

Manoela Romero Besse

**PREPARAÇÃO DE SOLUÇÕES SÓLIDAS SUPERFICIAIS À BASE DE
ALUMINA COMO CATALISADORES PARA SÍNTESE DO BIODIESEL
VIA ROTA ETÍLICA.**

Manoela Romero Besse

Preparação de Soluções Sólidas Superficiais à Base De Alumina como
Catalisadores para Síntese do Biodiesel Via Rota Etílica.

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Química, junto ao Programa de Pós-Graduação em Química, área de Concentração – Química Ambiental, do Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita filho”, Campus de São José do Rio Preto.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Silvania Lanfredi

Besse, Manoela Romero.

Preparação de soluções sólidas superficiais à base de alumina como catalisadores para síntese do biodiesel via rota etílica / Manoela Romero Besse. -- São José do Rio Preto, 2014
102 f. : il., gráfs., tabs.

Orientador: Silvania Lanfredi

Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho", Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas

1. Físico-química. 2. Biodiesel. 3. Catalisadores. 4. Alumina. 5. Catálise heterogênea. I. Lanfredi, Silvania. II. Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho". Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas. III. Título.

CDU – 541.1:542.1

Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca do IBILCE
UNESP - Câmpus de São José do Rio Preto

Manoela Romero Besse

Preparação de Soluções Sólidas Superficiais à Base De Alumina como
Catalisadores para Síntese do Biodiesel Via Rota Etílica.

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Química, junto ao Programa de Pós-Graduação em Química, área de Concentração – Química Ambiental, do Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita filho”, Campus de São José do Rio Preto.

Banca Examinadora

Prof^a Dr^a Silvania Lanfredi
UNESP – Presidente Prudente
Orientadora

Prof^a. Dr^a. Ana Maria Pires
UNESP – PRESIDENTE PRUDENTE

Prof^a Patrícia Alexandra Antunes
FaCLEPP – UNOESTE – PRESIDENTE PRUDENTE

São José do Rio Preto

09 de maio de 2014

*À minha família, que mesmo longe, sempre me deu todo apoio e amor
necessários para que eu nunca desistisse.*

AGRADECIMENTOS

À Deus e à minha santinha, Nossa Senhora Aparecida, por acolher meus pensamentos e acalmar meu coração durante os picos de desespero!

Aos meus pais, Lucia e Everardo (Zé), que mesmo não entendendo nada do meu trabalho, sempre me apoiaram e com muito orgulho e me incentivaram a continuar!

À minha irmã, Carol, que mesmo com seu jeito “caladão” me apoia e livra as tensões de meus ombros!

À minha orientadora, profa. Silvania, pela acolhida em seu grupo de pesquisa, pelos ensinamentos e confiança para realizar esse trabalho, e pelas orientações que permitiram meu crescimento acadêmico e profissional!

Ao meu amigo Diego (em memória), que mesmo não estando mais entre nós, martelava em minha cabeça para que eu iniciasse esse processo!

À minha “família” conquistada na UNESP: Bina, Li e Lu. Pelo apoio, amizade, carinho, noites em claros, choros, risos, almoços, cafés, corridas, filmes, desabafos, confidências, confianças, conselhos e broncas. Só quando dividimos o mesmo espaço, podemos entender um ao outro apenas com um olhar, ou ao tom de um “Bom dia”. Nossa amizade, com certeza, para sempre estará no meu coração!

Ao meu companheiro, Kiko, que durante todo esse tempo me defendeu, apoiou e acolheu com seu jeito único e amável, e que mesmo não tendo base nenhuma de química, sempre me exaltou com muito orgulho ao apresentar meus estudos para seus amigos e família!

Às professoras Ana Maria, Beatriz e Patrícia; pela atenção e tempo dedicados a correção de meu trabalho e pelas valiosas contribuições para a conclusão do mesmo!

Aos amigos do grupo “LaCCeF”; Gustavo (Pingado), Maikon, Li, Paula, Grazi, Eliane, Gisele, Caio, Fábio e Fernando, pela convivência diária, discussões, desabafos e principalmente, por toda a ajuda dedicada!

Aos colegas de departamento (sem citar nomes), que sempre me ajudaram a fazer análises necessárias para o desenvolvimento do projeto, ou que de alguma forma, se “arriscaram” no

troca-troca, empresta-empresta de materiais sem que fosse necessário passar pela burocracia dos seus orientadores!

Aos professores, técnicos, funcionários e amigos do DFQB, em especial, a secretária Juvanir, a funcionária Dona Margarida e ao técnico e amigo, Murillo, que contribuíram de forma especial para que eu chegasse até aqui.

Aos amigos e colegas do Colégio Criarte, que sempre torceram pelos meus estudos, e sempre “quebraram meu galho” quando era preciso que eu me ausentasse do trabalho por conta das disciplinas, congressos, reuniões e entrega de relatórios, desde a época da graduação!

À equipe do Colégio Esquema Único, que me acolheu respeitando minhas ideologias, prioridades e prazos, confiando a mim uma oportunidade de muita responsabilidade!

*'Para sermos felizes até certo ponto é preciso
que tenhamos sofrido até o mesmo ponto. '*

Edgar Allan Poe

RESUMO

A procura por combustíveis alternativos tem se tornado bastante atrativo em relação ao diesel em decorrência dos seus benefícios ambientais. Seguindo essa tendência, o biodiesel, uma forma de energia renovável e biodegradável, pode ser produzido através de uma reação de transesterificação a partir de ésteres de cadeias longas derivados de ácidos graxos oriundos de lipídios renováveis como óleo vegetal. Contudo, para que este tipo de reação aconteça com um bom rendimento, é necessária a utilização de catalisadores, que podem ser de diversos tipos. Neste contexto, o presente trabalho envolve a preparação e a caracterização estrutural de um catalisador (conversor catalítico) à base de alumina para síntese de Biodiesel via rota etílica. A alumina tem sido apresentada com promissor potencial catalítico na síntese do biodiesel, além de ter um baixo custo. A partir da estrutura hospedeira do $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, sintetizado pelo método Poliol Modificado, foram investigadas as soluções sólidas de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:Eu}^{3+}$ com porcentagens em massa de íons európio(III) iguais a 0,025%, 0,050% e 0,075%, também preparadas pelo mesmo método de síntese. A decomposição térmica dos pós precursores de Al_2O_3 e $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:Eu}^{3+}$ foi caracterizada por análises térmicas (TG/DSC), não sendo observado uma grande perda de massa para os sistemas dopados. A caracterização estrutural dos pós em estudo foi realizada por microscopia eletrônica de varredura (MEV), difração de raios X (DRX), espectroscopia de absorção na região do infravermelho (IV) e espectroscopia de espalhamento Raman. Os DRX dos pós de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:Eu}^{3+}$ mostraram que os sistemas tornaram-se cristalinos logo após a pré-calcinação e a análise por infravermelho mostrou o aparecimento de bandas em torno de 407 cm^{-1} , referentes à ligação Eu-O, indicando a presença dos íons európio(III) na rede cristalina. Os parâmetros estruturais foram determinados a partir do refinamento dos difratogramas pelo Método de Rietveld utilizando o programa FULLPROF. As análises de refinamento mostraram que o pó precursor de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:Eu}^{3+}$ com 0,025% em massa de íons európio(III) apresentou comportamento diferenciado em comparação aos demais pós dopados, sendo este o único a ter apresentado atividade catalítica na reação de transesterificação do óleo de soja à biodiesel. O estudo catalítico foi realizado a partir da catálise heterogênea, com adição das partículas em solução contendo óleo vegetal e álcool etílico. A reação de transesterificação foi feita em um sistema sob refluxo, em escala laboratorial, sistema de agitação e temperatura controlada por um período de 8 horas. Indícios de que houve formação de biodiesel puderam ser identificados a partir da técnica de espectroscopia de absorção na região do infravermelho pela presença da banda a 1010 cm^{-1} e confirmados, através de fragmentos de etil-ésteres, pela cromatografia gasosa acoplada a um espectrômetro de massa (CG-MS).

Palavras-chave: Al_2O_3 ; $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:Eu}^{3+}$; catálise heterogênea; biodiesel.

