estrutura do mineral. Um aumento na intensidade de difração em ângulos muito baixos pode ser observado, devido à dispersão e amorfização dos minerais.

A possível intercalação de íons NH_4^+ entre as lamelas das partículas argilosas em pH 11,0 pode ocorrer, favorecendo assim o aumento do espaçamento basal. Já em pH 8,0, os íons NH_4^+ estão possivelmente intercalando de maneira paralela às lamelas, podendo também serem adsorvidos na superfície da bentonita em ambos os pHs.

A Figura 5.3 ilustra os difratogramas de raio-X dos pós de ZnO e das amostras de híbridos obtidos em pH 8,0 e em pH 11,0 pelo método hidrotermal assistido por micro-ondas.

Figura 5. 3 DRX da bentonita natural, dos catalisadores brancos – fase ativa e dos catalisadores híbridos ZnO/ bentonita



Fonte: Elaboração própria

Por meio dos difratogramas dos pós de ZnO, foi possível observar que as duas condições de pH utilizadas nas sínteses favoreceram à formação da fase cristalina hexagonal do ZnO. Com aumento do pH, ocorre a redução da cristalinidade das partículas de ZnO. Esse

mesmo comportamento foi observado para o difratograma dos híbridos, no qual foi observado o surgimento de picos característicos do ZnO para a amostra CZ08, indicando que o pH 8,0 é mais favorável à cristalização o ZnO do que o pH 11,0 na síntese dos híbridos.

Observa-se também que após a síntese para a obtenção dos híbridos em ambos os pHs, ocorreu uma diminuição significativa na intensidade do pico referente ao plano (001) da esmectita e o deslocamento para ângulos maiores como consequência da diminuição do espaçamento basal, como pode ser observado na Tabela 5.3. Esse comportamento se assemelha ao observado no tratamento de micro-ondas das partículas argilosas em pH 8,0 (catalisador branco fase suporte) e no qual possivelmente ocorre uma intercalação de cristais de ZnO não apenas entre, mas de maneira paralela às lamelas, ou mesmo na superfície da bentonita para ambos os pHs utilizados na síntese.

5.2.1.2 Fluorescência de raios - X (FRX)

O resultado da análise química para a bentonita natural, para os catalisadores fase suporte após o tratamento em micro-ondas e para os híbridos são apresentados na Tabela 5.4.

Tabela 5. 4 Composição química, em porcentagem, da bentonita natural, dos híbridos ZnO/Bentonita e dos catalisadores brancos – fase suporte

Catalisador		SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MgO	TiO_2	CaO	Na_2O	K_2O
BF		77	13	6	2	< 1	1	< 1	< 1
Fase suporte	**BH2**	61	22	14	1	1	< 1	-	< 1
	BN08	60	22	14	1	2	< 1	-	< 1
	BN11	62	20	14	1	2	< 1	-	< 1
Híbridos	**CZ08***	78	14	6	2	< 1	< 1	-	< 1
	CZ11*	78	14	6	2	< 1	< 1	-	< 1

*** Análise realizada utilizando padrão interno do equipamento considerando apenas os componentes da bentonita.**
Fonte: Elaboração própria

Como descrito no capítulo IV, estão presentes em todas as amostras, uma grande quantidade de silício, alumínio e ferro, característicos dos argilominerais presentes nas esmectitas. A presença de grandes quantidades de SiO_2 também pôde ser observada devido à existência de quartzo como um tipo de impureza. Ficou evidente a redução de silício para as amostras de bentonita tratada em relação à bentonita natural (BF). O Si dissolvido em meio alcalino pode estar diretamente ligado à remoção de folhas de sílica exteriores dos minerais

ou à dissolução do quartzo. Já o alumínio e o ferro que são descritos na literatura como componentes da esmectita, podendo estar presentes tanto nos grupos tetraedros como nos octaedros do retículo cristalino. Ficou bastante evidente na análise de composição das amostras de catalisadores fase suporte, o aumento significativo da porcentagem de Al_2O_3 e de Fe_2O_3 após o tratamento da bentonita com micro-ondas e com a variação do pH da água. Este aumento é proporcional à redução de silício que, por sua vez, foi provocada pela dissolução de sílica, que ocorre em consequência da ação do pH do meio.

Em água pura, a forma cristalina da sílica apresenta solubilidade (25º C) na ordem de 6 mg/L de SiO_2, enquanto a sílica amorfa anidra e não porosa apresenta solubilidade correspondente a 70 mg/L de SiO_2 e a maioria das sílicas amorfas nas formas de pó e gel apresentam solubilidade entre 100-130 mg/L de SiO_2. Em soluções cujo pH é superior a 10,7 a sílica amorfa dissolve formando silicato solúvel correspondendo a uma solubilidade de 876 mg/L [225].

É importante destacar também o efeito da disponibilidade dos íons NH_4^+ no processo de síntese dos híbridos, pois como é possível observar na Tabela 5.4, não houve redução de silício e nem alteração na composição da bentonita após a síntese dos híbridos. Conforme demonstrado no capítulo 4, o amônio reage com o Zn^{2+} presente na solução precursora de ZnO, formando o complexo $Zn(NH_3)_4^{2+}$. Na ausência do Zn^{2+} em solução, uma maior quantidade de íons NH_4^+ estão disponíveis, podendo reagir diretamente com os compostos contendo silício, como ocorreu no precesso de tratamento da bentonita em micro-ondas em diferentes pH.

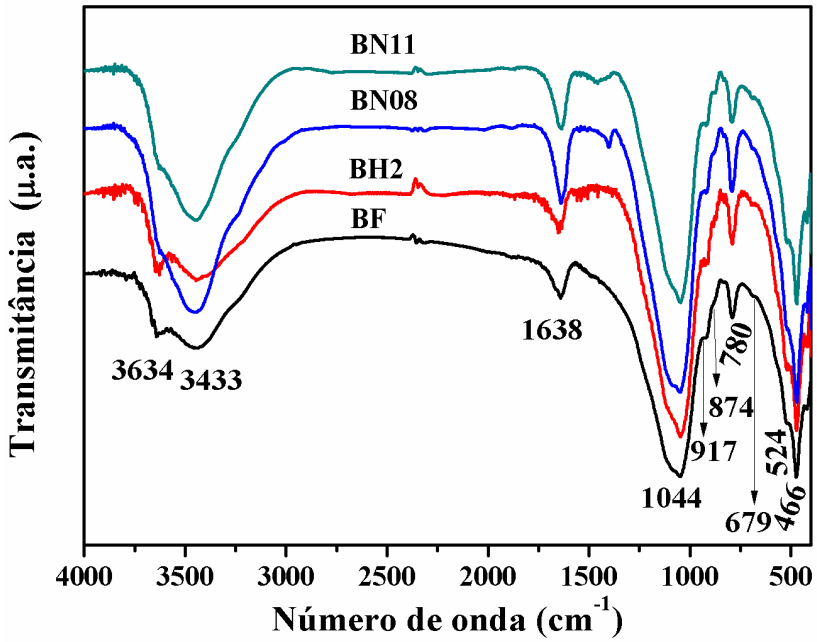
Jozefaciuk e Bowanko [224] descrevem que estudos anteriores constataram que a reação de uma bentonita do tipo Wyoming em soluções de pH 13,5 a 35 e 60 °C por um período de 1 a 730 dias, não altera a estabilidade da folha octaédrica juntamente com a composição e a estrutura das camadas de esmectitas.

5.2.1.3 Espectroscopia na região do infravermelho (IV)

A análise do espectro de infravermelho da bentonita precursora descrita no capítulo anterior, juntamente com a análise dos espectros dos catalisadores brancos – fase suporte (Figura 5.4) serviram como parâmetro para avaliar o efeito das micro-ondas e do pH do meio sobre as características da bentonita.

[225] CHAVES, M. R. de M. Tese (Engenharia Química) USP – Universidade de São Paulo, São Paulo-SP, 2008.

Figura 5. 4 Espectros de infravermelho dos catalisadores brancos-fase suporte



Fonte: Elaboração própria

Os espectros da bentonita ao passar pelo tratamento das condições de síntese dos híbridos apresentaram o mesmo perfil, porém com alterações nas camadas caracterizadas por um ligeiro deslocamento de algumas bandas observadas, o que pode sugerir certa interação entre a bentonita e o meio reacional. Esse comportamento pode ser visualizado na Tabela 5.5, em que estão descritas as atribuições e regiões das bandas nos espectros de infravermelho e os deslocamentos significativos das bandas são destacados em vermelho.

Tabela 5. 5 Atribuições e regiões de bandas de referência no espectro de infravermelho para os catalisadores brancos-fase suporte

Atribuições de bandas (cm^{-1})	Bentonita BF	BH2	BN08	BN11
Estiramento OH no octaedro	3634	3640	**3623**	3639
Estiramento OH de hidratação	3433	3447	3459	3444
Deformação OH de hidratação	1638	1653	1639	1642
Vibração de N↔H do amônio	-	-	**1401**	**1461**
Estiramento Si-O	1044	**1037**	1050	1048
Deformação de Al-Al-OH	917	919	918	918
Deformação de Al-Mg-OH	874	879	875	875
Quartzo	780	789	791	791
Deformação de Fe-Fe-OH com vibração Fe-OH fora do plano	693	688	694	692
Deformação de Si-O-Al	524	524	524	521
Deformação de Si-O-Si	466	470	**473**	470

Fonte: Elaboração própria

As mudanças de deslocamento de bandas foram observadas apenas para as amostras BH2 e BN08 referentes às bandas de estiramento Si-O e deformação Si-O-Si nas folhas tetraédricas, e a banda de estiramento OH do octaedro. Esses deslocamentos refletem apenas o processo de adsorção de íon amônio ou água na superfície ou na região interlamelar da esmectita e o processo de hidratação dos cátions interlamelares.

Além disso, foi observado apenas o surgimento de uma banda de absorção na região de ~1400 cm^{-1}, para as amostras tratadas em micro-ondas e em solução basificada com NH_4OH (BN08 e BN11). O surgimento dessa banda está de acordo com o que é reportado na literatura, que descreve a região de bandas em 1400 cm^{-1} como sendo característico da presença de amônio intercalada nas lamelas dos argilominerais devido às vibrações da ligação N↔H [205].

É importante ressaltar também que os deslocamentos de bandas referentes às ligações Si-O e Si-O-Si, podem estar relacionados à ligação com o NH_4^+ ou a um processo de desorganização na rede, causados pelo processo de dissolução dos compostos contendo silício, conforme já discutido anteriormente.

5.2.1.4 Adsorção de nitrogênio pelo método BET - (Brunauer-Emmet-Teller)

São apresentados na Tabela 5.6 os dados obtidos a partir da análise de BET para os catalisadores fase suporte após o tratamento em micro-ondas, para os catalisadores fase ativa (ZnO) e os seus respectivos híbridos.

Tabela 5. 6 Os resultados obtidos a partir de medições de adsorção de N2 para a bentonita precursora, para os catalisadores brancos e para os respectivos híbridos.

Catalisador		α_s ($m^2 g^{-1}$)	V_p ($cm^3 g^{-1}$)	a_p ($m^2 g^{-1}$)	d_p(nm)
Fase Suporte	BF	99	0,1016	60,2	3,75
	BH2	102	0,1161	67,8	3,75
	BN08	104	0,1386	75,3	3,75
	BN11	106	0,1200	68,0	3,75
Híbridos	CZ08	71	0,0945	50,6	3,75
	CZ11	54	0,0961	47,4	3,75
Catalisador		**α_s ($m^2 g^{-1}$)**	**D_{BET} (nm)**	**D_{DRX} (nm)**	**D_{BET} /D_{DRX}**
Fase Ativa	Zn08	1	978,9	45,3	22
	Zn11	2	513,2	27,2	19

Fonte: Elaboração própria

Os resultados apresentados possibilitaram perceber que o efeito das micro-ondas unidas ao pH do meio provocam um aumento da área superficial e do volume e área de poro para os catalisadores fase suporte, sendo que quanto maior o pH, maiores serão os valores de da área superficial observados. Esse comportamento pode estar relacionado à redução de SiO_2 livre (saída de quartzo) e/ou outros contaminantes presentes na bentonita precursora, além da dissolução da camada externa da esmectita, que pode ter levado também ao aumento do volume e da área dos poros.

Para os catalisadores híbridos, os dados obtidos apresentaram comportamento inverso aos dados dos catalisadores fase suporte, pois, houve uma redução da área superficial e do volume e área de poro em relação aos valores observados na bentonita natural. Esse comportamento pode estar relacionado à formação do ZnO entre as lamelas e na superfície da bentonita, conforme demonstrado anteriormente.

A razão do diâmetro médio de partícula, estimado a partir dos valores de áreas superficiais pelo método de BET (D_{BET}), e os valores de diâmetro médio de cristalito (D_{DRX}), calculados a partir da equação de Sherrer, podem indicar que há formação de agregados entre partículas, com processos de sinterização. Uma razão D_{BET}/D_{DRX} superior a 1 indica que uma partícula é formada por um conjunto de cristalitos e o material em questão é policristalino [226].

A formação do ZnO como catalisadores fase ativa apresentaram uma área superficial baixíssima, como reportados na tabela 5.6. Foi possível observar também que o coeficiente da relação D_{BET}/D_{DRX} indica que as partículas de ZnO são formadas por um conjunto de cristalitos. Esses dados indicaram que, além de ocorrer a possível agregação das partículas de ZnO na síntese do material isoladamente, reafirmam a possibilidade de entrada desses óxidos nas lamelas e/ou sobreposição na superfície da bentonita, que contribui para a redução da área superficial na formação dos híbridos. Essas observações corroboram com os dados observados nas análises de MEV-EC e MET, que embora não tenham possibilitado mensurar o diâmetro de partículas dos óxidos de zinco formados, possibilitou observar a formação de aglomerados de cristais entre as lamelas e na superfície das partículas argilosas.

Outro fato que pode ser justificado pelos valores do coeficiente da relação D_{BET}/D_{DRX} é o comportamento randômico causado pelo processo de dissolução e recristalização dos cristais durante a síntese dos híbridos e que foi bastante citado no capítulo anterior como efeito significativo na formação dos híbridos e em suas características texturais e

[226] CHEN, CC.; LIU, P. and LU, CH. **Chem. Eng. J.,** 144, 509–513, 2008.

morfológicas. Isso porque as maiores solubilidades de partículas menores de materiais policristalinos desempenham um papel importante no mecanismo de crescimento de partículas maiores e mais cristalinas, pois favorecem o transporte de massa através dos processos de recristalização em partículas de maior diâmetro ou mais densas no mesmo agregado [201, 202].

5.2.2 Testes catalíticos

5.2.2.1 Viscosidade Cinemática

A Tabela 5.7 apresenta os resultados de viscosidade cinemática para os testes catalíticos dos catalisadores CZ08 e CZ11 realizados em diferentes temperaturas e utilizando a proporção álcool:óleo de 6:1 no tempo de 4 h de reação.