ABSTRACT

The demand for alternative fuels has become very attractive compared to diesel due to its environmental benefits. Following this trend, biodiesel, a form of biodegradable and renewable energy can be produced by a transesterification reaction from esters of long chain fatty acids derived from renewable lipids such as vegetable oil with long chains. However, to this reaction occurs with a good yield it required the use of catalysts, that may be of differently types. In this context, this work involves the preparation and structural characterization of a catalyst (catalytic converter), alumina-based synthesis of Biodiesel via ethyl route. Alumina has a low cost and has been studied as a promising potential in catalytic synthesis of biodiesel. From the host structure of Al_2O_3 , synthesized by modified Polyol Method, were investigated solid solution of $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ with percentages by mass of the europium(III) ion 0.025%, 0.050 % and 0.075%, also prepared by chemical synthesis, using the same method. The thermal decomposition of the precursor powders of Al_2O_3 and $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ were characterized by thermal analysis (TG/DSC), and it was not observed a large loss of mass in the doped systems. The structural characterized of the powders were by scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD), infrared and Raman spectroscopy. The XRD results for the $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ showed crystalline systems after pre-calcination and IR analysis showed bands below 407 cm^{-1} , related to the vibrations of Eu-O, indicating the presence of ions europium(III) in the crystal lattice. The structural parameters were determined from Rietveld structural refinement of the XRD using the program FullProf. Analyses of refinement showed that the precursor powder of $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ with 0.025 wt% of europium(III) ions behaved differently compared to other powders doped , this being the only one to have shown catalytic activity in the transesterification reaction of oil soybeans for biodiesel . The catalytic study was conducted from heterogeneous catalysis, with the addition of the particles in a solution containing vegetable oil and ethyl alcohol. The transesterification reaction was carried out in a system under reflux in a laboratory scale agitation system and control temperature for a period of 8 hours. An Indicative that there was a formation of biodiesel could be identified from the IV spectra by the presence of the band below 1010 cm^{-1} and confirmed , through fragments of ethyl esters by gas chromatography coupled to a mass spectrometer (GC - MS).

Keywords: Al_2O_3 ; $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$; heterogeneous catalysis; biodiesel.

Índice de Figura

Figura 1: Classificação dos Hidróxidos de Alumínio ⁹	3
Figura 2: Sequência de Decomposição Térmica do Hidróxido de Alumínio ⁹	4
Figura 3: Estrutura cristalina da α -alumina em relação aos eixos cristalográficos ¹⁰	5
Figura 4: Formação dos sítios de ativos de Lewis na estrutura superficial da alumina, onde as esferas cinza simbolizam átomos de alumínio e as vermelhas, átomos de oxigênio	6
Figura 5: Tabela periódica, com destaque aos elementos Terras-raras	8
Figura 6: Reação geral de Transesterificação do Triacilglicerídeo ²⁹	11
Figura 7: Mecanismo de esterificação em meio heterogêneo. “L” representa o sítio ácido de Lewis e “R”, o radical do ácido graxo	14
Figura 8: Mecanismo de transesterificação em meio heterogêneo. “B” representa o sítio básico de Lewis, “R” e “R ₁ ” são radicais ³⁵	15
Figura 9: Forno utilizado para a calcinação dos pós precursores de Al_2O_3 e $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$. (a) Forno fechado e (b) Forno aberto.	21
Figura 10: Gráfico para o ciclo térmico, processo de pré-calcinação do pó de Al_2O_3 e $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$	22
Figura 11: Fluxogramas de preparação dos pós precursores: (a) Al_2O_3 e (b) $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$	23
Figura 12: Fluxogramas de preparação do biodiesel utilizando o pó de $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ como catalisador	24
Figura 13: Curvas TG, DTG e DSC do pó precursor de Al_2O_3	31
Figura 14: Curvas TG, DTG e DSC pó precursor das soluções sólidas de $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 0,025%	33
Figura 15: Curvas TG, DTG e DSC do pó precursor das soluções sólidas de $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 0,050%.	33
Figura 16: Curvas TG, DTG e DSC do pó precursor das soluções sólida de $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 0,075%.	34
Figura 17: Micrografia eletrônica de varredura do pó precursor de Al_2O_3 calcinado a 1050 °C por 1h.	35
Figura 18: Micrografia eletrônica de varredura do pó precursor de $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 0,025% sem tratamento térmico.	35
Figura 19: Micrografia eletrônica de varredura do pó precursor de $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 0,050% sem tratamento térmico.	36
Figura 20: Micrografia eletrônica de varredura do pó precursor de $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 0,075% sem tratamento térmico.	36

Figura 21: Difrátogramas de raios X dos pós precursores de Al_2O_3 tratados termicamente entre 600 °C e 900 °C por 1 hora, em atmosfera de ar.	38
Figura 22: Difrátogramas de raios X dos pós precursores de Al_2O_3 tratados termicamente entre 1000 °C e 1200 °C por 1 hora, em atmosfera de ar.	38
Figura 23: Difrátogramas de raios X dos pós precursores das soluções sólidas de $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}_{0,025\%}$ tratados termicamente entre 700 °C e 1050 °C por 1 hora, em atmosfera de ar.	40
Figura 24: Difrátogramas de raios X dos pós precursores das soluções sólidas de $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}_{0,050\%}$ tratados termicamente entre 700 °C e 1050 °C por 1 hora, em atmosfera de ar.	40
Figura 25: Difrátogramas de raios X dos pós precursores das soluções sólidas de $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}_{0,075\%}$ tratados termicamente entre 700 °C e 1050 °C por 1 hora, em atmosfera de ar.	41
Figura 26: Gráfico de Rietveld do refinamento da estrutura cristalina do pó precursor de alumina calcinado 1050 °C por 1 hora em atmosfera de ar.	42
Figura 27: Representação esquemática da estrutura coríndon do Al_2O_3	43
Figura 28: Gráfico de Rietveld do refinamento da estrutura cristalina do pó de $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}_{0,025\%}$	44
Figura 29: Gráfico de Rietveld do refinamento da estrutura cristalina do pó de $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}_{0,050\%}$	45
Figura 30: Gráfico de Rietveld do refinamento da estrutura cristalina do pó de $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}_{0,075\%}$	45
Figura 31: Variação dos parâmetros de rede e do volume da célula unitária com o grau de dopagem de cátions Eu^{3+} na estrutura hospedeira do Al_2O_3	47
Figura 32: Representação esquemática da estrutura das soluções sólidas de $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ com porcentagens em massa iguais a (A) 0,025%, (B) 0,050% e (C) 0,075%.	48
Figura 33: Sítios octaédricos de AlO_6	48
Figura 34: Gráfico de Williamson-Hall para todos os planos de difração do Al_2O_3	51
Figura 35: Gráfico de Williamson-Hall para todos os planos de difração do $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}_{0,025\%}$	51
Figura 36: Gráfico de Williamson-Hall para todos os planos de difração do $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}_{0,050\%}$	52
Figura 37: Gráfico de Williamson-Hall para todos os planos de difração do $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}_{0,075\%}$	52
Figura 38: Espectro vibracionais na região do infravermelho do pó precursor do Al_2O_3 calcinado nas temperaturas de 700 °C, 800 °C, 900 °C, 1000 °C e 1050 °C por 1 hora.	54
Figura 39: Espectro vibracionais na região do infravermelho do pó precursor do $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}_{0,025\%}$ calcinado nas temperaturas de 700 °C, 800 °C, 900 °C, 1000 °C e 1050 °C por 1 hora.	56

Figura 40: Espectro vibracionais na região do infravermelho do pó precursor do $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 0,050% calcinado nas temperaturas de 700 °C, 800 °C, 900 °C, 1000 °C e 1050 °C por 1 hora.	56
Figura 41: Espectro vibracionais na região do infravermelho do pó precursor do $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 0,075% calcinado nas temperaturas de 700 °C, 800 °C, 900 °C, 1000 °C e 1050 °C por 1 hora.	57
Figura 42: Espectro vibracionais na região do infravermelho, região 1000-400 cm^{-1} dos compostos de Al_2O_3 e $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ dopados, calcinado a 1050 °C por 1 hora.	58
Figura 43: Espectro vibracional na região do infravermelho, região 1000-400 cm^{-1} , dos compostos de Al_2O_3 e $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$, antes de depois da adsorção de piridina na superfície do material.	59
Figura 44: Espectros de espalhamento Raman para os pós de Al_2O_3 e $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$	60
Figura 45: Espectros de absorção na região do infravermelho dos ensaios catalíticos, utilizando o catalisador $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 0,025% entre 4, 5, 7 e 8 h de reação.	62
Figura 46: Espectro de absorção na região do infravermelho do óleo de soja comercial e do biodiesel, com o tempo reacional de 8h.	63
Figura 47: Gráfico de cromatografia gasosa para a fração de biodiesel sintetizada com $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 0,025% atuando como catalisador da reação.	65
Figura 48: Fragmentograma do pico 3, referente ao ácido mirístico.	66
Figura 49: Fragmentograma do pico 4, referente ao palmitato de etila.	67
Figura 50: Fragmentograma do pico 5, referente ao ácido linoleico.	67
Figura 51: Fragmentograma do pico 6, referente ao ácido oleico.	67
Figura 52: Fragmentograma do pico 7, referente ao linoleato de etila.	68
Figura 53: Fragmentograma do pico 8, referente ao oleato de etila.	68
Figura 54: Fragmentograma do pico 9, referente ao linolenato de etila.	69
Figura 55: Fragmentograma do pico 10, referente ao estearato de etila.	69

Índice de Tabela

Tabela 1: Composição de ácidos graxos do óleo de soja.	10
Tabela 2: Características dos Reagentes utilizados.	18
Tabela 3: Dados Cristalográficos do Al_2O_3 obtidos no refinamento.	43
Tabela 4: Dados Cristalográficos dos pós de $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$	46
Tabela 5: Distâncias interatômicas das ligações Al-O nos sítios octaédricos do Al_2O_3 e $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ tratados termicamente por 1 hora a 1050°C	49
Tabela 6: Tamanho médio de cristalito calculado pela equação de Scherrer para o pó de Al_2O_3 e das soluções sólidas de $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$	50
Tabela 7: Microdeformação média (ϵ_m) e correlação linear do gráfico de Williamson-Hall para todos os planos (h,k,l), para as soluções sólidas de Al_2O_3 e $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$	53
Tabela 8: Atribuição tentativa das bandas de absorção na região do infravermelho para o óxido de alumínio obtido a partir do Método Poliol Modificado.	55
Tabela 9: Atribuição tentativa das bandas de absorção na região do infravermelho para o biodiesel formado com o catalisador $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}_{(0,025\%)}$ em relação ao óleo de soja comercial.	63
Tabela 10: Dados da composição da fração denominada biodiesel, sintetizada com $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 0,025% atuando como catalisador da reação, fornecidos pela análise por cromatografia gasosa.	65

Sumário

1. INTRODUÇÃO	1
1.1 Alumina	2
1.1.1 Aspectos Estruturais	2
1.2 Terras-raras	7
1.3 Biodiesel.....	9
1.3.1 Matéria Prima: Óleo de Soja.....	10
1.3.2 Preparação do Biodiesel.....	11
1.3.3 Catálise para biodiesel.....	12
2. OBJETIVOS	16
2.1 Gerais.....	16
2.2 Específicos.....	16
3. PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS	18
3.1 Relação dos Reagentes	18
3.2 Síntese dos pós	18
3.2.1 Síntese pelo Método Poliol Modificado	18
3.2.2 Síntese do Pó Precursor do Óxido de Alumínio.....	20
3.2.3 Síntese do Pó Precursor de Óxido de Alumínio dopado com Íons Európio(III)	20
3.3 Teste Catalítico para Obtenção de Biodiesel	24
4. MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO	25
4.1 Análise Térmica	25
4.2 Microscopia Eletrônica de Varredura	25
4.3 Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho.....	26
4.4 Espectroscopia de Espalhamento Raman	27
4.5 Difração de Raios X	28
4.6 Cromatografia Gasosa Acoplada a Espectrometria de Massa.....	29
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	31
5.1 Análise Termogravimétrica e Calorimetria Exploratória Diferencial dos pós de Al_2O_3 e $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$	31
5.2 Análise Microestrutural dos pós Al_2O_3 e de suas Soluções Sólidas Dopadas com Európio(III).....	34

5.3	Caracterização Estrutural dos pós precursores de Al_2O_3 e $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ por Difração de Raios X	37
5.3.1	Análise da Influência da Temperatura na Evolução da Cristalinidade dos Pós Precursores de Al_2O_3 e $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$	37
5.3.2	Refinamento Estrutural do pó precursor de Al_2O_3	41
5.3.3	Refinamento Estrutural das Soluções Sólidas de Al_2O_3 Dopadas com íons Európio(III).	44
5.3.4	Determinação e Evolução do Tamanho Médio de Cristalito e da Microdeformação da rede para os Pós Precursores de Al_2O_3 e suas soluções sólidas de $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$	49
5.4	Caracterização do Al_2O_3 e $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ por Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho.....	54
5.4.1	Análise da Influência da Temperatura nas Calcinações dos pós de Al_2O_3 e $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$	54
5.4.2	Análise dos Sítios Ácidos dos Pós de Al_2O_3 e $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$	59
5.5	Caracterização do Al_2O_3 e $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ por Espectroscopia de Espalhamento Raman	60
5.6	Testes Catalíticos para Produção de Biodiesel	61
5.6.1	Análise por Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho dos Testes Catalíticos dos Pós de $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ na Produção do Biodiesel.	61
5.6.2	Análise por Cromatografia Gasosa Acoplada a Espectrometria de Massa	64
6.	CONCLUSÕES	71
7.	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	73
8.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	74
	APÊNDICE A	80
	APÊNDICE B	82
	APÊNDICE C	86
	ANEXO	88

1. INTRODUÇÃO

Os problemas ambientais têm sido uma preocupação nos últimos anos devido às excessivas emissões de gases poluentes derivados de combustíveis fósseis. Neste contexto a busca por biocombustíveis alternativos tem aparecido como meio para minimização destes problemas.

Desde 2010, todo o diesel comercializado no Brasil contém uma mistura de 5% de biodiesel, que é um combustível produzido a partir de plantas oleaginosas cultivadas no Brasil, como soja, algodão, palma, mamona, girassol e canola, bem como de gordura animal e óleos residuais de fritura. Sendo assim, a transesterificação de óleos vegetais revela-se como uma importante via na obtenção de combustível proveniente de fontes renováveis¹.

Neste contexto, a utilização de óxidos de estruturas oriundas do espinélio, tal como a coríndon, tem-se mostrado bastante eficiente como catalisadores heterogêneos na reação de transesterificação para a produção de biodiesel. Dentre eles, o óxido de alumínio ou alumina (Al_2O_3) dopada com íons terras raras, com estado de oxidação trivalente (TR^{3+}), apresenta um aumento em sua estabilidade térmica, mantendo o catalisador em sua forma ativada^{2,3}.

A substituição dos íons Al^{3+} do retículo da alumina por íons TR^{3+} não é realizada de maneira simplificada, já que a diferença de tamanho entre os íons Al^{3+} e TR^{3+} é bem significativa, sendo difícil obter estes compostos através de métodos tradicionais⁴.

A necessidade de novos métodos de preparação, a fim de obter compostos com partículas mais finas principalmente para aplicação na indústria, fez com que houvesse um interesse na pesquisa de novas técnicas sintéticas que visam a produção de pós cerâmicos com alto grau de pureza e menor tamanho de partícula.

Dessa maneira, decidiu-se preparar a alumina dopada com íons terras raras, a partir do método Poliol Modificado, com o objetivo de preparar um pó cerâmico que atendesse as necessidades de mercado, além de possuir um baixo custo, apresentando um potencial catalítico satisfatório na reação de transesterificação para a formação de biodiesel via rota etílica.

1.1 Alumina

A alumina, ou óxido de alumínio, é um óxido anfótero representado pela fórmula Al_2O_3 , possuindo diversas formas polimórficas. A sua principal fonte na natureza é o minério bauxita, do qual se obtém a alumina por meio de um processo químico denominado Bayer⁵.

1.1.1 Aspectos Estruturais

1.1.1.1 *Propriedades e Estrutura Cristalina da Alumina*

A alumina é um material cerâmico de grande importância tecnológica, devido ao seu conjunto de propriedades superiores à maioria dos materiais cerâmicos, tais como: alta dureza, resistência ao desgaste, estabilidades térmicas e químicas excelentes. Estas propriedades permitem a utilização da alumina como material abrasivo, revestimento de fornos, suporte para catalisadores, componentes para implantes ortopédicos e odontológicos, pedras preciosas e aplicações nas áreas espaciais e aeroespaciais, principalmente na sua fase mais estável, denominada α -alumina ou coríndon^{5,6}.