Tabela 5. 7 Dados da redução de viscosidade dos produtos dos testes de catalíticos por 4 h, dos híbridos de ZnO/ bentonita: CZ08 e CZ11

Catalisador		Viscosidade ($m^2 s^{-1}$)	Redução da Viscosidade (%)
Óleo de soja		34,9	Padrão (0%)
130°C	**CZ08R0**	33,9	2,9
	CZ08R1	34,7	0,6
	CZ08R2	35,5	0,0
	CZ11R0	34,7	0,6
	CZ11R1	34,7	0,6
	CZ11R2	35,8	0,0
200°C	**CZ08R0**	10,3	70,5
	CZ08R1	11,8	66,2
	CZ08R2	17,6	49,6
	CZ11R0	9,8	71,9
	CZ11R1	10,6	69,6
	CZ11R2	10,8	66,2

Fonte: Elaboração própria

A análise de desempenho dos catalisadores a partir dos dados de viscosidade cinemática possibilitou perceber que não houve redução de viscosidade significativa quando utilizada a temperatura da reação de 130 ºC, no entanto, uma redução mais acentuada ocorreu quando a temperatura da reação foi superior, 200 ºC. Nos primeiros testes catalíticos (R0), a

redução na viscosidade passou de 2,9 para 70,5% nas reações catalisadas pelo híbrido CZ08 e, de 0,6 para 71,9% para o híbrido CZ11. Isso indica que a temperatura é realmente um fator que contribui para reduzir a viscosidade do óleo de soja, comportamento que pode estar relacionado a uma conversão em ésteres etílicos.

Embora os dados de viscosidade não sejam suficientes para determinar quais catalisadores provocaram maior efetividade na conversão em ésteres, a redução da viscosidade dos testes de reutilização destes catalisadores permitiu perceber que o catalisador CZ11, na temperatura utilizada nos testes catalíticos de 200 ºC provocou uma menor variação dos valores de redução de viscosidade, apenas 5,7% do primeiro teste catalítico R0 para o segundo teste de reuso R2. Para o catalisador CZ08 essa variação foi de 20,9%, indicando que o catalisador CZ11 mantém a atividade catalítica por mais tempo.

É importante ressaltar que essa variação da viscosidade para os testes de reuso indica uma possível desativação do catalisador, mas também pode haver interferência da perda de massa do catalisador durante o processo de recuperação e purificação após cada teste catalítico.

Os dados de viscosidade cinemática obtidos nos testes catalíticos para todos os catalisadores brancos são reportados na Tabela 5.8.

Tabela 5. 8 Dados da redução de viscosidade dos produtos dos testes de catalíticos para catalisadores brancos

Catalisador		Viscosidade ($m^2 s^{-1}$)	Redução da Viscosidade (%)
Óleo de soja		34,9	Padrão (0%)
Fase Suporte	**BF**	23,7	32,1
	BH2	32,0	8,3
	BN08	30,9	11,5
	BN11	29,3	16,1
Fase Ativa	**Zn08**	8,9	74,5
	Zn11	14,8	57,6

Fonte: Elaboração própria

O catalisador BF provocou maior redução da viscosidade cinemática (32,1%) quando comparado aos outros catalisadores brancos BH2, BN08 e BN11. Isso indica que o efeito das micro-ondas e do pH durante a síntese dos catalisadores pode ter influenciado nas características estruturais e morfológicas. Entretanto, não foram fatores determinantes na redução da viscosidade para os testes catalíticos com os híbridos (Tabela 5.7).

Foi possível observar também que o pH 11,0 quando utilizado na síntese do catalisador, pode provocar maior efetividade na redução da viscosidade do que o pH 8,0.

A análise dos dados de redução da viscosidade cinemática dos catalisadores brancos - fase ativa, após testes catalíticos, possibilitou observar que a fase ativa Zn08 provoca maior efetividade na redução da viscosidade (74,5%) quando comparada à fase ativa Zn11 com 57,6%, o que leva a uma variação de 16,9%. Este comportamento é inverso ao observado para os testes dos catalisadores brancos – fase suporte (BN08 e BN11). Porém, os testes catalíticos com os híbridos (CZ08 e CZ11) obtidos nos dois pHs utilizados na síntese dos brancos, indicaram valores bem próximos ao primeiro teste catalítico (R0) a 200 ºC, em que o CZ08 reduziu a viscosidade em 70,5% e o CZ11 reduziu em 71,9%. Assim, a formação do híbrido em pH 8,0 não alterou o efeito catalítico, pois não houve variação de redução da viscosidade significativa entre fase ativa e híbrido (Zn08 e CZ08). No entanto, a formação do híbrido em pH 11,0, potencializou o efeito catalítico, pois o híbrido CZ11 apresentou 14,3 % de redução da viscosidade superior ao valor de redução de viscosidade observado na fase ativa Zn11.

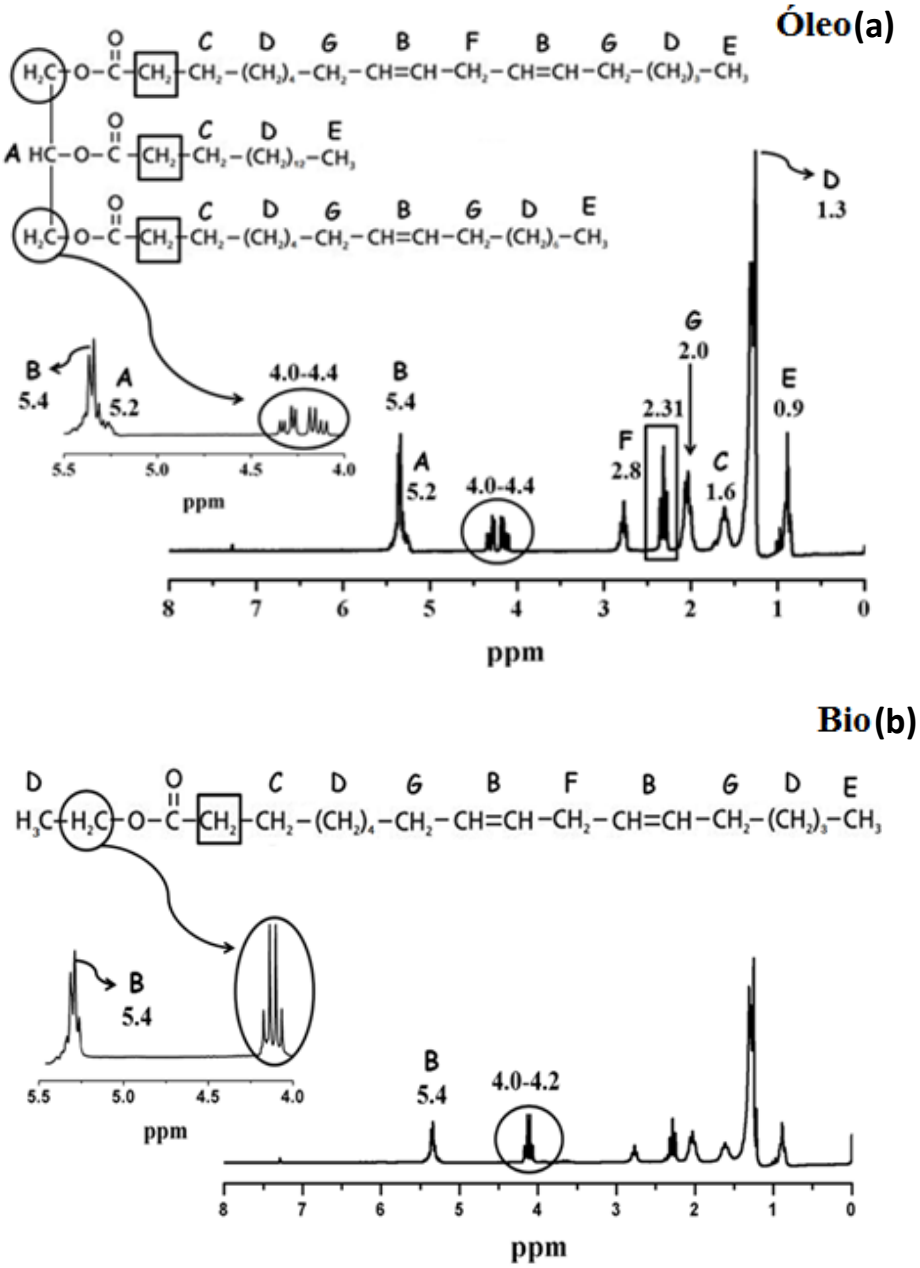
Diante dessas observações e dos resultados de viscosidade para os catalisadores híbridos ZnO/Bentonita: CZ08 e CZ11 (Tabela 5.7) e catalisadores brancos (Tabela 5.8), foi possível observar que o fator interação fase ativa (Zn08 e Zn11) e suporte (BF) foi determinante na redução da viscosidade, mostrando a viabilidade da formação dos híbridos, especialmente, considerando a percentagem significativamente inferior de ZnO presente nos catalisadores híbridos em relação à percentagem de ZnO dos catalisadores – fase ativa, utilizados nos testes catalíticos.

5.2.2.2 Espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN ^{1}H)

Com base nos dados de viscosidade cinemática, a amostra do óleo de soja juntamente com as amostras dos brancos (BF, Zn08 e Zn11) e dos catalisadores híbridos (CZ08R0 e CZ11R0) testados a 200 ºC foram selecionadas para avaliar as reações de transesterificação, por apresentarem maiores reduções da viscosidade após os testes catalíticos. Essa redução na viscosidade em relação ao óleo de partida indica alterações na estrutura dos triacilglicerídeos, que ocorre mesmo quando a reação não é completa e apresenta ainda os diacilglicerideos ou monoacilglicerideos no produto da reação. Para uma melhor avaliação da reação, foram utilizadas as análises de RMN ^{1}H e ^{13}C com o intuito de identificar presença de grupos químicos característicos de ésteres etílicos e/ou dos intermediários da reação, tais como diacilglicerídeos ou ainda monoacilglicerídeos identificando assim, alterações nos ambientes

químicos após reação de transesterificação. Na Figura 5.5 (a) e (b) são apresentados os espectros de RMN ^{1}H padrões para o óleo e para o biodiesel com as atribuições dos picos característicos a serem observados.

Figura 5. 5 Espectros de RMN ^{1}H do (a) óleo de soja puro; (b)biodiesel etílico puro



Fonte: Adaptado de LOPEZ [175]

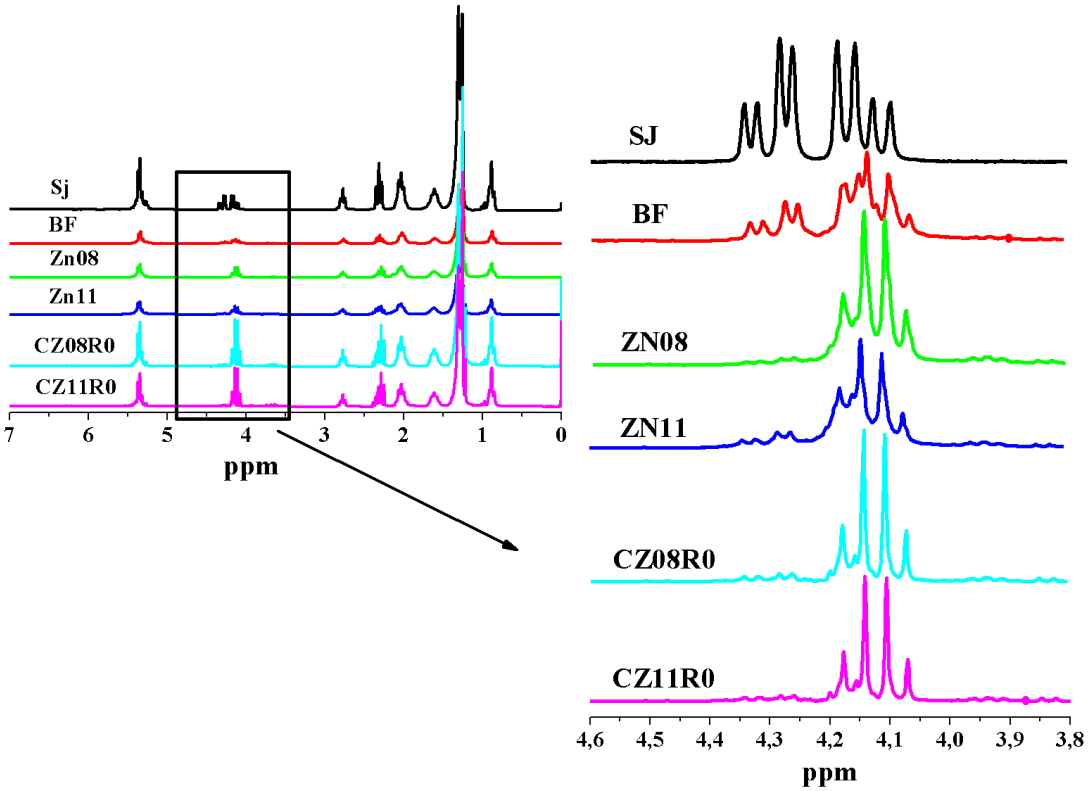
Como já descrito no capítulo IV, a região do espectro compreendida entre 0 e 3,0 ppm não é alterada após a reação de transesterificação. Sendo assim, o estudo da reação de transesterificação também foi realizado nessa etapa, considerando os dois dupletos duplos entre 4,0 e 4,4 ppm e os sinais de multipletos em 5,2 ppm que são associados aos hidrogênios

dos grupos H_2C e CH do glicerol presentes nos triacilglicerideos, respectivamente [177, 189]. Essa região do espectro é modificada, pois a produção de ésteres etílicos conduz à formação de um quarteto entre 4,0 ppm e 4,2 ppm, característicos de grupos metílicos de etoxila originalmente presentes no álcool etílico [177, 189].

Os espectros de RMN de ^{1}H do óleo de soja puro (SJ) e dos produtos dos testes catalíticos, para as amostras dos catalisadores brancos (BF, Zn08 e Zn11) e os catalisadores híbridos (CZ08R0 e CZ11R0) assim como a amplificação do espectro de RMN ^{1}H entre 3,8 e 4,6 ppm, estão apresentados na Figura 5.6.

Os dados de RMN ^{1}H possibilitaram observar uma significativa formação de EEAG para amostras catalisadas com os brancos – fase ativa ZN08 e ZN11 e com os catalisadores híbridos CZ08R0 e CZ11R0 uma vez que, nos perfis dos seus espectros de RMN ^{1}H na região entre 4.0 e 4.2 (Figura 5.6), observa-se um sinal de quarteto, semelhante aos perfis de picos atribuídos a EEAG (Figura 5.5b). Já para a amostra catalisada pelo branco – suporte (BF) (Figura 5.6), assim como esperado, os perfis dos sinais do espectro de RMN ^{1}H se assemelham aos perfis dos sinais do óleo de soja (Figura 5.5a), onde se observa a presença de sinal de duplos dupletos característicos de triglicerídeos na região entre 4,0 e 4,4.

Figura 5. 6 Espectros de RMN ^{1}H do óleo de partida e dos produtos finais dos testes catalíticos realizados a 200 ºC para os catalisadores híbridos de ZnO/ bentonita (CZ08R0 e CZ11R0) e para os brancos: (BF, Zn08 e Zn11) com a amplificação dos espectros entre 3,8 e 4,6 ppm



Fonte: Elaboração própria

Observando a ampliação do espectro de RMN ^{1}H entre 3,8 e 4,6 ppm (Figura 5.6) e relacionando com as estruturas das diferentes classes de acilglicerois apresentadas na Figura 3.7 do Capítulo III (pág. 82) [188], é possível perceber que embora os catalisadores brancos – fase ativa ZN08 e ZN11 e os catalisadores híbridos CZ08R0, CZ11R0 tenham apresentado a formação do quarteto característico de EEAG, a reação de transesterificação não foi completa. Ao comparar a linha de base dos espectros dos catalisadores utilizados, é perceptível a existência de algumas ondulações ou variações sutís em relação à linha de base do espectro de RMN ^{1}H do óleo de soja (SJ) utilizado na reação, o que nos permite afirmar que além da formação de EEAG, ainda há presença de TAG, de 1,2-DAG e de MAG-1 indicando que a conversão do TAG em ésteres etílicos foi incompleta.