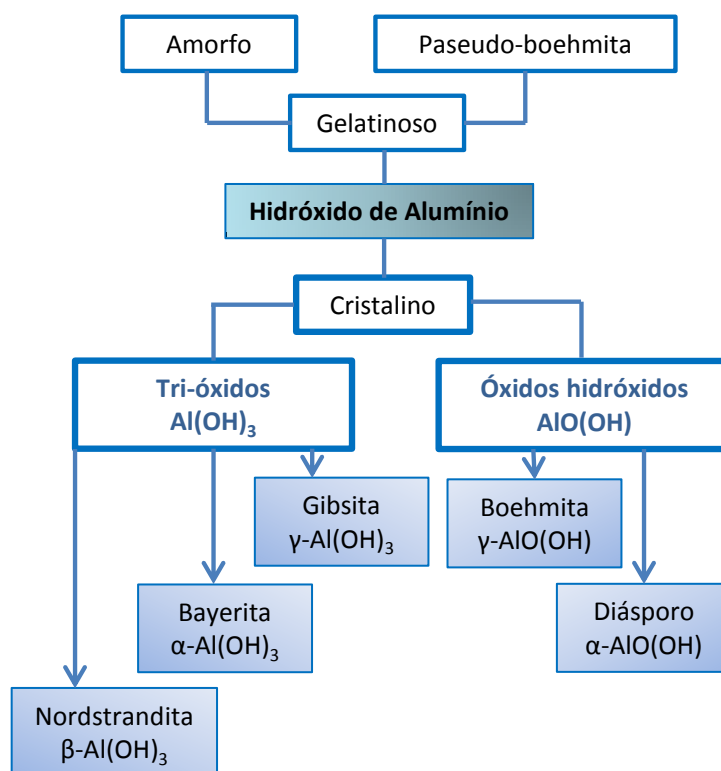
Apresentando-se sob diferentes graus e hidratação, as aluminas podem ser obtidas com diferentes propriedades morfológicas e texturais, dependendo das condições empregadas durante o processo de síntese como temperatura, pressão, potencial hidrogeniônico (pH), tempo e temperatura de tratamento térmico. As aluminas podem ser classificadas em dois tipos: aluminas de transição (γ , δ , θ , η , ρ , κ , χ) e a α -alumina. Essas fases são de particular importância pelo seu uso como catalisadores ou suportes de catalisadores, por apresentarem propriedades ácidas altamente específicas^{5,6,7}.

A sequência de aluminas de transição que se formam é fortemente dependente do material inicial e de como ele é obtido. Entretanto, a formação de aluminas de transição, a partir de compostos hidratados, é acompanhada pelo desenvolvimento de uma microestrutura de pós altamente porosos. A elevada porosidade pode ser explicada como resultado do aquecimento dos hidróxidos de

alumínio, promovendo a perda de água sem que as partículas sofram contração apreciável⁸.

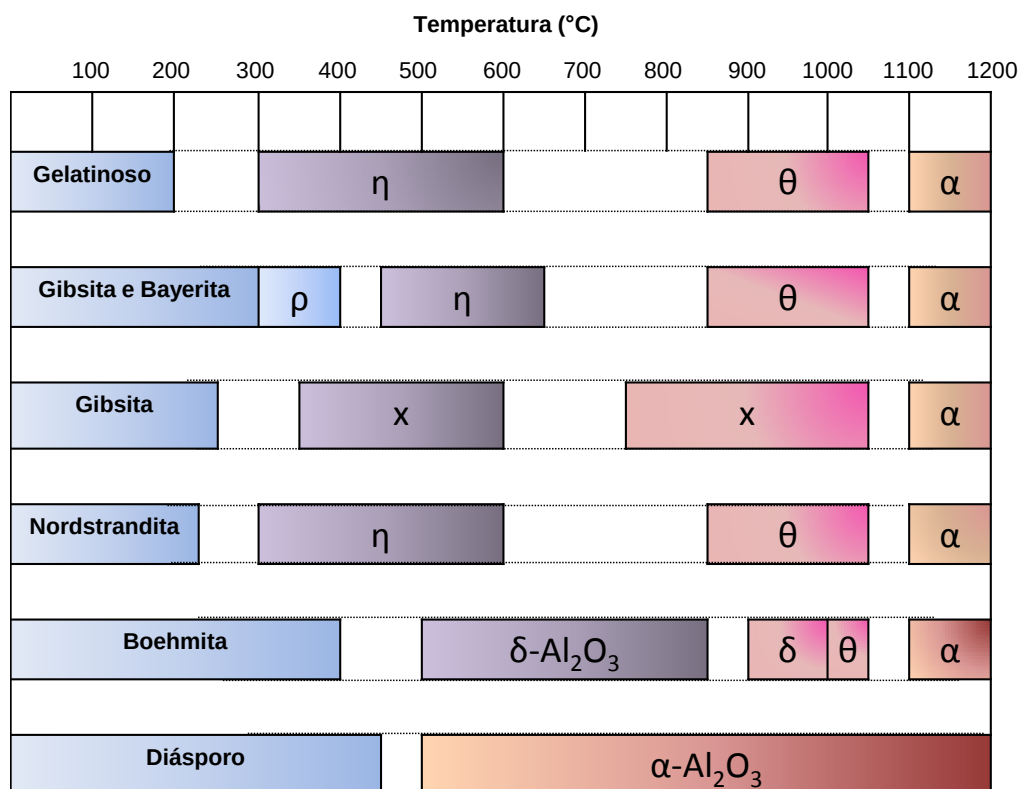
Existem duas formas cristalinas de hidróxidos de alumínio: diásporo (α -AlOOH) e boehmita (γ -AlOOH), e mais três formas cristalinas de tri-hidróxidos: bayerita (α -Al(OH)₃), gibsita (γ -Al(OH)₃) e a nordstrandita (Al(OH)₃). A Figura 1 mostra a sequência de transformação da decomposição térmica dos tri-hidróxidos e hidróxidos de alumínio para as aluminas⁹.

Figura 1: Classificação dos Hidróxidos de Alumínio⁹.



A natureza física e química dos hidróxidos precursores, tais como grau de pureza, tamanho de partícula e tipo de precursor, bem como o tratamento térmico, influencia as propriedades físicas e texturais da alumina produzida^{9,10}. A sequência de decomposição térmica dos hidróxidos de alumínio é mostrada na Figura 2.

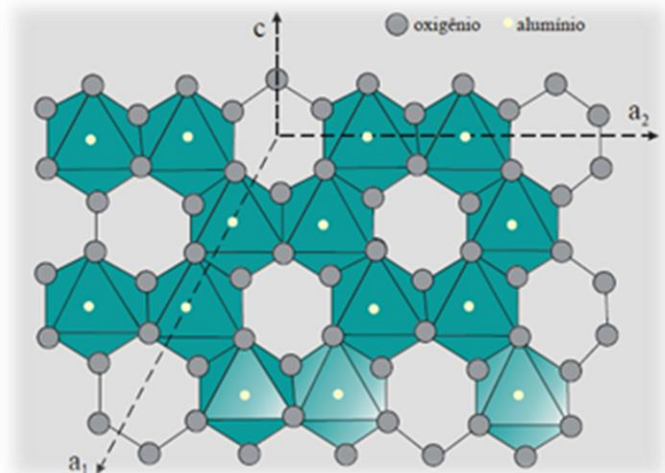
Figura 2: Sequência de Decomposição Térmica do Hidróxido de Alumínio⁹



Estruturalmente, as aluminas de transição apresentam-se parcialmente desordenadas, todas baseadas em uma sub-rede compacta de oxigênio com configurações do alumínio intersticial variáveis, formando um arranjo cúbico de faces centradas. À medida que o equilíbrio é atingido, as estruturas tomam uma forma mais ordenada, adquirindo uma estrutura tipo espinélio distorcido, constituindo uma sub-rede hexagonal de oxigênio até que a α -alumina seja formada^{7,8}.

O coríndon apresenta uma estrutura cristalina romboédrica, compreendendo uma rede hexagonal de empacotamento de ânions O^{2-} , no qual os íons Al^{3+} estão ordenados simetricamente em dois terços dos interstícios octaédrais. Os pares de íons Al^{3+} estão localizados ao longo do eixo c e cada íon Al^{3+} está circundado por um octaedro trigonal distorcido de íons O^{2-} . Cada octaedro também compartilha as arestas com três octaedros vizinhos e os íons Al^{3+} se localizam entre os planos aparentemente normais ao eixo c. A Figura 3 mostra a estrutura cristalina do coríndon em relação aos eixos cristalográficos¹⁰.

Figura 3: Estrutura cristalina da α -alumina em relação aos eixos cristalográficos ¹⁰



Entre as aluminas de transição, a γ -alumina é amplamente utilizada como suporte de catalisador em processos químicos sob condições moderadas de trabalho, a fim de manter a área superficial do suporte livre de sinterizações ou fase de transição⁷.

As vantagens que levam a utilização da alumina como suporte incluem: seu baixo custo, facilidade de controle de suas propriedades texturais e boa resistência mecânica, térmica e hidrotérmica, o que é importante no que concerne à regenerabilidade do catalisador. A estabilidade térmica para este composto é dada com o uso de modificadores a base dos metais de transição, tendo como destaque os metais alcalinos terrosos e/ou terras raras, que têm demonstrado serem eficientes para essas finalidades^{7,11}.

1.1.1.2 *Caráter Ácido das Aluminas*

O uso da alumina em atividades catalíticas é favorecido devido à sua elevada seletividade, resultante da diversidade de sítios ácidos de Lewis e de Brønsted.