Para quantificar os percentuais de ésteres de ácidos graxos que foram convertidos na reação de transesterificação, foi utilizado o cálculo descrito na equação (2) do capítulo III (pág. 61), que é realizada considerando os picos integrados do espectro de RMN ^{1}H [175-177]. Os valores de conversão por RMN ^{1}H, obtidos dos produtos dos testes catalíticos para os catalisadores brancos (fase ativa e fase suporte), testados a 200 ºC e para os catalisadores híbridos (ZnO/bentonita), testados a 130 e 200 ºC, são reportados na Tabela 5.9.

Tabela 5. 9 Valores de conversões alcançados pelos produtos dos testes catalíticos

AMOSTRAS	% C_{EE}
Óleo (SJ)	0*
BF	43,9%
Zn08	85,2%
Zn11	62,8%
CZ08R0 – 130ºC	1,5%
CZ11R0 – 130ºC	0%
CZ08R0 – 200ºC	73,4%
CZ11R0 – 200ºC	73,4%
Biodiesel	100*

***Os valores de 0 e 100% foram atribuídos ao óleo de soja puro e ésteres etílicos puro, respectivamente.**
Fonte: Elaboração própria

As percentagens de conversão obtidas neste estudo juntamente com a análise visual dos picos presentes nos espectros de RMN ^{1}H confirmam que a utilização do catalisador híbrido CZ11R0, em temperatura de 200 ºC contribuiu para o aumento das conversões em ésteres. As menores conversões foram obtidas quando utilizados os catalisadores brancos: o suporte (BF) e a fase ativa (ZN11). A fase ativa (ZN08) apresentou conversão superior aos catalisadores híbridos. É importante destacar que a quantidade de fase ativa presente nos

catalisadores híbridos é de apenas 20% em relação à que foi utilizada em testes catalíticos dos brancos, fase ativa puro, confirmando a viabilidade da formação dos híbridos para o aumento do efeito catalítico e contribuindo também assim, para agregar valor à bentonita.

Os valores de conversões obtidos com cálculos a base dos dados RMN ^{1}H, seguiram o mesmo comportamento observado para os dados de viscosidade cinemática. Dentre os catalisadores testados e caracterizados por RMN ^{1}H, o catalisador branco fase suporte (BF) foi o que indicou menor efetividade na conversão em ésteres e dentre os catalisadores brancos fase ativa, o ZN08 indicou maior efetividade que o ZN11 na conversão em ésteres com uma variação de 22,4%. Os catalisadores híbridos (CZ08 e CZ11), obtidos em pHs diferentes, apresentaram a mesma percentagem de conversão (73,4%), utilizando a temperatura de 200 ºC. Quando a temperatura de teste catalítico foi 130 ºC os dois híbridos (Tabela 5.9), não apresentaram atividade catalítica.

Embora o catalisador branco ZN08 tenha apresentado uma atividade de 22,4% maior que o ZN11 quando utilizados na forma pura, estes quando presentes nos híbridos apresentam comportamento inverso, pois o Zn11 quando na forma de híbrido (CZ11R0 – 200ºC) provocou um aumento de sua atividade de 10,6%, enquanto que o híbrido de ZN08 (CZ08R0 – 200ºC) reduziu 11,8% da atividade apresentada nos testes catalíticos. No entanto, mesmo que o catalisador ZN08 puro tenha apresentado menor atividade quando na forma de híbrido, se comparados com a bentonita (BF) que apresentou 43,9% de conversão em ésteres, percebe-se que os óxidos ZN08 e ZN11 na forma dos híbridos provocaram uma melhoria da atividade catalítica da bentonita, pois ambos contribuíram para o aumento da atividade catalítica da argila em 29,5% de conversão em ésteres. É importante destacar que os híbridos possuem em sua massa total apenas 20% de ZnO.

Os resultados obtidos indicaram que a bentonita é um bom suporte catalítico, pois foi possível obter híbridos de ZnO/Bentonita a partir de uma bentonita natural, não sendo necessário realizar tratamento prévio e reduzindo assim custos e tempo de produção. Além disso, aumento da atividade catalítica da bentonita é influenciado pelo pH da síntese dos híbridos que pode ser favorável ao aumento dos sítios ativos do catalisador.

Em relação à rota utilizada na síntese do biodiesel, vale destacar o estudo desenvolvido por Silva e seus colaboradores [227], que produziram biodiesel, utilisando pastilhas de óxido de alumínio dopado com óxido de zinco como catalisador e estudaram o efeito do uso de álcool metílico e etílico para a conversão em ésteres pela reação de

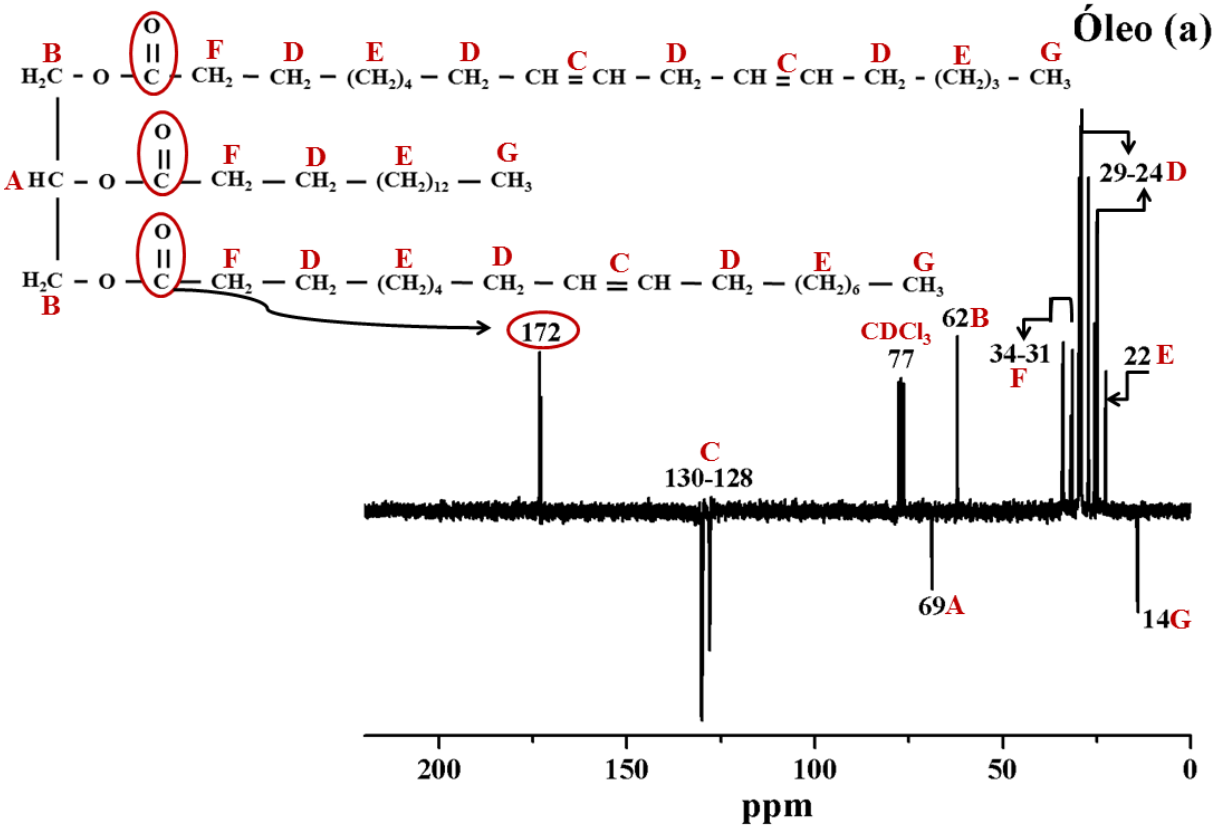
[227] SILVA, F. M. da; et. al. **Chem. Eng. Res. Des.**, 92, 1463–1469, 2014.

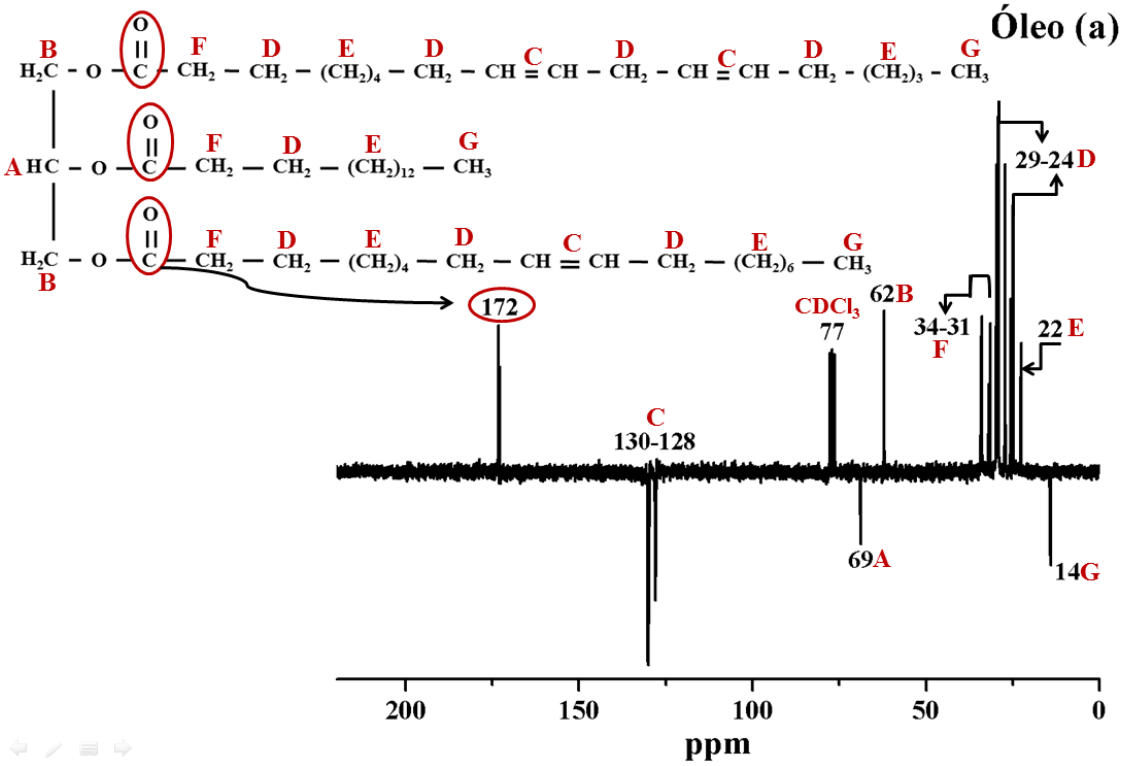
transesterificação. Os autores conseguiram converter óleo de soja em biodiesel com até 75% de rendimento em ésteres no caso de metanol e 35% de etanol, utilizando uma proporção álcool:óleo de 10:1 em 5 h de reação. Com o aumento da temperatura para 180 ^{o}C, foi possível obter rendimentos em ésteres de até 78% utilizando etanol. Os resultados obtidos por Silva e colaboradores [227] permitem destacar os bons resultados obtidos no presente estudo, com conversão acima de 73%, utilizando o híbrido de ZnO/bentonita. Embora a transesterificação etílica necessite de temperaturas superiores à metílica, os estudos indicam que há a possibilidade de produzir altas conversões em ésteres etílicos de maneira ambientalmente correta.

5.2.2.3 Espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN ^{13}C)

A avaliação das amostras de óleo e dos produtos dos testes catalíticos, também foi realizada utilizando RMN de ^{13}C, e as atribuições padrões dos sinais para o óleo e para o biodiesel podem ser observados na Figura 5.7 (a) e (b).

Figura 5. 7 Espectros de RMN ^{13}C do (a) óleo de soja puro e do (b) produto com maior conversão catalítica após teste





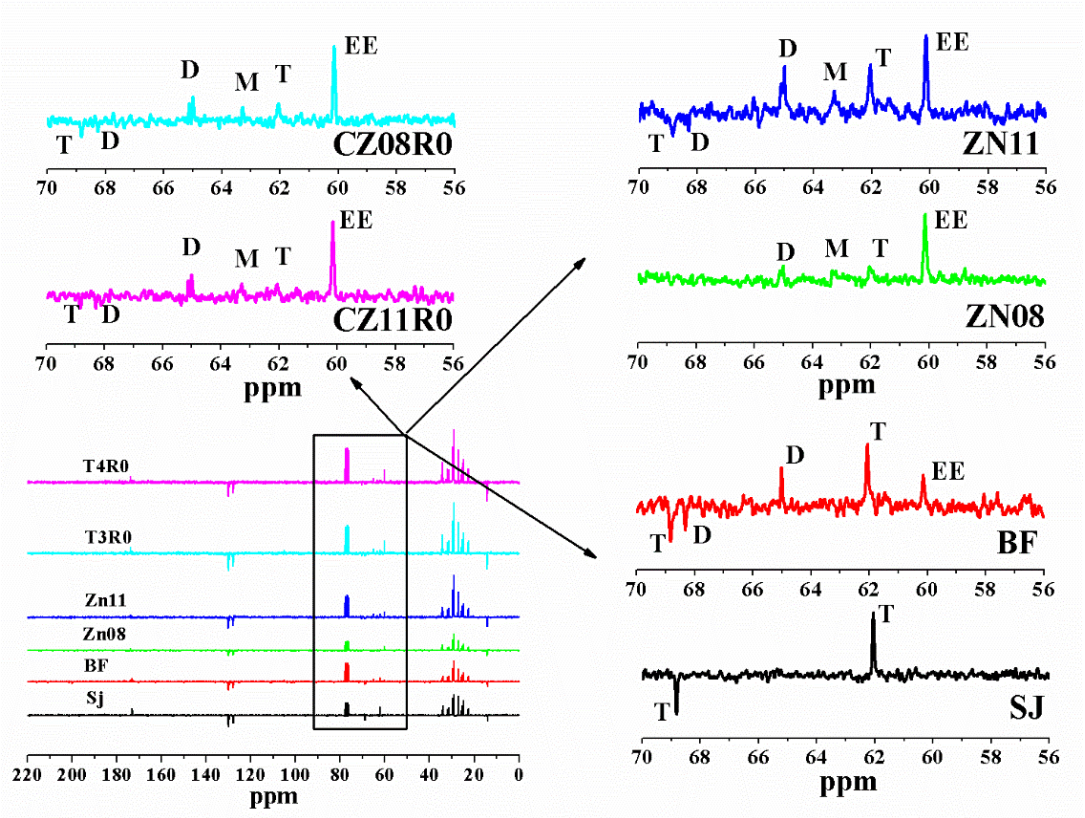
Fonte: Adaptado de GUZATTO [189] e MOREIRA [194].

Como descrito no capítulo III, a reação de transesterificação também pode ser confirmada observando o deslocamento químico ou aparecimento de sinais entre 56 e 70 ppm do espectro de RMN ^{13}C. A diminuição de sinais atribuídos ao grupo metileno do glicerol em 62 e 69 ppm pode ocorrer, enquanto que outro sinal pode aparecer a 60 ppm atribuído ao grupo metileno da porção de álcool do grupo éster [CH_3CH_2OC (= O) -R] formado na reação.

Na região em destaque na Figura 5.8, pode ser observado esse comportamento, junto à presença de sinais característicos dos intermediários da reação que são mono- e diacilglicerídeos, e de resíduos de triacilglicerídeos não convertidos na reação, que foram identificados no espectro de RMN de ^{13}C, considerando os dados apresentados na Tabela 3.7 do capítulo III (pág. 86) [132, 195].

A identificação de sinais de ésteres etílicos (EE), de triacilglicerídeos (T) não reagidos e dos intermediários da reação monoacilglicerídeos (M) e diacilglicerídeos (D) foram realizadas nas ampliações dos espectros de RMN de ^{13}C em todas as amostras catalisadas pelos híbridos de ZnO/bentonita (CZ08R0 e CZ11R0) e pelos brancos BF, Zn08 e Zn11 como mostrado na Figura 5.8.

Figura 5. 8 Espectros de RMN ^{13}C do óleo de partida e dos produtos de testes catalíticos realizados a 200 ºC para os catalisadores híbridos de ZnO/bentonita (CZ08R0 e CZ11R0) e para os brancos: (BF, Zn08 e Zn11) com a amplificação dos espectros entre 56,0 e 70,0 ppm



Fonte: Elaboração própria.

As características dos sinais observados nos espectros de RMN de ^{13}C estão de acordo a ampliação do espectro de RMN ^{1}H entre 3,8 e 4,6 ppm (Figura 5.6). Para todos os catalisadores, houve a formação de ésteres, porém, os catalisadores brancos – fase ativa ZN08 e ZN11 e os catalisadores híbridos CZ08R0, CZ11R0 indicam que além da formação EE (60,0 ppm), a reação de transesterificação não foi completa, devido a presença dos intermediários de reação que é confirmado pelo surgimento de sinais de M em 63,34 e 70,37 ppm e de D em 64,99 e 68,14 ppm e ainda pela presença dos sinais de T em 62,0 e 69,0 ppm, mantidos no espectro. Nesses testes catalíticos, foi possível observar também que o catalisador Branco ZN08 foi o que melhor favoreceu a redução de sinais característicos de triacilglicerídeos e dos intermediários da reação, ficando apenas vestígios de T, D e M uma região do espectro, em 62,0; 63,34 e 64,99 ppm, respectivamente.

Foi possível observar também que, embora as condições da síntese tenham contribuído para o catalisador branco BF vencer a barreira de formação dos intermediários da reação, superando os monoacilgliceróis e formando ésteres, ainda há presença de sinais intensos característicos de D e principalmente de T em duas regiões do espectro.

Assim como observado nos RMNs ^{1}H, os perfís de RMNs ^{13}C para o catalisador branco ZN11 também indicaram menor atividade que ZN08, enquanto catalisadores puros, pois no espectro de RMN ^{13}C para ZN11, observa-se sinais de T, D, M, como também de EE, similares aos observados no teste da bentonita BF, porém, com maior intensidade e frequência de sinais, do que os observados no espectro de ZN08. Já quando estes foram testados na forma de híbridos CZ11R0 e CZ08R0, apresentam perfis de sinais bastante similares entre si, e quando relacionados com a bentonita (BF), foi observado que a formação dos híbridos provoca um aumento dos sinais de EE, reduzindo significativamente os sinais de D e T, com o surgimento de sinais de M, o que confirma uma melhoria na atividade catalítica da bentonita após a formação dos híbridos.

5.2.2.4 Estudo estatístico aplicado aos dados de conversão em ésteres obtidos por RMN ^{1}H.

O planejamento fatorial 2^2 permitiu obter quatro experimentos para os testes catalíticos que foram realizados em diferentes condições de síntese. As respostas para este planejamento foram os percentuais de ésteres de ácidos graxos convertidos na reação de transesterificação e obtidos pelo cálculo de conversão realizado considerando os picos integrados do espectro de RMN ^{1}H. As respostas para este planejamento são reportadas na Tabela 5.10.

Tabela 5. 10 Respostas (R) do planejamento fatorial 2^2

Experimentos	Catalisador	Temperatura de Reação (ºC)	R (Conversão (%))
1	-1	-1	1,5
2	1	-1	0
3	-1	1	73,4
4	1	1	73,4

Fonte: Elaboração própria

Os experimentos 3 e 4 apresentaram maiores valores de respostas e com intensidades iguais quando utilizado o nível superior de temperatura para ambos os níveis de catalisadores, indicando que a temperatura de reação é, realmente, o fator essencial para a efetividade catalítica na conversão em ésteres, com os dois catalisadores. Esse resultado corrobora com aqueles observados nas análises de RMN ^{1}H em que foi possível identificar maiores conversões em ésteres quando utilizada a temperatura de 200 ºC.

Os efeitos foram calculados para os dois fatores estudados e são mostrados na Tabela 5.11 em que se encontra em negrito o fator temperatura de reação (ºC), por ter apresentado efeito mais significativo no nível de 95 % de confiança.

Tabela 5. 11 Valores dos efeitos principais e seus erros padrão da reação de transesterificação

Efeitos	Estimativa ± erro padrão
Média	37,07 ± 0,01
Catalisador	-0,75 ± 0,50
Temperatura de reação (ºC)	**72,65 ± 0,01**

Fonte: Elaboração própria

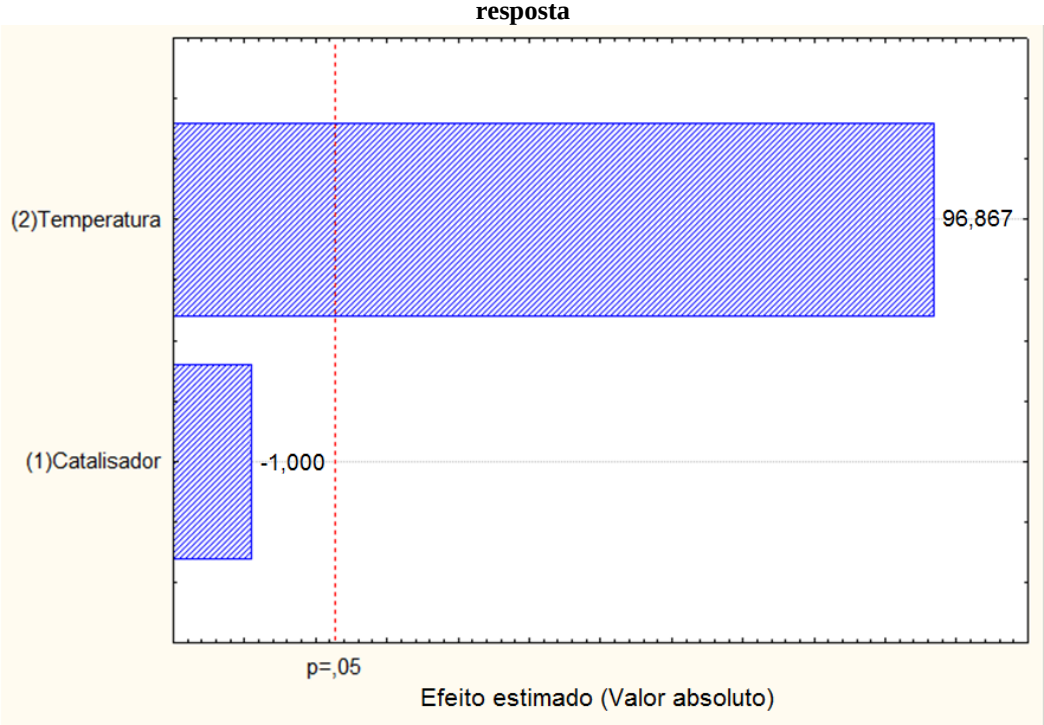
As informações da Tabela 5.10 indicaram que o fator catalisador não exerce influencia significativa no percentual de conversão em ésteres etílicos nos testes catalíticos. Esse comportamento pode indicar que embora os catalisadores sejam obtidos em condições pH de síntese diferentes, essas condições não interferem na atividade catalítica dos mesmos.

Em contrapartida, a mudança de nível da variável temperatura de reação de 130 ºC (-) para 200 ºC (+) influencia significativamente na porcentagem de conversão em ésteres etílicos de forma positiva, ou seja, há um aumento na porcentagem de conversão de aproximadamente 73% para a amostra testada nessa condição.

A Figura 5.9 apresenta o gráfico de Pareto obtido a partir da análise estatística dos resultados do planejamento experimental, no qual é possível verificar a variável que possui maior influencia na porcentagem de conversão em ésteres obtidos da reação de transesterificação.

A barra que ultrapassa a linha vertical (p = ,05) no gráfico de Pareto (Figura 5.9), demonstra que o fator/variável correspondente influência significativamente sobre a variável de resposta com 95% de confiança. Assim, com a análise desse gráfico e da variância (ANOVA), foi possível confirmar que a variável temperatura foi significativa, com efeito positivo, ou seja, na maior temperatura foram obtidos maiores percentuais de conversão em ésteres.

Figura 5. 9 Gráfico de Pareto para a visualização dos efeitos na conversão em ésteres como variável de resposta



Fonte: Elaboração própria.

Quando a temperatura foi utilizada em nível superior (+), ou seja, 200 ºC ocorrendo uma efetividade catalítica superior ao valor obtido quando utilizado nível inferior (-), ou seja, 130 ºC. Em contrapartida, a mudança para a variável catalisador, não apresentou efeito significativo, ou seja, não houve variação positiva ou negativa na porcentagem de conversão para nenhum dos catalisadores testados, ou seja, ambos os catalisadores apresentaram o mesmo efeito catalítico.

5.3 CONSIDERAÇÕES

Diante do exposto, é possível confirmar que a bentonita natural é um bom suporte catalítico, não necessitando de nenhum tratamento anterior para ser utilizado na síntese dos híbridos.

Os híbridos ZnO/bentonita utilizados como catalisadores na síntese do biodiesel proporcionam um bom desempenho com 73,4% de conversão do óleo de soja em ésteres etílicos, confirmando a viabilidade do uso desses materiais como catalisadores na reação de transesterificação, contribuindo assim, para agregar valor à bentonita.

A formação dos híbridos ZnO/Bentonita favorece o aumento dos sítios ativos, melhorando assim, a atividade catalítica em 29,5% para ambos pHs utilizados na obtenção dos catalisadores híbridos. Além disso, o pH da síntese dos híbridos é um interferente significativo em suas características superficiais e um fator determinante na efetividade catalítica, pois embora o híbrido obtido em pH 11 possua menor porcentagem de ZnO incorporado do que o híbrido obtido em pH 08, além de potencializar a sua efevidade catalítica, o híbrido obtido em pH 11,0 mantem sua atividade por maior período proporcionando maiores quantidades de reuso.

A temperatura de síntese de biodiesel é um fator importante para se obter uma conversão de até 73% em ésteres etílicos, sendo que a temperatura de 200 ºC foi eficiente na conversão dos triacilglicerídos do óleo de soja em ésteres etílicos, pois possibilita produzir altas conversões em ésteres etílicos de maneira ambientalmente correta.

6 CONCLUSÃO GERAL

O método hidro/solvotérmico assistido por micro-ondas foi eficaz na formação dos catalisadores obtidos pela síntese e deposição simultânea de ZnO, CuO ou CeO_2 em bentonita natural, mantendo as características estruturais dos argilominerais, porém alterando a região interlamelar**.** Uma boa atividade catalítica foi obtida, especialemente quando ZnO foi utilizado como fase ativa. O estudo possíbilitou perceber que a bentonita natural é um bom suporte, pois leva a uma boa dispersão da fase ativa, não sendo necessário nenhum tratamento prévio para ser utilizada na síntese dos catalisadores. A bentonita precursora ácida (ACD) não foi um bom suporte para os óxidos metálicos, levando à formação de aglomerados da fase ativa, mas quando utilizada sem a impregnação dos óxidos, apresentou bom comportamento catalítico, pois possui grupos ácidos ativos na catálise.

Também foi possível obter híbridos ZnO/bentonita, sendo que o estudo estatístico das condições de síntese para a obtenção desses materiais pelo método hidrotermal assistido por micro-ondas foi de grande importância, pois permitiu identificar o fator pH como o de maior interferência na obtenção de ZnO em maior proporção nos híbridos e nas características superficiais. Essa cristalização é influenciada pela formação de complexos tetraédricos iônicos estáveis, responsáveis pelo crescimento do óxido de zinco. A melhor interação da bentonita com o óxido de zinco foi observada para as condições: pH 8,0; concentração de ZnO 20% e tempo de reação de 5 min.

O estudo estatísco da síntese de biodiesel indicou que o fator de maior interferência foi a temperatura, sendo a temperatura de 200 ºC a mais efetiva, pois proporciona conversões elevadas em ésteres etílicos. No entanto, a formação dos híbridos ZnO/Bentonita proporcionou atividade catalítica superior à bentonita precursora em 29,5% para ambos pHs de obtenção dos catalisadores híbridos testados, possibilitando afirmar que o pH da síntese dos híbridos também é um interferente significativo na efetividade catalítica pois favorece ao aumento dos sítios ativos e proporciona maiores períodos de reuso.

A incorporação de ZnO à bentonita pelo método hidrotermal assistido por micro-ondas, na forma de bentonita impregnadas e de híbridos de ZnO/Bentonita, agrega valor à bentonita, proporcionando um bom efeito catalítico na reação de transesterificação, possibilitando produzir ésteres etílicos de maneira ambientalmente correta com conversões superiores a 73 %.

REFERÊNCIAS

[1] LEE, A. F.; BENNETT, J. A.; MANAYIL, J. C. and WILSON, K. Heterogeneous catalysis for sustainable biodiesel production via esterification and transesterification. Review article. **Chemical Society Reviews**, 43, 7887—7916, 2014.

[2] GAÉTAN, L. **Comparison of different types of zeolites used as solid acid catalysts in the transesterification reaction of jatropha-type oil for biodiesel production**. Tese (Engenharia Química) WPI – Worcester Polytechnic Institute, Massachusetts, 2013.

[3] HELWANI, Z.; OTHMAN, M.R.; AZIZ, N.; KIM, J.; FERNANDO, W.J.N. Solid heterogeneous catalysts for transesterification of triglycerides with methanol: A review. **Applied Catalysis A: General**, 363, 1–10, 2009.

[4] COLOMBO, K.; BARROS, A. A. C. Utilização de catalisadores heterogêneos na produção de Biodiesel. **Revista Evidência**, 9, 7-16, 2009.

[5] SUWANNAKARN, K.; LOTERO, E.; NGAOSUWAN, K. and GOODWIN Jr., J. G. Simultaneous free fatty acid esterification and triglyceride transesterification using a solid acid catalyst with in-situ removal of water and unreacted methanol. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, 48, 2810-2818, 2009.

[6] DI SERIO, M.; TESSER, R.; PENGMEI, L. and SANTACESARIA, E. Heterogeneous catalysts for biodiesel production. **Energy & Fuels,** 22, 207-217, 2008.

[7] TZOMPANTZI; CARRERA, Y.; M-MENDOZA, G.; V-AGUILAR, G.; MANTILLA, A. ZnO–Al_2O_3–La_2O_3 layered double hydroxides as catalysts precursorsfor the esterification of oleic acid fatty grass at low temperature. **Catalysis Today,** 212, 164– 168, 2013.