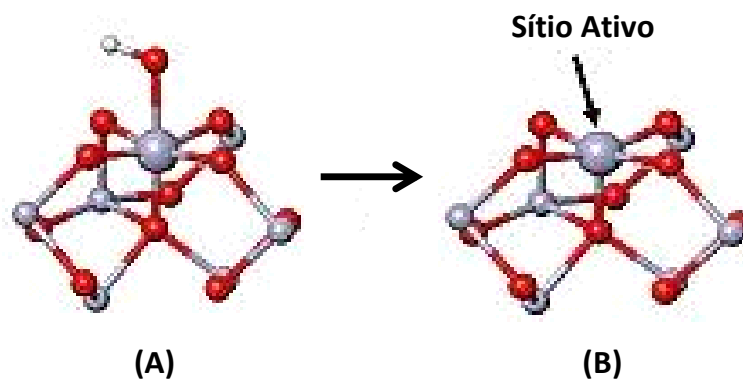
O sítio ácido de Brønsted é caracterizado por sua capacidade de transferir prótons da superfície do sólido para a molécula adsorvida. Na alumina, os grupos hidroxila comportam-se como sítios ácidos promovendo a formação de um íon que interage com a molécula adsorvida. No entanto, é conhecido que um sítio ácido de

Lewis é caracterizado por sua habilidade em aceitar um par de elétrons cedido pela molécula adsorvida.

Os íons de alumínio, na estrutura da alumina, são coordenados ou ligados por quatro ou seis átomos de oxigênio. Sob a forte influência de umidade nota-se a formação de hidróxido de alumínio nas superfícies em contato do material, o que acarreta a necessidade de remoção desses hidróxidos através de tratamento térmico. No entanto, nesse processo de secagem, 10 ou 15% dos íons de alumínio, que estão coordenados no octaedro da estrutura, perdem íons oxigênio pela remoção da hidroxila, expondo em sua superfície os íons Al^{3+} , O^{2-} e OH, que se combinam de maneiras específicas, formando diversos sítios. Adicionalmente, a perda de grupos OH^- gera uma deformação estrutural nos arranjos Al^{3+} (sítios ácidos de Lewis). Com isto, a acidez aumenta gradativamente com a elevação da temperatura até o nível máximo, ou seja, a formação da fase $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ onde existem apenas os sítios ácidos de Lewis^{12,13}.

A Figura 4 mostra a formação do sítio ativo da estrutura superficial da alumina.

Figura 4: Formação dos sítios de ativos de Lewis na estrutura superficial da alumina, onde as esferas cinza simbolizam átomos de alumínio e as vermelhas, átomos de oxigênio¹⁴



Na Figura 4 (A) tem-se a representação do íon alumínio coordenado dentro do octaedro, enquanto que em (B) é mostrado o esboço da retirada do átomo de oxigênio axial.

Compostos de alumina também tem sido empregados no craqueamento de óleos vegetais, apresentando bons resultados na obtenção de misturas de hidrocarbonetos de cadeias longas⁷. A atuação da alumina como catalisador foi

ainda destacada e relacionada à elevada conversão (80%) de triacilglicerídeos em hidrocarbonetos, comparados ao diesel. A influência de modificações na composição da alumina, pela inserção de metais de transição na sua estrutura, pôde ser observada em estudos envolvendo Ni/Mo e Sn/Zn^{15,16}.

As principais matrizes hospedeiras de alumina são as fases alfa e gamma com dopantes do tipo íons terras raras, carbono e íons de metais de transição 3d.

A dopagem com íon terra rara oferece uma vantagem adicional, dada a sua utilização em diversos materiais com propriedades luminescentes como amplificadores ópticos, lasers e lâmpadas fluorescentes. Mesmo em baixa concentração, a dopagem com íon terra rara promove um aumento da estabilidade térmica e de área superficial específica, uma vez que a incorporação desses íons na matriz favorece a formação de defeitos estruturais decorrentes da substituição dos íons Al^{3+} por íons TR^{3+} . A modificação da distribuição do cátion beneficia as propriedades físicas e químicas da matriz^{17,18}.

A utilização de átomos com forte poder de oxidação (+3, +4 e +5), como agentes dopantes da alumina, se justifica por sua elevada acidez de Lewis, podendo contribuir de forma positiva na obtenção de um sólido mais ácido, capaz de interagir fortemente com grupos C=O das moléculas de óleo¹⁹. Desta maneira, a fim de investigar a influência de íons com estado de oxidação +3 na estrutura da alumina, para obter um composto com maior acidez, optou-se pelo estudo de íons terras-raras¹⁷.

1.2 Terras-raras

A terminologia associada a esse grupo de elementos gera conflitos quanto à sua origem. O nome "terra rara" foi originalmente usado para descrever naturalmente qualquer óxido desconhecido. O termo "terras-raras" (TR) é utilizado, erroneamente, somente porque as terras-raras e seus óxidos apresentam aspecto terroso e por terem sido considerados raros na natureza^{20,21}.

Os elementos de terras-raras pertencem ao grupo III-B da tabela periódica, envolvendo os elementos químicos de número atômico situado entre 57 e 71, mais o escândio e o ítrio, Figura 5. As terras-raras (TR) ou Lantanídeos, são classificadas em dois grupos: os primeiros denominados elementos leves das terras-raras ou grupo

do cério, e o segundo referindo-se aos elementos pesados das terras-raras ou grupo do ítrio. Ao primeiro grupo pertencem os elementos químicos com número atômico situado entre 57 - 63 (lantânio, cério, praseodímio, neodímio, promécio, samário e európio). O segundo é constituído pelos elementos com número atômico entre 64 – 71 (gadolínio, térbio, disprósio, hólmio, érbio, túlio, itérbio e lutécio). Essa classificação foi estabelecida em razão das diferenças em suas propriedades químicas^{20, 21}. A Figura 5 mostra em destaque os elementos Terras raras.

[illegible]

todos os elementos TR mostram uma marcante valência constante de 3+ nas suas propriedades químicas²¹.

O estável estado de oxidação dos elementos TR já é relatado na literatura, e seus óxidos são investigados em catálise como promotores estruturais e eletrônicos, melhorando a atividade, seletividade e estabilidade térmica da alumina^{22,23}. Neste contexto, o íon európio(III) foi escolhido em meio aos lantanídeos, como elemento dopante (em pequenas concentrações) para ser introduzido na superfície da estrutura hospedeira da alumina, a fim de investigar a atividade catalítica desse composto na conversão de triacilglicerídeos em biodiesel.

1.3 Biodiesel

Recentemente a síntese do biodiesel tem atraído a atenção pelo fato deste combustível ser obtido a partir de recursos renováveis, não provocando danos ao ambiente. Para tanto, estudos visam obter derivados de triglicerídeos com propriedades físico-químicas, tais como viscosidade e densidade, mais próximas aos combustíveis líquidos usados em motores à combustão interna, facilitando assim sua mistura no combustível fóssil ou sua substituição total, sem a necessidade de se alterar os motores²⁴. Comparado com o diesel convencional, o biodiesel torna-se cada vez mais vantajoso devido a seus perfis de emissão de monóxido de carbono e material particulado reduzidos durante a combustão e sua capacidade de biodegradação, uma vez que todo o carbono é fotossintetizado pelas plantas, reduzindo os níveis de gás carbônico na atmosfera e consequentemente o efeito estufa²⁵. No entanto, o alto custo do biodiesel é o principal obstáculo para a comercialização do produto. A matéria-prima proveniente do óleo de soja, a adaptação ao processo de transesterificação contínua e a recuperação do glicerol de alta qualidade, a partir do subproduto do biodiesel (glicerol), são prioridades a serem consideradas para reduzir o custo do biodiesel²⁴.

1.3.1 Matéria Prima: Óleo de Soja

A soja contém cerca de 20% de lipídeos sendo a maior parte composta por triacilgliceróis. A composição e distribuição dos ácidos graxos na molécula dos triacilgliceróis é o que determina a qualidade do óleo²⁶.

Na soja, os ácidos graxos insaturados correspondem a 86% do total e o ácido linoléico encontra-se em maior concentração. A Tabela 1 mostra a composição do óleo de soja comercial, bem como seus valores de referência permitidos pela Agência de Vigilância Sanitária.

Tabela 1: Composição de ácidos graxos do óleo de soja.