[8] NUR, Z.A. S. Production of biodiesel from palm oil using modified Malaysian natural Dolomites. **Energy Conversion and Management,** 78, 738–744, 2014.

[9] MADHUVILAKKU, R. and PIRAMAN, S. Biodiesel synthesis by TiO_2–ZnO mixed oxide nanocatalyst catalyzed palm oil transesterification process. **Bioresource Technology,** 150, 55–59, 2013.

[10] PRAUS, P.; TURICOVÁ, M.; MACHOVIČ, V.; ŠTUDENTOVÁ, S.; KLEMENTOVÁ, M.;. Characterization of silver nanoparticles deposited on montmorillonite; **Applied Clay Science**, 49, 341–345, 2010.

[11] MEILLE, V. Review on methods to deposit catalyts on structured surfaces. **Applied catalysis A: General**, 315, 1-17, 2006.

[12] MESHRAM, S.; et al. Continuous flow photocatalytic reactor using ZnO–bentonite nanocomposite for degradation of phenol. **Chemical Engineering Journal**, 172, 1008-1015, 2011.

[13] KANSEDO, J.; LEE, K. T. and BHATIA, S. Biodiesel production from palm oil via heterogeneous transesterification. **Biomass and bioenergy,** 33, 271 – 276, 2009.

[14] [a]SILVA, A. A. **Novos catalisadores a base de argilas para a produção de biodiesel**. Tese (Engenharia de Processos) UFCG – Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande-PB, 2008.

[15] PAIVA, L. B.; MORALES, A. R.; DIAZ, F. R. V. Argilas organofílicas: características, metodologias de preparação, compostos de intercalação e técnicas de caracterização. **Cerâmica**, 54, 213-226, 2008.

[16] SILVA, R. T. de; PASBAKHSH, P.; MAE, L. S.; KIT, A. Y. ZnO deposited/encapsulated halloysite–poly (lactic acid) (PLA) nanocomposites for high performance packaging films with improved mechanical and antimicrobial properties. **Applied Clay Science,** 111, 10–20, 2015.

[17] TAE, J-W.; JANG, B-S.; KIM, J-R.; KIM, Il; PARK, D-W. Catalytic degradation of polystyrene using acid-treated halloysite clays. **Solid State Ionics,** 172, 129–133, 2004.

[18] FATIMAH, I.; WANG, S.; WULANDARI, D. ZnO/montmorillonite for photocatalytic and photochemical degradation of methylene blue. **Applied Clay Science,** 53, 553–560, 2011.

[19] RUCHUAN, Liu. Hybrid Organic/Inorganic Nanocomposites for Photovoltaic Cells. **Materials,** 7, 2747-2771, 2014.

[20] KHAORAPAPONG, N.; KHUMCHOO, N.; OGAWA, M. Preparation of zinc oxide–montmorillonite hybrids. **Materials Letters,** 65, 657–660, 2011.

[21] FERNÁNDEZ, L.; GARRO, N.; HASKOURI, J. El; P-CABERO, M.; A-RODRÍGUEZ, J.; LATORRE, J.; GUILLEM, C.; BELTRÁN, A.; BELTRÁN, D. and AMORÓS, P. Mesosynthesis of ZnO–SiO_2 porous nanocomposites with low-defect zno nanometric domains. **Nanotechnology**, 19, 1-10, 2008.

[22] HU, C. H.; GU, L.Y.; LUAN, Z.S.; SONG, J.; ZHU, K. Effects of montmorillonite–zinc oxide hybrid on performance, diarrhea, intestinal permeability and morphology of weanling pigs. **Animal Feed Science and Technology,** 177, 108– 115, 2012.

[23] KIM, M.; Lee, H-shik; Yoo, S. J.; Youn, Y-S.; Shin, Y.Ho; Lee, Y-W. Simultaneous synthesis of biodiesel and zinc oxide nanoparticles using supercritical methanol. **Fuel,** 109: 279-284, 2013.

[24] HUSSAIN, S.T.; AHMED, W.; SAEED, M.; ALI, S. D. and ASMA, M. Fatty acid methyl ester production from waste cooking oil catalyzed by CuO-CeO_2/NiO mixed oxides. **Journal of Renewable and Sustainable Energy,** 5, 04-12, 2013.

[25] THITSARTARN, W. and KAWI, S. An active and stable CaO–CeO_2 catalyst for transesterification of oil to biodiesel. **Green Chemistry**, 13, 3423, 2011.

[26] KAWASHIMA, A.; MATSUBARA, K.; HONDA, K. Development of heterogeneous base catalysts for biodiesel production. **Bioresource Technology**, 99, 3439–3443, 2008.

[27] RAMÍREZ, M. M.; Gómez, R.; H-Cortez, J.G.; Z-Moreno, A.; Germán, C.M. R-S.; F-Valle, S. O. Advances in the transesterification of triglycerides to biodiesel using MgO–NaOH, MgO–KOH and MgO–CeO_2 as solid basic catalysts. **Catalysis Today** 212, 23–30, 2013.

[28] KIM, M.; DIMAGGIO, C.; YAN, S.; SALLEY, S. O. and SIMON NG, K. Y. The effect of support material on the transesterification activity of CaO–La_2O_3 and CaO–CeO_2 supported catalysts. **Green Chemistry**., 13, 334, 2011.

[29] YU, X.; Wen, Z.; Li, H.; Tu, S-T. and Yan, J. Transesterification of pistacia chinensis oil for biodiesel catalyzed by CaO–CeO_2 mixed oxides **Fuel**, 90, 1868, 2011.

[30] CALAND, L. B. de; Santos, L. S. S.; Moura, C. V. R.de and Moura, E. M. de; Preparation and Study of Bimetallic Compounds Efficiency in the synthesis of biodiesel fuel. **Catalysis Letters**; 128: 392–400, 2009.

[31] YANG, R.; SU, M.; LI, M.; ZHANG, J.; HAO, X. and ZHANG, H. One-pot process combining transesterification and selective hydrogenation for biodiesel production from starting material of high degree of unsaturation. **Bioresource Technology**; 101, 5903–5909, 2010.

[32] SOUSA, F. P. de. **Produção de biodiesel: Desenvolvimento de metodologias alternativas de quantificação e síntese de catalisadores a base de óxido de zinco**. Dissertação (Química), UFMG – Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, Minas Gerais, 2011.

[33] ANTUNES, W. M.; VELOSO, C. de O.; HENRIQUES, C. A. Transesterification of soybean oil with methanol catalyzed by basic solids. **Catalysis Today**; 133–135, 548-554, 2008.

[34] XIE, W.; YANG, Z.; CHUN, H. Ba-ZnO catalysts for soybean oil transesterification, **Catalysis Letters**, 117, 159-165, 2007.

[35] YAN, S.; SALLEY, S. O.; SIMON Ng, K.Y. Simultaneous transesterification and esterification of unrefined or waste oils over ZnO-La_2O_3 catalysts. **Applied Catalysis A: General**, 353, 203-212, 2009.

[36] HASSAN, J.J.; HASSAN, Z.; HASSAN, H.A. High-quality vertically aligned ZnO nanorods synthesized by microwave-assisted CBD with ZnO–PVA complex seed layer on Si substrates. **Journal of Alloys and Compounds**; 509: 6711-6719, 2011.

[37] GUGGENHEIM, S.; MARTIN, R. T. "Definition of clay and clay mineral: joint report of the AIPEA and CMS nomenclature comittees". **Clay Minerals**; 30, 257-259, 1995.

[38] BERGAYA, F. and LAGALY, G. **Handbook of Clay Science.** Chapter 1 - General Introduction: Clays, Clay Minerals, and Clay Science. Vol. 5A. Elsevier Ltd., 2013.

[39] SANTOS, P. S. **Ciência e Tecnologia das Argilas**, Vol.1 Fundamentos, 2ª edição, ed. Edgard Blucher LTDA, 1989.

[40] COELHO, A. C. V.; SANTOS, P. de S. Argilas especiais: o que são, caracterização e propriedades. **Quim. Nova**, 30, 1, 146-152, 2007.

[41] BRIGATTI, M.F.; GALÁN, E. and THENG, B.K.G**. Handbook of Clay Science.** Chapter 2 - Structure and Mineralogy of Clay Minerals. Vol. 5A. Elsevier Ltd., 2013.

[42] CARASTAN, D. J. **Obtenção e caracterização reológica de nanocompósitos de polímeros estirênicos**. Tese (Engenharia Metalúrgica e de Materiais) USP – Escola politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2007.

[43] [b]SILVA, A. R. V., FERREIRA, H. C. Argilas bentoníticas: conceitos, estruturas, propriedades, usos industriais, reservas, produção e produtores/fornecedores nacionais e internacionais**. Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, 3.2, 26-35, 2008.

[44] PERALTA, M.M.C. **Tratamento químico de uma vermiculita visando seu uso em compósitos de polipropileno**. Dissertação (Engenharia Metalúrgica e de Materiais) USP – Escola politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2009.

[45] NETO, E.T.; TEIXEIRA-NETO, E.; TEIXEIRA-NETO, A. A. Modificação química de argilas: desafios científicos e tecnológicos para obtenção de novos produtos com maior valor agregado. **Química Nova**, 32, 3, 809-817, 2009.

[46] BARBOSA, E. M. C. **Materiais mistos nanoestruturados baseados em argilas betonita e cobalto coloidal**. Dissertação (Química). UNICENTRO, Universidade Estadual do Centro-Oeste. Guarapuara-PR, 2009.

[47] FIGUEIREDO, J. L.; RIBEIRO, F. R. **Catálise heterogênea.** Fundação Calouste Gulbenkian, 1. Ed., Lisboa, 1989.

[48] FARIAS, A. F. F.; MOURA, K. F.; SOUZA, J. K.D.; LIMA, R. O.; NASCIMENTO, J. D.S.S.; CUTRIM, A. A.; LONGO, E.; ARAUJO, A. S.; CARVALHO-FILHO, J. R.; SOUZA, A. G. and SANTOS, I. M.G. Biodiesel obtained by ethylic transesterification using CuO, ZnO and CeO_2 supported on bentonite. **Fuel**, 160, 357-365, 2015.

[49] MCCABE, R.W. and ADAMS, J.M. **Handbook of Clay Science**. Chapter 4.3 - Clay Minerals as Catalysts.Vol. 5A, Elsevier Ltda. 2013.

[50] RASHTIZADEH, E.; FARZANEH, F.; GHANDI, M. A comparative study of KOH loaded on double aluminosilicate layers, microporous and mesoporous materials as catalyst for biodiesel production via transesterification of soybean oil. **Fuel,** 89, 3393–3398, 2010.

[51] SOETAREDJO, F. E.; AYUCITRA, A.; ISMADJI, S. and MAUKAR, A. L. KOH/bentonite catalysts for transesterification of palm oil to biodiesel. **Applied Clay Science**, 53, 341–346, 2011.

[52] BOZA, N.; DEGIRMENBASI, N.; KALYON, D. M. Transesterification of canola oil to biodiesel using calcium bentonite functionalized with K compounds. **Applied Catalysis B: Environmental,** 138– 139, 236– 242, 2013.

[53] GHIACI, M..; AGHABARARI, B.; GIL, A. Production of biodiesel by esterification of natural fatty acids over modified organoclay catalysts. **Fuel**, 90, 3382–3389, 2011

[54] SOUZA, S. P. L.; MARQUES, M. R. C. E.; MATTOS, M.C. S. Desenvolvimento sustentável e pensamento complexo – Estudo de caso: o uso de argilas como catalisadores. **Química Nova**, 35, 9, 1891-1894, 2012.

[55] RODRIGUES, M. G. F.; PEREIRA, K. R. O.; VALENZUELA-DIAZ, F. R. Obtenção e caracterização de materiais argilosos quimicamente ativados para utilização em catálise. **Cerâmica,** 52, 260, 2006.

[56] BHATTACHARYYA, K. G.; GUPTA, S. S. Adsorption of a few heavy metals on natural and modified kaolinite and montmorillonite: A review. **Advances in Colloid and Interface Science**, 140, 114 – 131, 2008.

[57] CARRIAZO, J. G.; MOLINA, R.; MORENO, S. A study on Al and Al–Ce–Fe pillaring species and their catalytic potential as they are supported on a bentonite. **Applied Catalysis A: General**. 334, 168–172, 2008.

[58] LI, Y.; Liu, J. R.; JIA, S. Y.; GUO, J. W.; ZHUO, J. and NA, P. TiO_2 pillared montmorillonite as a photoactive adsorbent of arsenic under UV irradiation. **Chemical Engineering Journal**; 191, 66-74, 2012.

[59] VIEIRA, S. S. MAGRIOTIS, Z. M.; SANTOS, N. A.V.; SACZK, A. A.; HORI, C. E. and ARROYO, P. A. Biodiesel production by free fatty acid esterification using lanthanum (La^{3+}) and HZSM-5 based catalysts. **Bioresource technology;** 133, 248-255, 2013.

[60] LEI, S.G., HOA, S.V., TON-THAT M.-T. Effect of clay types on the processing and properties of polypropylene nanocomposites. **Composites Science and Technology**, 66, 1274–1279, 2006.

[61] DEKA, B. K.; MAJI, T. K. Effect of nanoclay and ZnO on the physical and chemical properties of wood polymer nanocomposite. **Journal of Applied Polymer Science**, 124, 2919–2929, 2012.

[62] GALIMBERTI, M.; CIPOLLETTI, V.R. and COOMBS, M. **Handbook of Clay Science**. Chapter 4.4 - Applications of Clay–Polymer Nanocomposites. Vol. 5B, Elsevier Ltda. 2013.

[63] YE, Judi; Li, X.; Hong, J.; Chen, J. and Fan, Q. Photocatalytic degradation of phenol over ZnO nanosheets immobilized on montmorillonite. **Materials Science in Semiconductor Processing**, 39, 17–22, 2015.

[64] JAGTAP, N. Ramaswamy, V.; Oxidation of aniline over titania pillared montmorillonite clays. **Applied Clay Science**; 33, 89–98, 2006.

[65] PARK, H. M.; et al. Chemical Bonding Nature and Mesoporous Structure of Nickel Intercalated Montmorillonite Clay**. Bulletin of the Korean Chemical Society**; 27, 9 1323, 2006.

[66] KHAORAPAPONG, N.; KHUMCHOO, N.; OGAWA, M. Preparation of copper oxide in smectites. **Applied Clay Science;** 104, 238–244, 2015.

[67] KAMADA, K.; Kang, J-H.; Paek, S-M. and Choy, J-H. CeO2-layered aluminosilicate nanohybrids for UV screening. **Journal of Physics and Chemistry of Solids,** 73 1478–1482, 2012.

[68] HUR, S. G.; Kim, T. W.; Hwang, S-J.; Hwang, S-H.; Yang, J. H. and Choy, J-H. Heterostructured nanohybrid of zinc oxide-montmorillonite clay. **Journal of Physical Chemistry B,** 110, 1599-1604, 2006.

[69] CECILIA, J.A.; A-DÍAZ, A.; FRANCO, F.; J-JIMÉNEZ, J. and STORARO, L. CuO-CeO_2 supported on montmorillonite-derived porous clay heterostructures (PCH) for preferential CO oxidation in H_2-rich stream. **Catalysis Today** 253, 126–136, 2015.

[70] MOTSHEKGA, S.C.; RAY, S. S.; ONYANGO, M. S. and MOMBA, M.N.B. Preparation and antibacterial activity of chitosan-based nanocomposites containing bentonite-supported silver and zinc oxide nanoparticles for water disinfection. **Applied Clay Science** 114, 330–339, 2015.