Ácidos Graxos	Estrutura	Valores de Referência (%)
-	C<14	< 0,1
Ácido Mirístico	C14:0	< 0,5
Ácido Palmítico	C16:0	7,0 – 14,0
Ácido Palmitoleico	C16:1 (9)	< 0,5
Ácido Esteárico	C18:0	1,5 – 5,5
Ácido Oleico (Ômega 9)	C18:1 (9)	19,0 – 30,0
Ácido Linoleico (Ômega 6)	C18:2 (9,12)	44,0 – 62,0
Ácido Linolênico (Ômega 3)	C18:3 (19,12,15)	4,0 – 11,0
Ácido Araquídico	C20:0	< 1,0
Ácido Eicosênico	C20:1 (5)	< 1,0
Ácido Behênico	C22:0	< 0,5

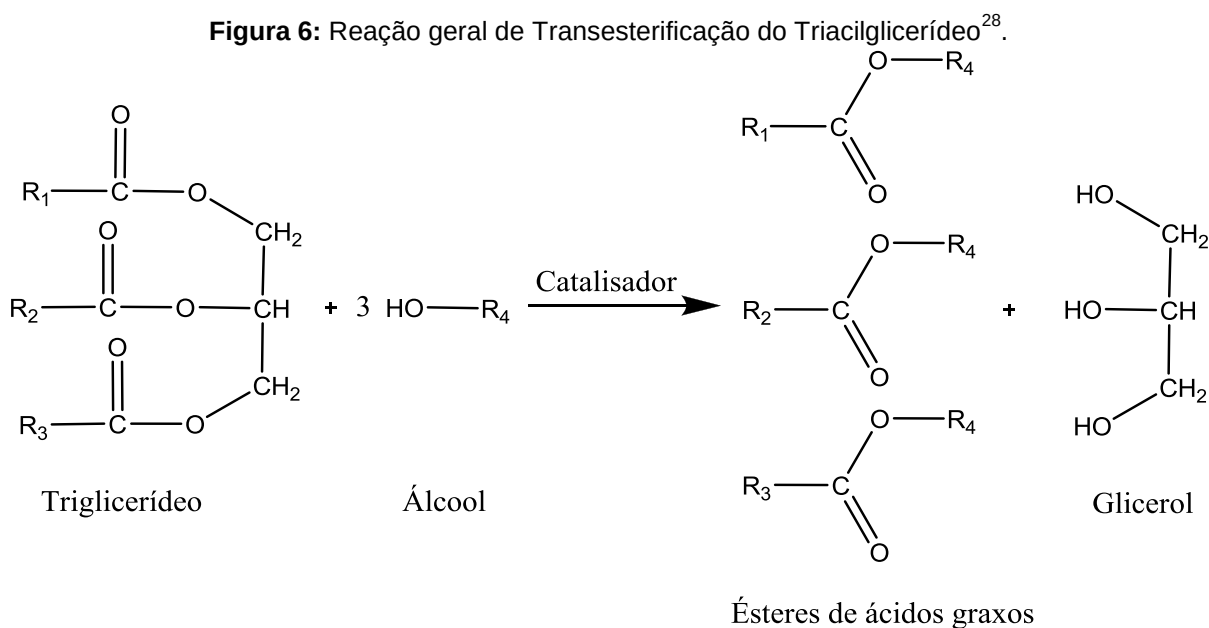
Valores de Referência: RDC N°482, de 23/09/1999, da Agência de Vigilância Sanitária - ANVISA

A qualidade do biodiesel obtido a partir da reação de transesterificação está relacionada com a qualidade da matéria-prima (composição e características físico-químicas) que lhe deu origem.

A análise da composição química do óleo vegetal (tipo de ácidos graxos e respectiva quantidade) constitui o primeiro passo para a avaliação da sua qualidade, tanto do óleo bruto quanto dos seus produtos de transformação, uma vez que após a reação de transesterificação, a proporção relativa de ácidos graxos, característica de cada óleo, é mantida²⁶.

1.3.2 Preparação do Biodiesel

A reação de transesterificação, considerada a rota mais viável para a produção do biodiesel, consiste em reagir um lipídeo (conhecido como caso, um triacilglicerídeo ou triglicerídeo) com um mono-álcool de cadeia curta (metílico ou etílico), mediante a utilização de um catalisador ácido, básico ou enzimático, que pode ser homogêneo ou heterogêneo. Essa reação resulta em uma mistura de ésteres alquílicos de ácidos graxos (biodiesel) e glicerol, conforme mostrado na Figura 6. O álcool deve ser utilizado em excesso, a fim de deslocar o equilíbrio no sentido de formação dos produtos (ésteres), aumentando assim seu rendimento^{27,28}. Há quatro maneiras de fazer-se o uso do biodiesel: direta e de mistura, microemulsões, craqueamento térmico (pirólise) e transesterificação, sendo este último o método mais utilizado²⁴.



Sendo R_1 , R_2 e R_3 cadeias carbônicas dos ácidos graxos e R_4 o grupo alquí do álcool.

Esse tipo de reação pode ser influenciada por alguns fatores como a pureza dos reagentes, tipo do álcool, tipo e a quantidade de catalisador, razão molar óleo/álcool, agitação da mistura, temperatura e o tempo da reação. Inúmeros trabalhos retratam a obtenção do biodiesel oriundo do óleo de soja, por ser o mais comum no Brasil, pela reação de transesterificação com catalisadores do tipo homogêneo ou heterogêneo – que podem ser ácidos ou básicos²⁴.

1.3.3 Catálise para biodiesel

Uma vez que o triglicerídeo e o álcool não são miscíveis entre si, faz-se necessário a adição de um catalisador para que a reação se complete de maneira positiva e com maior velocidade. Os conversores catalíticos de automóveis usam catalisadores para garantir a combustão rápida e completa do combustível que não foi queimado nos cilindros²⁹.

1.3.3.1 Catálise Homogênea e Heterogênea

A catálise homogênea pode ser empregada em catalisadores básicos ou ácidos de Brønsted e de Lewis. Dentre os catalisadores básicos, os hidróxidos de metais alcalinos (sódio e potássio) são os mais utilizados, uma vez que são relativamente baratos e também muito ativos. Os catalisadores homogêneos básicos são menos corrosivos, em relação aos catalisadores ácidos, porém a desvantagem deste tipo de catalisador está na produção de sabão, pois consome o catalisador, dificultando as etapas de separação e purificação³².

Na catálise heterogênea, catalisador e reagentes apresentam-se em fases de agregação diferentes. Os catalisadores heterogêneos comumente são sólidos finamente divididos ou porosos, para que tenham elevada área superficial, necessária para as reações elementares, que permitindo uma melhor interação entre catalisador e a substância reagente³⁰.

Atualmente existe uma constante busca por catalisadores responsáveis pela esterificação de ácidos graxos, que permitam a realização de reações com aspectos mais brandos, e com a utilização de taxa de temperatura menor, visando sua recuperação e reutilização. No processo integrado, o uso de um catalisador heterogêneo é particularmente interessante, uma vez que a etapa intermediária de neutralização do catalisador ácido, em processos homogêneos, aumenta enormemente o volume de resíduo neste tipo de processo. Neste caso, o catalisador sólido pode simplificar significativamente a etapa intermediária, uma vez que pode ser removido por filtração e permitindo sua reciclagem, sem necessidade de neutralização, dando prosseguimento à reação de transesterificação, tornando o processo de catálise heterogênea um método de baixo custo e de baixo impacto

ambiental³⁰. O desempenho destes materiais como catalisadores está naturalmente relacionado com a natureza dos sítios ácidos e básicos.