[71] KUMAR, J. P.; RAMACHARYULU, P.V.R.K.; PRASAD, G.K. and SINGH, B. Montmorillonites supported with metal oxide nanoparticles for decontamination of sulfur mustard. **Applied Clay Science**, 116–117, 263–272, 2015.

[72] SUCHITHRA, P. S.; Shadiya, C.P.; Mohamed, A. P.; Velusamy, P. and Ananthakumar, S. One-pot microwave mediated growth of heterostructured ZnO@AlSi as a potential dual-function eco-catalyst for treating hazardous pollutants in water resources. **Applied Catalysis B: Environmental,** 130– 131, 44– 53, 2013.

[73] KHUMCHOO, N.; KHAORAPAPONG, N.; OGAWA, M. Formation of zinc oxide particles in cetyltrimethylammonium-smectites. **Applied Clay Science,** 105–106, 236–242, 2015.

[74] TRAN, T. H. and NGUYEN, V. T. Copper oxide nanomaterials prepared by solution methods, some properties and potential applications: A Brief Review. **International scholarly research notices**, 14, 2014.

[75] SHUANG, L.; XIAODONG, W.; DUAN, W.; RUI, R. Ceria-based catalysts for soot oxidation: a review. **Journal of Rare Earths;** 33, 6, 567, 2015.

[76] TSUMEKAWA, S.; ITO, S.; KAWAZOE, Y. Surface structures of cerium oxide nanocrystalline particles from the size dependence of the lattice parameters. **Applied Physics Letters;** 85, 3845, 2004.

[77] ALVES, A. K.; BERUTTI, F. A.; SÁNCHEZ, F. A. L. **Nanostructured Materials for Engineering Applications:** Nanomaterials and Catalysis. Ed. Springer Berlin Heidelberg, 93-117, 2011.

[78] FERREIRA, D. C. **Síntese e caracterização de nanopartículas de CeO_{2-x} e avaliação de sua atividade catalítica**. Dissertação (Física) UFMG – Universidade Federal de Minas Gerais, Minas Gerais, 2013.

[79] ESCH, F.; FABRIS, S.; ZHOU, L.; MONTINI, T.; AFRICH, C.; FORNASIERO, P.; COMELLI, G. and ROSEI, R. Electron Localization Determines Defect Formation on Ceria Substrates. **Science**, 309, 752, 2005.

[80] HILEY, C.I.; FISHER, J. M.; THOMPSETT, D.; KASHTIBAN, R. J.; SLOAN, J.; and WALTON, R. I. Incorporation of square-planar Pd^{2+} in fluorite CeO_2: hydrothermal preparation, local structure, redox properties and stability. **Journal of Materials Chemistry A**, 3, 13072-13079, 2015.

[81] HEGDE, M.S. and Bera, P. Noble metal ion substituted CeO_2 catalysts: Electronic interaction between noble metal ions and CeO_2 lattice. **Catalysis Today.** 253, 40–50, 2015.

[82] MICELI, P.; BENSAID, S.; RUSSO, N. and FINO, D. Effect of the morphological and surface properties of CeO_2-based catalysts on the soot oxidation activity. **Chemical Engineering Journal**. 15, 190–198, 10/2015.

[83] WEIJUN, D.; DONGHUI, C.; LIANG, C. Synthesis of monodisperse CeO_2 hollow. spheres with enhanced photocatalytic activity. **Ceramics International**. 41, 9, Part A, 11570–11575, 11/2015.

[84] LIU, Y. H.; ZUO, J. C.; REN, X. F. and YONG, L. Synthesis and character of cerium oxide (CeO_2) nanoparticles by the precipitation method. **Metalurgija**, 53, 4, 463-465, 2014.

[85] GHIJSEN, J.; H. TJENG, H.; ELP, J. V.; ESKES, H.; WESTERINK, J. and SAWATZKY, G. A. Electronic structure of Cu_2O and CuO. **Physical review B**; 38, 16, 322-330, 1988.

[86] MOURA, A. P.; CAVALCANTE, L.S.; SCZANCOSKI, J.C.; STROPPA, D.G.; PARIS, E.C.; RAMIREZ, A.J.; VARELA, J.A. and LONGO, E. Structure and growth mechanism of CuO plates obtained by microwave-hydrothermal without surfactants. **Advanced powder technology**, 21, 197–202, 2010.

[87] DAR, M.A.; KIM, Y.S.; KIM, W.B.; SOHN, J.M. and SHIN, H.S. Structural and magnetic properties of CuO nanoneedles synthesized by hydrothermal method. **Applied Surface Science;** 254, 7477–7481, 2008.

[88] ÖZGUR, Ü.; ALIVOV, Y. I.; LIU, C.; TEKE, A.; RESHCHIKOV, M. A.; DOĞAN, S.; AVRUTIN, V.; CHO, S.-J. and MORKOÇ, H. Comprehensive Review of ZnO Materials and devices. **Journal of Applied Physics**, 98, 1-103, 2005.

[89] WANG, Z. L. "Zinc oxide nanostructures: growth, properties and applications. **Journal of Physics-Condensed Matter**, 16, 25, 829-858, 2004.

[90] SILVA, R. F. **Filmes de óxido de zinco dopado com alumínio ou európio: preparação e caracterização**. Tese (Química) USP – Universidade de São Paulo, Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto, Ribeirão Preto-SP, 2001.

[91] FELTRIN, C. W. **Síntese e propriedades do ZnO: correlação entre propriedades estruturais e atividade fotocatalítica**. Dissertação (Química) UFRG – Universidade Federal Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2010.

[92] COSTA, A. C. F. M.; RAMALHO, M. A. F.; NEIVA, L. S.; ALVES-Jr, S.; KIMINAMI, R. H. G. A. and GAMA, L. Avaliação do tamanho da partícula do ZnO obtido pelo método Pechini. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, 2.3, 14-19, 2007.

[93] VAEZI, M.R. and SADRNEZHAAD, S.K. Nanopowder synthesis of zinc oxide via solochemical processing. **Materials and Design**, 28, 515-519, 2007.

[94] VAEZI, M. R. Two-step solochemical synthesis of ZnO/TiO_2 nanocomposite materials. **Journal of Materials Processing Technology**, 205, 332-337, 2008.

[95] HU, Y. and CHEN, H.J. Preparation and characterization of nanocrystalline ZnO particles from a hydrothermal process. **Journal of Nanoparticle Research,** 10, 401-407, 2008.

[96] SINGH, S.; THIYAGARAJAN, P.; KANT, K. M.; ANITA, D.; THIRUPATHIAH, S.; RAMA, N.; TIWARI, B.; KOTTAISAMY, M.; and RAO, M. S. R. Structure, microstructure and physical properties of ZnO based materials in various forms: bulk, thin film and nano. **Journal of Physics D: Applied Physics**, 40, 6312-6327, 2007.

[97] ALBA-RUBIO, A. C.; S-GONZÁLEZ, J.; M-ROBLES, J. M.; M-TOST, R.; M-ALONSO, D.; J-LÓPEZ, A. and M-TORRES, P. Heterogeneous transesterification processes by using CaO supported on zinc oxide as basic catalysts. **Catalysis Today.** 149, 281-287, 2010.

[98] LIANG, H-q.; PAN, L-z.; LIU, Z-j. Synthesis and photoluminescence properties of ZnO nanowires and nanorods by thermal oxidation of Zn precursors. **Materials Letters,** 62, 1797 –1800, 2008.

[99] PARIDA, K. M.; DASH, S.S. and DAS, D.P. Physico-chemical characterization and photocatalytic activity of zinc oxide prepared by various methods. **Journal of Colloid and Interface Science**; 298, 787-793, 2006.

[100] KIM, J. H.; HONG, Y. C. and UHM, H. S. Synthesis of oxide nanoparticles via microwave plasma decomposition of initial materials. **Surface & Coatings Technology**; 201, 5114–5120, 2007.

[101] HUANG, J. H.; XIA, C.; CAO, L. and ZENG, X. Facile microwave hydrothermal synthesis of zinc oxide one-dimensional nanostructure with three - dimensional morphology. **Materials Science and Engineering B**; 150, 187-193, 2008.

[102] KOMARNENI, S.; BRUNO, M.; MARIANI, E. Synthesis of ZnO with and without microwaves. **Material Research Bulletin**; 35, 1843, 2000.

[103] SHAPOREV, A. S.; IVANOV, V. K.; BARANCHIKOV, A. E. and TRET'YAKOV, Y. D. Microwave-Assisted Hydrothermal Synthesis and Photocatalytic Activity of ZnO. **Inorganic Materials;** 43, 35-39, 2007.

[104] OLIVEIRA, A. L. M.; **ZnO nanométrico pelo método hidrotermal de micro-ondas**. Dissertação (Química) UFPB – Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa – PB, 2009.

[105] XU, H.Y.; WANG, H.; ZHANG, YC.; HE, WL.; ZHU, MK.; WANG, B. and YAN, H. Hydrothermal synthesis of zinc oxide powders with controllable morphology. **Ceramics. International.** 30, 93, 2004.

[106] CAO, S.W.; ZHU, Y.J. Iron oxide hollow spheres: Microwave–hydrothermal ionic liquid preparation, formation mechanism, crystal phase and morphology control and properties. **Acta Materialia;** 57, 2154–2165, 2009.

[107] SREEJA, V.; JOY, P.A. Microwave–hydrothermal synthesis of γ-Fe_2O_3 nanoparticles and their magnetic properties. **Materials Research Bulletin**, 42, 1570–1576, 2007.

[108] KEYSON, D.; VOLANTI, D.P.; CAVALCANTE, L.S.; SIMÕES, A.Z.; VARELA, J.A. and LONGO, E. CuO urchin-nanostructures synthesized from a domestic hydrothermal microwave method. **Materials Research Bulletin**; 43, 771–775, 2008.

[109] LIU, F. and ZHANG, Y. Controllable growth of ''multi-level tower'' ZnO for biodiesel production. **Ceramics International**; 37, 3193–3202, 2011.

[110] PAPARGYRIS, D.A.; DAY, R.J.; NESBITT, A. and BAKAVOS, D. Comparison of the mechanical and physical properties of a carbon fibre epoxy composite manufactured by resin transfer moulding using conventional and microwave heating. **Composites Science and Technology**; 68, 1854–1861, 2008.

[111] BARBOZA, A.C.R.N.; CRUZ, C. V. M. S.; GRAZIANI, M. B.; LORENZETTI, M. C. F.; SABADINI, E. Aquecimento em forno de microondas / desenvolvimento de alguns conceitos fundamentais. **Química Nova**, 24, 901-904, 2001.

[112] KEYSON, D.; LONGO, E.; VASCONCELOS, J. S.; VARELA, J. A.; ÉBER, S.; DERMADEROSIAN, A. Síntese e processamento de cerâmicas em forno de micro-ondas doméstico. **Cerâmica**, 52, 50-56, 2006.

[113] KINGSTON, H. M.; JASSIE**,** L. B. **Introduction to Microwave Sample Preparation**, ACS Prof. Ref. Book, Washington D.C., EUA, 93, 1988.

[114] FORTUNY, M.; RAMOS, A. L. D.; DARIVA, C.; EGUES, S. M. da S. e SANTOS, A. F. Principais Aplicações das micro-ondas na produção e refino de petróleo. **Química Nova**, v. 31, p.1553- 1561, 2008.

[115] MENEZES, R. R.; SOUTO, P.M.; KIMINAMI, R.H.G.A. Sinterização de cerâmicas em microondas. Parte I: Aspectos fundamentais. **Cerâmica**, 53, 1-10, 2007.

[116] MENEZES, R. R.; SOUTO, P.M.; KIMINAMI, R.H.G.A. Microwave hybrid fast sintering of porcelain bodies. **Journal of Materials Processing Technology,** 190, 223-229, 2007.

[117] YANG, C.; WANG, J.; XIAO, F. and SU, X. Microwave hydrothermal disassembly for evolution from CuO dendrites to nanosheets and their applications in catalysis and photo-catalysis. **Powder Technology**, 264, 36–42, 2014.

[118] YANG, C.; SU, X.; WANG, J.; CAO, X.; WANG, S. and ZHANG, L. Facile microwave-assisted hydrothermal synthesis of varied-shaped CuO nanoparticles and their gas sensing properties**. Sensors and Actuators B**, **Chemical** 185, 159–165 2013.

[119] SHI, L.; YANG, C.; SU, X.; WANG, J.; XIAO, F.; FAN, J.; FENG, C. and SUN, H. Microwave-hydrothermal synthesis of CuO nanorods and their catalytic applications in sodium humate synthesis and RhB degradation. **Ceramics International**; 40, 5103–5106, 2014.

[120] ARAUJO, V. D.; AVANSI, W.; CARVALHO, H. B. de; MOREIRA, M. L.; LONGO, E.; RIBEIRO, C.; and BERNARDI, M. I. B. CeO_2 nanoparticles synthesized by a microwave-assisted hydrothermal method: evolution from nanospheres to nanorods. **Crystal Engineering Communications,** 14, 1150–1154, 2012.

[121] CAO, C-Y; CUI, Z-M.; CHEN, C-Q.; SONG, W-G. and CAI, W. Ceria hollow nanospheres produced by a template-free microwave-assisted hydrothermal method for heavy metal ion removal and catalysis**. Journal of Physical Chemistry C,** 114, 9865–9870, 2010.

[122] BARRETO, G. P.; MORALES, G.; and QUINTANILLA, M. L. L.; microwave assisted synthesis of ZnO nanoparticles: effect of precursor reagents, temperature, irradiation time, and additives on nano-ZnO morphology development. **Journal of Materials**, 1-11, 2013.

[123] CHO, S.; JUNG S-H. and LEE K-H. Morphology-controlled growth of ZnO nanostructures using microwave irradiation: from basic to complex structures. **Journal of Physical Chemistry C**, 112, 12769–12776, 2008.

[124] RAM, S. D. G.; KULANDAINATHAN, M. A.; RAVI, G. On the study of pH effects in the microwave enhanced rapid synthesis of nano-ZnO. **Applied Physics A**: **Materials Science & Processing,** 99, 197–203, 2010.

[125] ALVES, J. de O. **Espectrometria de massas com ionização electrospray (esi-ms) e métodos quimiométricos: Caracterização de azeites de oliva (extra virgem e puro) e outros óleos vegetais e quantificação de óleos adulterantes em azeite de oliva extra virgem**. Dissertação (Química) UFMG – Universidade Federal de Minas Gerais, 2010.

[126] DEMIRBAS, A. Biodiesel fuels from vegetable oils via catalytic and non-catalytic supercritical alcohol transesterifications and other methods: a survey. **Energy Conversionand Management,** 44, 2093–2109, 2003.

[127] KUMAR, A.; OSEMBO, S.O.; NAMANGO, S. S. and KIRIAMITI, K. H. Heterogeneous basic catalysts for transesterification of vegetable oils: A review. **Proceedings of the 2012 mechanical engineering conference on sustainable research and innovation**, 4, 3-4 2012.

[128] MEHER, L. C., SAGAR, D. V., NAIK, S. N. Methanolysis of pongamia pinnata (karanja) oil for production of biodiesel. **Journal of scientific & industrial research**, 63, 913-918, 2004.

[129] MARCHETTI, J.M.; MIGUEL, V.U.; ERRAZU, A.F. Possible methods for biodiesel production. **Renewable and sustainable energy reviews**. 11, 1300–1311, 2007.

[130] CAETANO, C. S.; Fonseca, I.M.; Ramos, A.M.; Vital, J. and Castanheiro, J.E. Esterification of free fatty acids with methanol using heteropolyacids immobilized on silica. **Catalysis Communications**, 9, 1996-1999, 2008.

[131] ALTIC, L. E. P. **Characterization of the esterification reaction in high free fatty acid oils.** Dissertação (Mecânica) Faculdade de Engenharia Mecânica, USF – University of South Florida, 2010.

[132] FERNANDES, J. L. N., SOUZA, R. O. M. A. de and AZEREDO, R. B. de V. ^{13}C NMR quantification of mono and diacylglycerols obtained through the solvent-free lipase-catalyzed esterification of saturated fatty acids. **Magnetic Resonance in Chemistry**, 50, 424–428, 2012.

[133] CARMO Jr, A. C.; Souza, L. K. C. de; COSTA, C. E. F. da; LONGO, E.; ZAMIAN, J. R. and ROCHA FILHO, G. N. Production of biodiesel by esterification of palmitic acid over mesoporous alumino silicate Al-MCM-41. **Fuel**, 88, 461-468, 2008.

[134] HATTORI, H. Solid base catalysts: fundamentals and their applications in organicreactions. **Applied Catalysis A: General,** 504, 103–109, 2015.

[135] MEIRELES, B. A. and PEREIRA, V.L. P. Synthesis of bio-additives: transesterification of ethyl acetate with glycerol. **Journal of the Brazilian Chemical Society,** 24, 1, 17-25, 2013.

[136] STEENE, E. V. de; CLERCQ, J. De; THYBAUT, J. W. Adsorption and reaction in the transesterification of ethyl acetate with methanol on lewatit K1221. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, 359, 57–68, 2012.

[137] ENCINAR, J.M.; GONZÁLEZ, J.F. and REINARES, A. R. Ethanolysis of used frying oil. Biodiesel preparation and characterization. **Fuel Processing Technology,** 88, 13–522, 2007.

[138] SHIRAZI, M.M.A.; KARGARI, A.; BAZGIR, S.; TABATABAEI, M.; SHIRAZI, M.J.A.; ABDULLAH, M.S.; MATSUURA, T. and ISMAIL, A.F. Characterization of electrospun polystyrene membrane for treatment of biodiesel's water-washing effluent using atomic force microscopy. **Desalination** 329, 1–8, 2013.

[139] BRITO, J. F. de; FERREIRA, L.de O.; e SILVA, J. P. da. Tratamento da água de purificação do biodiesel utilizando eletrofloculação. **Química. Nova**, 35, 4, 728-732, 2012.

[140] WU, H.; ZHANG, J.; LIU, Y.; ZHENG, J. and WEI, Q. Biodiesel production from jatropha oil using mesoporous molecular sieves supporting K_2SiO_3 as catalysts for transesterification. **Fuel Processing Technology,** 119, 114–120, 2014.

[141] JITPUTTI, J.; KITIYANAN, B.; RANGSUNVIGIT, P.; BUNYAKIAT, K.; ATTANATHO, L. and JENVANITPANJAKUL, P. Transesterification of crude palm kernel oil and crude coconut oil by different solid catalysts. **Chemical Engineering Journal**, 116, 61–66, 2006.

[142] ENDALEW, A. K.; KIROS, Y. and ZANZI, R. Heterogeneous catalysis for biodiesel production from Jatropha curcas oil (JCO). **Energy**. 36, 2693-2700, 2011.

[143] CORDEIRO, C. S.; SILVA, F. R. da; WYPYCH, F. e RAMOS, L. P. Catalisadores heterogêneos para a produção de monoésteres graxos (biodiesel). **Quim. Nova**, 34, 3, 477-486, 2011.

[144] CORRO, G.; BAÑUELOS, F.; VIDAL, E. and CEBADA, S. Measurements of surface acidity of solid catalysts for free fatty acids esterification in Jatropha curcas crude oil for biodiesel production. **Fuel**, 115, 625–628, 2014.

[145] LEE, H.V.; T-YAP, Y.H.; HUSSEIN, M.Z. and YUNUS, R. Transesterification of jatropha oil with methanol over Mg-Zn mixed metal oxide catalysts. **Energy** 49, 12-18, 2013.

[146] MGUNI, L. L.; MUKENGA, M.; MUZENDA, E.; JALAMA, K. and MEIJBOOM, R. Expanding the synthesis of Stöber spheres: towards the synthesis of nano-magnesium oxide and nano-zinc oxide. **Journal of Sol-Gel Science and Technology,** 66:91–99, 2013.

[147] XIE, W.; YANG Z. and CHUN H. Catalytic properties of lithium-doped ZnO catalysts used for biodiesel preparations. **Industrial & Engineering Chemistry Research,** 46, 7942-7949, 2007.

[148] HAMEED, B. H., LAI, L. F. and CHIN, L. H. Production of biodiesel from palm oil (Elaeis guineensis) using heterogeneous catalyst: An optimized process. **Fuel Processing Technology**, 90, 606-610, 2009.

[149] KARMEE, S. K. and CHADHA, A. Preparation of biodiesel from crude oil of Pongamia pinnata. **Bioresource Technology**, 96, 1425-1429, 2005.

[150] LUKIĆ, I.; KESIĆ, Z.; MAKSIMOVIĆ, S.; ZDUJIĆ, M.; LIU, H.; KRSTIĆ, J. and SKALA, D. Kinetics of sunflower and used vegetable oil methanolysis catalyzed by CaO.ZnO. **Fuel**, 113, 367–378, 2013.

[151] YAN, S.; MOHAN, S.; DIMAGGIO, C.; KIM, M.; SIMON NG, K.Y. and SALLEY, S. O. Long term activity of modified ZnO nanoparticles for transesterification. **Fuel**, 89, 2844–2852, 2010.

[152] CORRO, G.; PAL, U. and TELLEZ, N. Biodiesel production from Jatropha curcas crude oil using ZnO/SiO_2 photocatalyst for free fatty acids esterification. **Applied Catalysis B: Environmental**, 129, 39– 47, 2013.

[153] THIRUNAVUKKARASU, K.; SANKARANARAYANAN, T. M.; PANDURANGAN, A.; SHANTHI, R. V. and SIVASANKER, S. The role of surface Zn^{2+} ions in the transesterification of vegetable oils over ZnO supported on Al_2O_3 and Fe_2O_3. **Catal. Sci. Technol.**, 4, 851, 2014.

[154] WAN, L.; LIU, H. and SKALA, D. Biodiesel production from soybean oil in subcritical methanol using $MnCO_3$/ZnO as catalyst. **Applied Catalysis B: Environmental**, 152–153, 352–359, 2014.

[155] FAN, F.; GAO, C.; JIA, L. and GUO, X. Synthesis of biodiesel over ZnO/$Ca(OH)_2$/KF catalyst prepared by the grinding method. **Research on Chemical Intermediates**, 40:157–167, 2014.

[156] SINGH, D.; Bhoi, R.; Ganesh, A. and Mahajani, S. Synthesis of Biodiesel from vegetable oil using supported metal oxide catalysts. **Energy Fuels**. 28, 2743−2753, 2014.

[157] AGHABARARI, B.; DOROSTKAR, N. Modified bentonite as catalyst for esterification of oleic acid and ethanol. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers,** 45, 1468–1473, 2014.

[158] DALL'OGLIO, E. L.; RIBEIRO, F.; VASCONCELOS, L. G.; SOUSA JR, P. T. Uso da radiação de microondas para produção de biodiesel. **Revista Biodiesel**, Monte Alto - SP, 21, 34 - 36, 2007.

[159] RODRIGUES, M. I. e LEMMA, A. F. **Planejamento de experimentos e otimização de processos**. Ed. Casa do pão. Campinas-SP, 2005.

[160] BENÍCIO, B. N. de. SCARMINIO, I. S. e BRUNS, R. E. **Como fazer experimentos**. Ed. Unicamp. Campinas-SP, 2007.

[161] A-RAHMAN, M. N.; DOROODIAN, M.; KAMARULZAMAN, Y. and MUHAMAD, N. Designing and validating a model for measuring sustainability of overall innovation capability of small and medium-sized enterprises. **Sustainability**, 2015, 7, 537-562.

[162] ARAGÃO, N. M. de; VELOSO, M. C. da C.; ANDRADE, J. B. de. Validação de métodos cromatográficos de análise – um experimento de fácil aplicação utilizando cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) e os princípios da "química verde" na determinação de metilxantinas em bebidas. **Química Nova**, 32, 9, 2476-2481, 2009

[163] HAMEED , B.H.; LAI, L.F. and CHIN, L.H. Production of biodiesel from palm oil (Elaeis guineensis) using heterogeneous catalyst: An optimized process. **Fuel Processing Technology**, 90, 606–610, 2009.

[164] FERREIRA, M. M. C. e TEÓFILO, R. F. Quimiometria II: Planilhas eletrônicas para cálculos de planejamentos experimentais, um tutorial. **Química Nova**, 29, 2, 338-350, 2006.

[165] FERREIRA, C. V. **Otimização do processo de produção de biodiesel a partir de óleos de mamona e algodão**. Dissertação (Engenharia Química) UFPE – Universidade Federal do Pernambuco, Recife-PE, 2007.

[166] LI, Y-R.; SHUE, M-F.; HSU, Y-C.; LAI, W-L. and CHEN, J-J. Application of factorial design methodology for optimization of transesterification reaction of microalgae lipids. **Energy Procedia**, 52, 377-382, 2014.

[167] SCHNEIDER, R. de C. de S.; MOCELLIN, R.; TRINDADE, M. M. da; LARA, L. R. S. and FERRÃO, M. F. Used frying oil biodiesel production: Experimental factorial design and multivariate analysis**. TECNO-LÓGICA**, Santa Cruz do Sul, v.13, n.1, p.19-24, 2009.

[168] FERDOUS, K.; UDDIN, M. R.; UDDIN, M. R.; KHAN, M. R. and ISLAM, M. A. Preparation and Optimization of Biodiesel Production from Mixed Feedstock Oil. **Chemical Engineering and Science**, 1, 4, 62-66, 2013.

[169] TOMES, D.; LAKSHMANAN, P.; SONGSTAD, D. **Biofuels**: Global impact on renewable energy, production agriculture, and technological advancements. Ed. Springer Science+Business Media, LLC, New York, 2011.

[170] CARTONI, C. R. **Avaliação de catalisadores alcalinos na produção do biodiesel metílico derivado do óleo de soja: análise térmica, econômica e ambiental**. Dissertação (Engenharia Química) USP – Universidade de São Paulo, Lorena-SP, 2009.

[171] KONGE, K.L. and SABNIS, A.S. Synthesis and characterization of soybean oil based biodiesel under optimal sonication power. **Research Journal of Engineering Sciences**. 2(7), 26-32, 2013.

[172] SOARES, J. F. **Catalisadores de paládio suportado em carvão ativado para produção de biocombustíveis**. Dissertação (Química) UFPB – Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa – PB, 2011.

[173] SILVA, A.O.S.; SOUZA, M. J. B.; AQUINO, J. M. F. B.; FERNANDES Jr., V. J. and ARAUJO, A. S. Acid properties of the HZSM-12 zeolite with different Si/Al ratio by thermo-programmed desorption. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, 76: 783–79, 2004.

[174] KULKARNI, M. G.; DALAI, A. K. Waste cooking oil - An economical source for biodiesel: A Review. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, 45, 2901-2913, 2006.

[175] LÓPEZ, J. M.; COTA, T. del N.J. G.; MONTERROSAS, E.E. G.; MARTÍNEZ, R. N.; GONZÁLEZ, V.M. de la C.; FLORES, J.L. A. and ORTEGA, Y. R. Kinetic study by ^{1}H nuclear magnetic resonance spectroscopy for biodiesel production from castor oil; **Chemical Engineering Journal**, 178, 391– 397, 2011.

[176] TARIQ, M.; ALI, S.; AHMAD, F.; AHMAD, M.; ZAFAR, M.; KHALID N.; and KHAN, M. A. Identification, FT-IR, NMR (^{1}H and ^{13}C) and GC/MS studies of fatty acid methyl esters in biodiesel from rocket seed oil; **Fuel Processing Technology**, 92, 336–341, 2011.

[177] GHESTI, G. F.; MACEDO, J. L. de; RESCK, I. S.; DIAS, J. A. and DIAS, S. C. L. FT-Raman spectroscopy quantification of biodiesel in a progressive soybean oil transesterification reaction and its correlation with ^{1}H NMR spectroscopy methods. **Energy & Fuels**, 21, 5, 2007.

[178] HILDEBRANDO, E. A.; S-VALENZUELA, M. G.; NEVES, R. F. and V-DIAZ, F. R. Síntese e caracterização de argila esmectita Zn-estevensita. **Cerâmica**, 60, 273-278, 2014.

[179] LIU, H.; LIU, D.; YUAN, P.; TAN, D.; CAI, J.; HE, H.; ZHU, J. and SONG, Z. Studies on the solid acidity of heated and cation-exchanged montmorillonite using n-butylamine titration in non-aqueous system and diffuse reflectance Fourier transform infrared (DRIFT) spectroscopy. **Physical Chemistry Minerals**, 40, 479–489, 2013.

[180] M-BROWN, J. L.; B-LEMA, C. M.; SÁNCHEZ, R. M. T.; MERCADER, R. C. and AFONSO, M. dos S. Adsorption of picloram herbicide on iron oxide pillared montmorillonite**. Applied Clay Science**, 53, 25-33, 2012.

[181] MISHRA, B. G. and RAO, G. R. Cerium containing Al- and Zr--pillared clays: Promoting effect of cerium (III) ions on structural and catalytic properties**. Journal of Porous Materials,** 12, 171–181, 2005.

[182] TOMIĆ, Z. P.; LOGAR, V. P.; BABIC, B. M.; ROGAN, J. R. and MAKRESKI, P.; Comparison of structural, textural and thermal characteristics of pure and acid treated bentonites from Aleksinac and Petrovac (Serbia). **Spectrochimica Acta, Part A**: **Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, 82, 389– 395, 2011.

[183] WANG, W.; WANG, X.; SONG, C.; WEI, X.; DING, J. and XIAO, J. Sulfuric acid modified bentonite as the support of tetraethylenepentamine for CO_2 capture. **Energy Fuels**, 27, 1538−1546, 2013.

[184] FRENKEL, M. Surface acidity of montmorillonites. **Clays and Clay Minerals,** 22: 435-441, 1974.

[185] RUIZ, J. A. C.; MELO, D. M.A.; SOUZA, J. R. and ALCAZAR, L. O. Determination of total acid in palygorskite chemically modified by n-butylamine thermodesorption. **Materials Research,** 5, 2, 173-178, 2002.

[186] R-BUENO, F. D.; G-RODÍGUEZ, A.; M-ARJONA, A. and R-P –CABALLERO, F. J. DEL; Acidity of montmorillonite-(Ce or Zr) phosphate cross-linked compounds. **Clays and Clay Minerals**, 43, 5, 554-561, 1995.

[187] KEIDAR, O.; LAPIDES, I.; SHOVAL, S. and YARIV, S. Thermogravimetry and differential thermal analysis of montmorillonite treated with 1,4-diaminoanthraquinone. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, 120, 33–43, 2015.