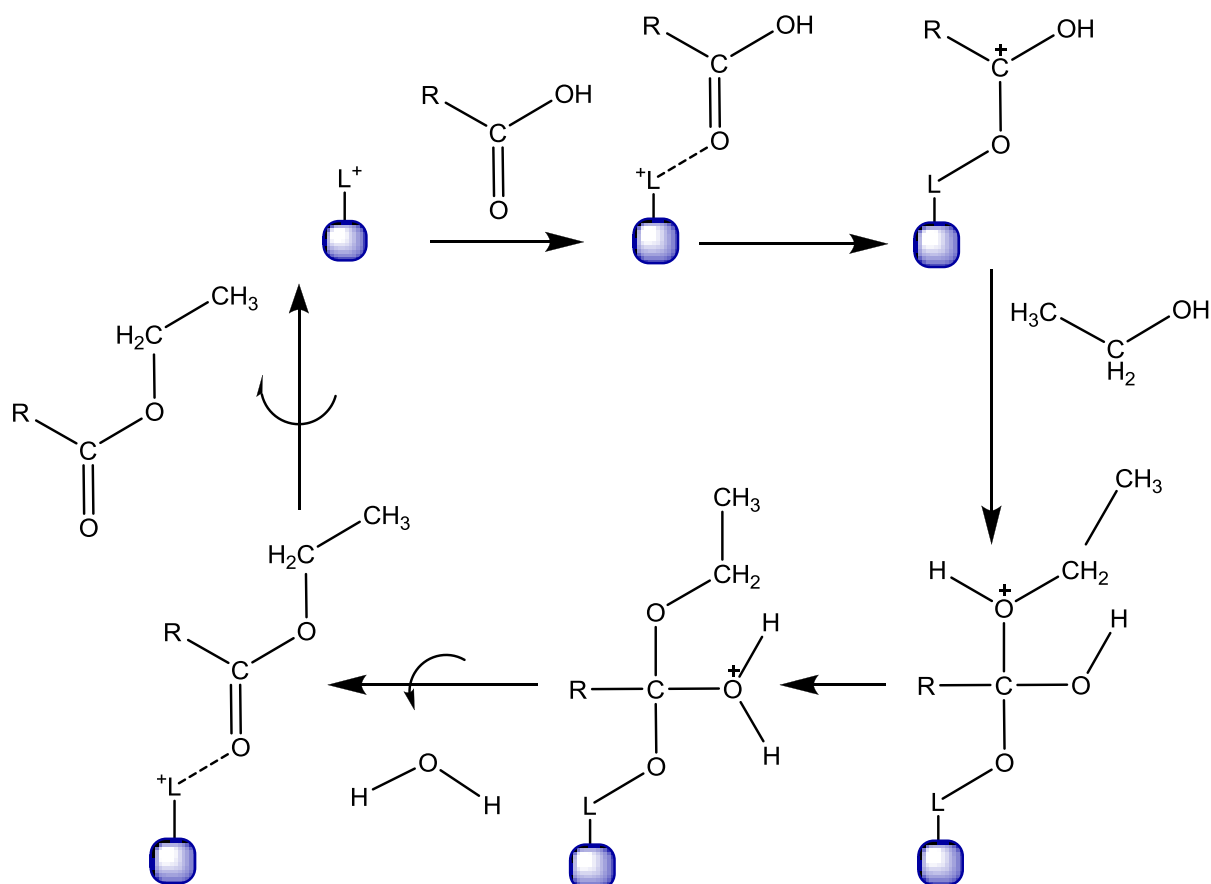
1.3.3.1.1 Catálise Ácida e Básica

Óleos vegetais e gorduras animais podem ser transesterificados a biodiesel como alternativa ao combustível diesel comum. Porém, é conhecido na literatura que a utilização de matérias primas provenientes de óleo vegetal, com altos teores de ácido graxo livre, apresentam problemas operacionais, pois podem formar sabões com catalisadores alcalinos, impedindo a separação do biodiesel da fração de glicerina, além de consumirem parte do catalisador durante sua formação. Por outro lado, existem rotas alternativas que utilizam catalisadores ácidos, sendo os principais exemplos os de ácidos sulfúrico, fosfórico, clorídrico e organossulfônicos^{27,31}.

A partir da catálise ácida heterogênea é possível realizar simultaneamente a esterificação e a transesterificação, portanto com rendimentos reacionais maiores. Embora esse tipo de catálise exija altas temperaturas, alta razão molar álcool/óleo e demanda de longos períodos de síntese, ela ainda é recomendável para a produção direta de biodiesel por meio de óleos e gorduras com alto teor de ácidos graxos livres, gerando redução do custo de produção do biodiesel através da utilização de matéria-prima de baixo custo^{32,33}. O principal problema, inserido na utilização de catalisadores ácidos, está vinculado ao fato de que todo o equipamento necessário deve resistir contra a corrosão devido ao ambiente ácido³¹.

Sólidos que possuem sítios ácidos e/ou básicos de Lewis estão entre os mais testados como catalisadores em potencial para a produção do biodiesel. A Figura 7 esquematiza a ação destes catalisadores, a partir de um mecanismo geralmente associado à ação de ácidos de Lewis em reações de esterificação.

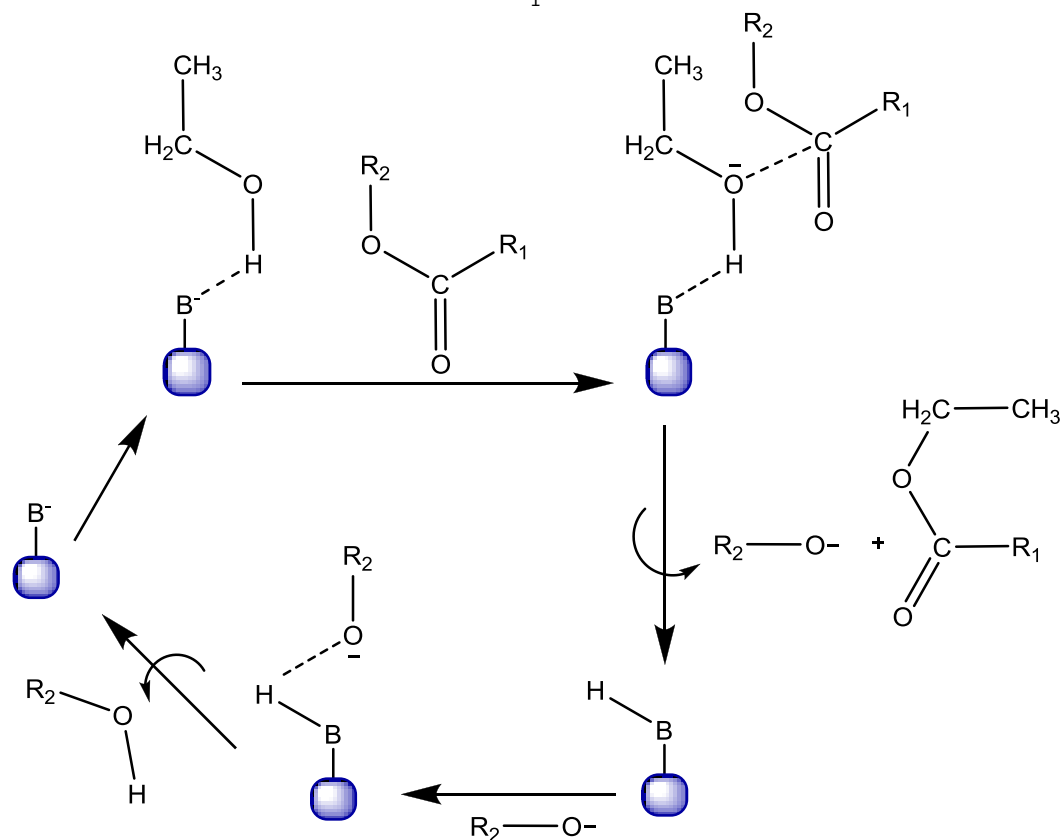
Figura 7: Mecanismo de esterificação em meio heterogêneo. “L” representa o sítio ácido de Lewis e “R”, o radical do ácido graxo³⁴



A partir da Figura 7 pode-se observar que as moléculas de ácidos graxos são adsorvidas na superfície do catalisador e, devido à interação ácido-base entre o par de elétrons do oxigênio carbonílico do ácido graxo e o metal presente na estrutura do catalisador, há um aumento na densidade de carga positiva no carbono carbonílico, favorecendo o ataque nucleofílico do par de elétrons da hidroxila alcoólica com a consequente formação de um intermediário tetraédrico. Este intermediário elimina uma molécula de água 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.

Seguindo a mesma linha de raciocínio, a Figura 8 esquematiza um mecanismo associado à ação de bases de Lewis em reações de esterificação³⁴.

Figura 8: Mecanismo de transesterificação em meio heterogêneo. “B” representa o sítio básico de Lewis, “R” e “R₁” são radicais³⁴



Na Figura 8 pode ser observada a interação entre o sítio básico de Lewis do catalisador com uma molécula de álcool em uma reação de transesterificação. 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 catálise³⁴.

2. OBJETIVOS

2.1 Gerais

Este trabalho tem como objetivo estudar a influência da adição dos cátions Eu^{3+} nas propriedades estruturais e espectroscópicas do Al_2O_3 e no seu potencial catalítico, como catalisadores heterogêneos para a preparação de biodiesel via rota etílica.

2.2 Específicos

O primeiro conjunto de objetivos está focado na síntese e na caracterização estrutural dos pós monofásicos de Al_2O_3 e de suas soluções sólidas de $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$.