[188] COMPTON, D. L.; LASZLO, J. A.; APPELL, M.; VERMILLION, K. E. and EVANS, K. O. Synthesis, Purification, and Acyl Migration Kinetics of 2-Monoricinoleoylglycerol**.** **Journal of the American Oil Chemists' Society**, 91, 271–279, 2014.

[189] GUZATTO, R.; DEFFERRARI, D.; REIZNAUTT, Q. B.; CADORE, Í. R. and SAMIOS, D. Transesterification double step process modification for ethyl ester biodiesel production from vegetable and waste oils. **Fuel**, 92, 197–203, 2012.

[190] COSTA NETO, P. R.; CARO, M. S. B.; MAZZUCO, L. M. and NASCIMENTO, M. da G. Quantification of Soybean Oil Ethanolysis with ^{1}H NMR. **Journal of the American Oil Chemists' Society,** 81, 12, 1111-1114, 2004.

[191] GELBARD, G.; BRÈS, O.; VARGAS, R.M.; VIELFAURE, F. and SCHUCHARDT, U.E. ^{1}H nuclear magnetic resonance determination of the yield of the transesterification of rapeseed oil with methanol. **Journal of the American Oil Chemists' Society,** 72(10), 1239–41, 1995.

[192] MONTEIRO, M.R.; AMBROZIN, A.R.P.; LIÃO, L.M. and FERREIRA, A.G. Determination of biodiesel blend levels in different diesel samples by ^{1}H NMR, **Fuel**, 88, 691–696, 2009.

[193] CASAS, A.; RAMOS, M.J.; PÉREZ, Á.; SIMÓN, A.; L-TORRES, C. and MORENO, A. Rapid quantitative determination by ^{13}C NMR of the composition of acetylglycerol mixtures as byproduct in biodiesel synthesis; **Fuel**, 92, 180–186, 2012.

[194] MOREIRA, A. B. R.; PEREZ, V. H.; ZANIN, G. M. and CASTRO, H. F. de; Biodiesel synthesis by enzymatic transesterification of palm oil with ethanol using lipases from several sources immobilized on silica–PVA composite. **Energy & Fuels**, 21, 3689–3694, 2007.

[195] SIDDIQUI, N.; SIM, J.; SILWOOD, C. J. L.; TOMS, H.; ILES, R. A. and GROOTVELD, M. Multicomponent analysis of encapsulated marine oil supplements using high-resolution ^{1}H and ^{13}C NMR techniques. **Journal of Lipid Research**, 44, 2406-2427, 2003.

[196] BONELLI, B.; COZZOLINO, M.; TESSER, R.; DI-SERIO, M.; PIUMETTI, M.; GARRONE, E. and SANTACESARIA, E. Study of the surface acidity of TiO_2/SiO_2 catalysts by means of FTIR measurements of CO and NH_3 adsorption. **Journal of Catalysis,** 246, 293–300, 2007.

[197] MAHMOOD, T.; SADDIQUE, M. T.; NAEEM, A.; WESTERHOFF, P.; MUSTAFA, S. and ALUM, A. Comparison of different methods for the point of zero charge determination of NiO. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, 50, 10017–10023, 2011.

[198] CRISTIANO, E.; HU, Y-J.; SIEGFRIED, M.; KAPLAN, D. and NITSCHE, H. A comparison of point of zero charge measurement methodology. **Clays and Clay Minerals**, 59, 2, 107–115, 2011.

[199] BRITO, S. L. M.; GOUVÊA, D. e GANZELLA, R. Estudo da adsorção de dispersante à base de poliacrilato em um sistema varistor comercial: caracterização físico-química. **Cerâmica**, 51, 30-36, 2005.

[200] GUSTAFFSON, J. P. **Visual Minteq - version 3.0 - 2012**. Disponível em: http://vminteq.lwr.kth.se/. Acesso em 05 novembro 2015.

[201] ISMAIL, I. H.; IBRAHIM, K.; KHAIRUDDEAN, M.; YEN, T. S. and WAN, Y. C. Time growing comparison for ZnO nanorod by using microwave irradiation method. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, 72, 369–374, 2014.

[202] ZOU, X.; FAN, H.; TIAN, Y.; ZHANG, M. and YAN, X. Microwave-assisted hydrothermal synthesis of Cu/Cu_2O hollow spheres with enhanced photocatalytic and gas sensing activities at room temperature. **Dalton Transactions**, 44, 7811–7821, 2015.

[203] MIN, F.; PENG, C.; LIU, L. Investigation on hydration layers of fine claymineral particles in different electrolyte aqueous solutions. **Powder Technology,** 283, 368–372, 2015.

[204] LUCKHAM, P. F.; ROSSI, S. The colloidal and rheological properties of bentonite suspensions. **Advances in Colloid and Interface Science**, 82, 43-92, 1999.

[205] PETIT, S. and MADEJOVA, J. **Handbook of Clay Science**. Chapter 2.7 - Fourier Transform Infrared Spectroscopy. Vol. 5B, Elsevier Ltda. 2013.

[206] MADEJOVA, J. FTIR techniques in clay mineral studies. **Vibrational Spectroscopy,** 31, 1–10, 2003.

[207] ZHANG, Y.; LIU, Q.; WU, Z. and ZHANG, Y. Thermal behavior analysis of two bentonite samples selected from China. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry,** 121, 1287–1295, 2015.

[208] MADEJOVA, J.; BUJDÁK, J.; JANEK, M. and KOMADEL, P. Comparative FT-IR study of structural modifications during acid treatment of dioctahedral smectites and hectorite. **Spectrochimica Acta, Part A**: **Molecular and Biomolecular Spectroscopy,** 54, 1397–1406, 1998.

[209] KORRIR, A.; KASMI, A. El; ASSEBBAN, M.; SOUIKNY, A.; HAFFANE, S.; ACHAK, O. and CHAFIK, T. Non-calorimetric determination of the adsorption heat of volatile organic compounds under dynamic conditions. **Catalysts,** 5, 653-670, 2015.

[210] AL-OTHMAN. Z. A., **A** Review: Fundamental Aspects of Silicate Mesoporous Materials**. Materials**, 5, 2874-2902, 2012.

[211] SING, K. S. W. Reporting physisorption data for gas/solid systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity. **Pure & Applied Chemistry**, 54, 11, 22OI—22l8, 1982.

[212] MICHOT, L. J. and VILLIÉRAS, F. **Handbook of Clay Science**. Chapter 2.10 - Surface Area and Porosity, 5B, Elsevier Ltd., 2013.

[213] H-ASHTIANI, M**.** Characterization of nano-porous bentonite (Montmorillonite) particles using FTIR and BET-BJH analyses. **Particle & Particle Systems Characterization,** 28, 71–76, 2011.

[214] NOYAN, H.; ONAL, M. and SARIKAYA, Y. The effect of heating on the surface area, porosity and surface acidity of a bentonite. **Clays and Clay Minerals**, 54, 3, 375-381, 2006.

[215] KHAORAPAPONG, N.; KHUMCHOO, N.; OGAWA, M. Preparation of copper oxide in smectites. **Applied Clay Science,** 104, 238–244, 2015.

[216] AZHAR, F. F.; OLAD, A.; MIRMOHSENI, A. Development of novel hybrid nanocomposites based on natural biodegradable polymer–montmorillonite/polyaniline: preparation and characterization. **Polymer Bulletin**, 71, 1591–1610, 2014.

[217] BERGAYA, F.; DETELLIER, C.; LAMBERT, J.-F. and LAGALY, G. **Handbook of Clay Science**. Chapter 13.0 - Introduction to clay–polymer Nanocomposites, Vol. 5A, Elsevier Ltd., 2013.

[218] HOSSEINPOUR, M.; AHMADI, S. J.; CHARKHI, A. and ALLAHYARI, S. A. A rapid production of pure TMA–montmorillonite nanoclay in supercritical water: Study on powder crystallinity and adsorption capacity. **Journal of Supercritical Fluids**, 95, 236–242, 2014.

[219] CHANG, J.; AHMAD, M. Z.; WLODARSKI, W. and WACLAWIK, E. R. Self-assembled 3D ZnO porous structures with exposed reactive {0001} facets and their enhanced gas sensitivity. **Sensors,** 13, 8445-8460, 2013.

[220] HJIRI, M.; E-MIR, L. and LEONARDI, S. G. Synthesis, characterization and sensing properties of AZO and IZO nanomaterials. **Chemosensors**, 2, 121-130, 2014.

[221] ZHANG, X. Q.; YIN, L. H.; TANG, M. and PU, Y. P. ZnO, TiO_2, SiO_2, and Al_2O_3 nanoparticles induced toxic effects on human fetal lung fibroblasts. **Biomed Environmental Science,** 24(6), 661-669, 2011.

[222] KIANFAR, A. H.; MAHMOOD, W. A. K.; DINARI, M.; FARROKHPOUR, H.; ENTESHARI, M. and AZARIAN, M. H. Immobilization of cobalt (III) Schiff base complexes onto montmorillonite-K10: Synthesis, experimental and theoretical structural determination. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy** 136, 1582–1592, 2015.

[223] SVENSSON, P. D. and HANSEN, S. Combined salt and temperature impact on montmorillonite hydration. **Clays and Clay Minerals**, 61, 4, 328–341, 2013.

[224] JOZEFACIUK, G. and BOWANKO, G. Effect of acid and alkali treatments on surface areas and adsorption energies of selected minerals. **Clays and Clay Minerals**, 50, 6, 771–783, 2002.

[225] CHAVES, M. R. de M. **Preparação de sílica organofuncionalizada a partir de casca de arroz, com capacidade adsorvente de íons metálicos**. Tese (Engenharia Química) USP – Universidade de São Paulo, São Paulo-SP, 2008.

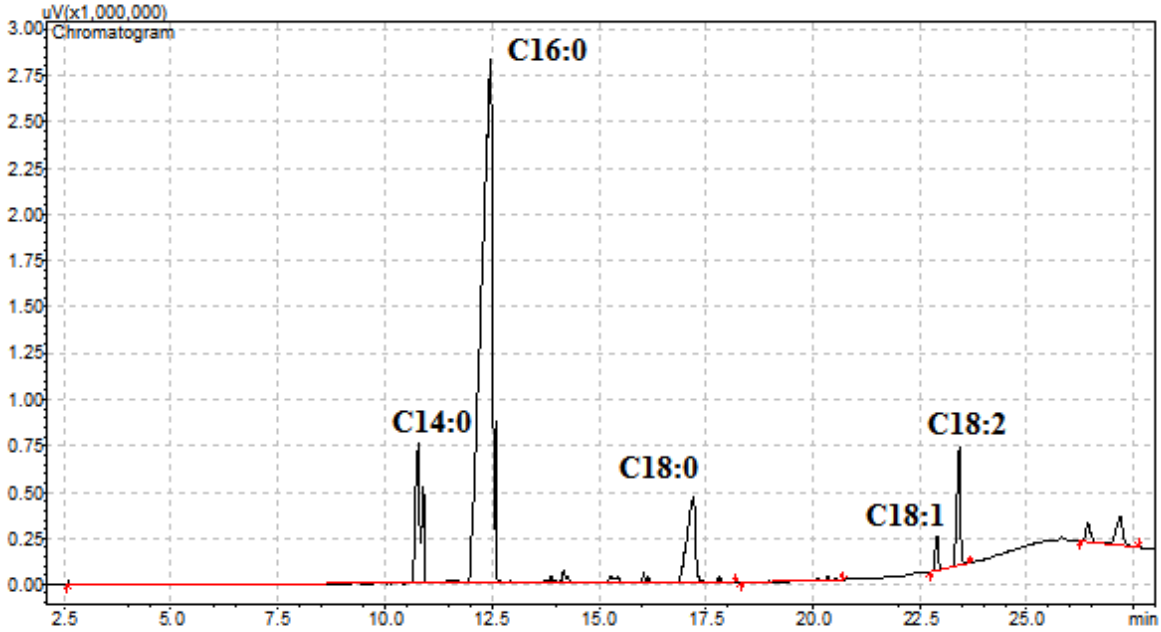
[226] CHEN, CC.; LIU, P. and LU, CH. Synthesis and characterization of nano-sized ZnO powders by direct precipitation method. **Chemical Engineering Journal,** 144, 509–513, 2008.

[227] SILVA, F. M. da; PINHO, D. M. M.; HOUG, G. P.; REIS, I. B. A.; KAWAMURA, M.; QUEMEL, M. S. R.; MONTES, P. R. and SUAREZ, P. A. Z. Continuous biodiesel production using a fixed-bed Lewis-based catalytic system**. Chemical Engineering Research and Design**, 92, 1463–1469, 2014.

APÊNDICE

APÊNDICE A

Cromatograma obtido da mostra NAT Zn (Produto do teste catalítico):



APÊNDICE B

Artigo publicado:

Fuel 160 (2015) 357–365

Contents lists available at ScienceDirect

Fuel

journal homepage: www.elsevier.com/locate/fuel

Biodiesel obtained by ethylic transesterification using CuO, ZnO and CeO_2 supported on bentonite

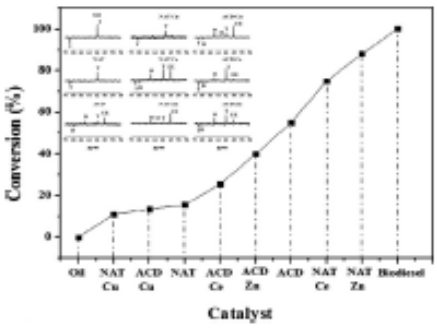
Ana Flávia F. Farias [a], Kleber F. Moura [a], Juliana K.D. Souza [a], Regineide O. Lima [b], Jakeline D.S.S. Nascimento [c], Adriana A. Cutrim [d], Elson Longo [e], Antônio S. Araujo [b], José Rodrigues Carvalho-Filho [a], Antonio G. Souza [a], Ieda M.G. Santos [a,*]

[a] LACOM/INCTMN, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, PB, Brazil
[b] Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, RN, Brazil
[c] CPTECH Bentonisa, Bentonita do Nordeste, S.A. João Pessoa, PB, Brazil
[d] Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, PB, Brazil
[e] LIEC/INCTMN, Instituto de Química, UNESP, Araraquara, SP, Brazil

HIGHLIGHTS

- Montmorillonite was impregnated with different oxides for biodiesel synthesis.
- Biodiesel was obtained by ethylic transesterification, while most papers use the methylic one.
- More than 80% conversion was obtained in a green chemistry process using ZnO impregnated on natural bentonite.

GRAPHICAL ABSTRACT



ARTICLE INFO

Article history:
Received 1 April 2015
Received in revised form 20 July 2015
Accepted 30 July 2015
Available online 5 August 2015

Keywords:
Biodiesel
Smectite
Zinc oxide
Copper oxide
Cerium oxide

ABSTRACT

This research aims to study the feasibility of using bentonite clays in their natural form, acidified and impregnated with CuO, ZnO and CeO_2 by a microwave-assisted solvothermal method, for use in the production of biodiesel. Characterization of the materials confirmed impregnation on the bentonite. Transesterification reactions were performed using the ethylic route at 200 °C in a Parr reactor for 1, 2 and 4 h. The results indicated that acidified bentonite led to the conversion of triacylglycerides into esters in addition to small amounts of diacylglycerides and monoacylglycerides. However, this material does not lead to the homogeneous impregnation of the oxides on its surface. For the natural bentonite, almost no conversion was obtained for the pure material, but a homogeneous impregnation with zinc oxide was attained, leading to 88% conversion after 4 h of a catalytic test.

© 2015 Elsevier Ltd. All rights reserved.