- Preparar dos seguintes pós de estrutura coríndon:
 - Al_2O_3
 - $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$, com porcentagem em massa de európio(III) iguais 0,025%, 0,050% e 0,075%;
- Caracterizar os pós de óxido de alumínio e suas soluções sólidas dopadas com íons európio(III) por análise termogravimétrica (TG) e calorimetria exploratória diferencial (DSC);
- Investigar a partir de medidas de difração de raios X, do nível de microdeformação da rede e do tamanho médio de cristalito durante o processo de crescimento de partículas, em função da concentração de cátions Eu^{3+} na estrutura hospedeira da alumina;
- Determinar os parâmetros cristalográficos e construção das células unitárias dos pós de Al_2O_3 e $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$, utilizando-se o método de Rietveld e o programa Diamond 3.2;
- Analisar a microestrutura dos pós de Al_2O_3 e $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$, por Microscopia Eletrônica de Varredura;

- Analisar da evolução das ligações químicas por espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho e espectroscopia de espalhamento Raman.

O segundo conjunto de objetivos está focado na análise do potencial catalítico dos pós sintetizados:

- Investigar a atividade catalítica dos pós de Al_2O_3 e $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$, na preparação de biodiesel, por meio da espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho;
- Analisar os produtos da reação de transesterificação a partir da cromatografia gasosa.

3. PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

3.1 Relação dos Reagentes

Para a realização do presente trabalho, os reagentes utilizados durante as sínteses e os procedimentos de investigação foram identificados e relacionados na Tabela 2.

Tabela 2: Características dos Reagentes utilizados.

Nome	Fórmula Química	Massa Molecular (g.mol ⁻¹)	Marca
Nitrato de Alumínio Hidratado (98%)	Al(NO ₃) ₃ .9H ₂ O	375,13	Vetec
Óxido de Európio (99,99%)	Eu ₂ O ₃	351,92	Aldrich
Ácido Nítrico(99,5%)	HNO ₃	63,010	Nuclear
Etilenoglicol (P.A.)	C ₂ H ₆ O ₂	62,070	Nuclear
Etanol	C ₂ H ₅ OH	46,070	Vetec
Óleo de Soja	C ₁₈ H ₃₂ O ₂	878,00	Coamo
Piridina	C ₅ H ₅ N	79,100	Synth

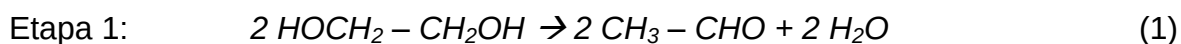
3.2 Síntese dos pós

3.2.1 Síntese pelo Método Poliol Modificado

Estudos têm mostrados que uma grande variedade de compostos inorgânicos podem ser facilmente obtidos a partir do poliol³⁵. Isto se deve à suas numerosas propriedades tais como seu alto ponto de ebulição (acima de 250°C), agente redutor, surfactante, além de seu caráter anfiprótico³⁶.

O Método Poliol Modificado consiste de um líquido poliol que atua na reação tanto como solvente para os pós precursores, quanto no meio para o crescimento de partículas e como um agente redutor na redução de íons metálicos, (por exemplo, Co^{2+} , Al^{3+} , Fe^{3+} e Ni^{2+})³⁷.

As partículas metálicas são obtidas através da redução do cátion metálico pelo poliol de acordo com as seguintes equações:³⁸



As principais vantagens deste processo são³⁹:

- a) Devido à alta polaridade dos polióis, os sais inorgânicos (precursores) são facilmente solubilizados;
- b) As etapas de nucleação e crescimento ocorrem no ponto de ebulição do poliálcool (por exemplo, etilenoglicol a 197°C, dietilenoglicol a 246 °C e tetraetilenoglicol a 314 °C);
- c) A utilização de altas temperaturas (no ponto de ebulição do poliálcool) produz materiais com elevada cristalinidade;
- d) A passivação do material formado ocorre concomitantemente com os processos de nucleação e crescimento, o que auxilia a prevenir o processo de aglomeração, em particular o crescimento descontrolado das partículas;
- e) Os polióis são compostos de baixa massa molar, os quais podem ser removidos da superfície das partículas sob certas condições experimentais;
- f) É considerado um método de produção de grande quantidade de material e de baixo custo.

Diferentes materiais podem ser obtidos a partir do Método Poliol, como o $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Eu}^{3+}$, já sintetizado por outras rotas como pelo método de Combustão e Pechini e Sol-gel^{40,41,42}. Tal diversidade é devido ao grande número de variáveis presentes no processo de síntese. Pode-se ajustar o meio para obtenção de determinados materiais com o fino controle de reação. As principais variáveis de síntese são os reagentes de partida, temperatura e a presença de água no meio de reação. As principais diferenças entre o Método Poliol convencional e o Método Poliol Modificado é a utilização ácido nítrico (HNO_3) para a homogeneização dos

sais precursores, em temperaturas inferiores ao Método Poliol convencional, ($T < 140\text{ }^{\circ}\text{C}$) e o álcool utilizado é o etilenoglicol⁴³.

Essa rota química de processamento foi utilizada para a síntese dos pós de alumina dopada com íons európio(III), com concentrações iguais a 0,025%, 0,050% e 0,075% em massa.

3.2.2 Síntese do Pó Precursor do Óxido de Alumínio

No presente trabalho, pós nanométricos de óxido de alumínio e de óxidos de alumínio dopado com íons európio(III) foram sintetizados pelo Método Poliol Modificado. Tal método é adequado para obtenção de pós monofásicos, além do método já ser utilizado e conhecido pelo Laboratório de Compósitos e Cerâmicas Funcionais – LaCCeF – FCT/UNESP. O processo para a preparação dos pós foi dividido em quatro etapas:

1° Etapa – Síntese do pó precursor: O método de síntese baseou-se na preparação dos pós precursores de Al_2O_3 via Método Poliol Modificado.

2° Etapa – Calcinação do pó precursor: Os pós precursores obtidos na etapa anterior foram calcinados em temperaturas entre $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ por uma hora.

3° Etapa – Síntese do pó precursor dopado com íons európio(III): Baseado na 1° etapa, utilizou-se o Al_2O_3 obtido pelo método Poliol Modificado, para a preparação das soluções sólidas com a adição de Eu_2O_3 em diferentes porcentagens de massa (0,025%, 0,050% e 0,075%).

4° Etapa – Calcinação dos pós precursores de Al_2O_3 dopados com íons európio(III): Os pós precursores, obtidos na etapa anterior, foram calcinados em temperaturas entre $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $1050\text{ }^{\circ}\text{C}$ por uma hora.

3.2.3 Síntese do Pó Precursor de Óxido de Alumínio dopado com Íons Európio(III)

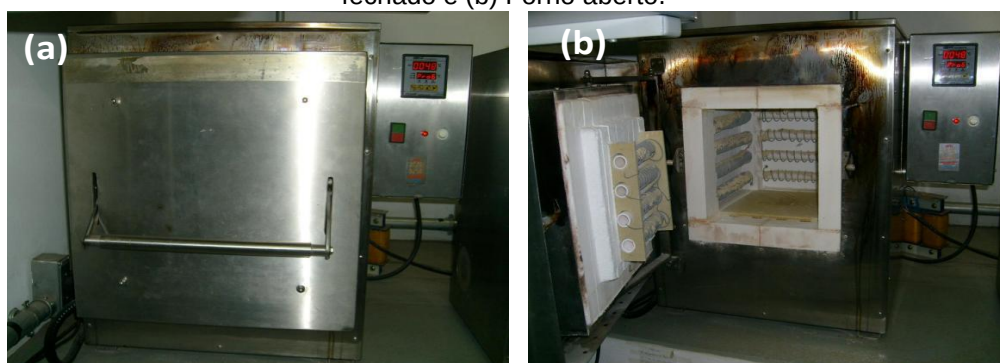
Os reagentes de partida para a síntese do pó precursor de óxido de alumínio foram: nitrato de alumínio nonhidratado, ácido nítrico concentrado e etilenoglicol, conforme listados na Tabela 2. A quantidade do material óxido preparado por

síntese foi de 30 g e os cálculos estequiométricos foram baseados neste valor de massa. No caso da alumina dopada com íons európio(III) utilizou-se óxido de európio e óxido de alumínio sintetizado.

Todos os reagentes de partida foram dissolvidos em ácido nítrico com constante agitação. Na sequência, após a homogeneização dos reagentes, foi adicionado ao sistema 60 ml de etilenoglicol. A proporção massa final do pó a ser sintetizado (g), *versus* o volume de etilenoglicol (mL) a ser adicionado, após a completa homogeneização dos reagentes de partida, foi de 1:2. Em capela, utilizou-se um agitador magnético com aquecimento para elevar a temperatura. Com o aumento gradual da temperatura ocorreu a liberação de um gás de cor castanho-avermelhado, devido à decomposição do grupo NO_3^- , proveniente do ácido nítrico e do reagente de partida, similar ao processo que se desenvolve em síntese via Método Pechini^{44,45}.

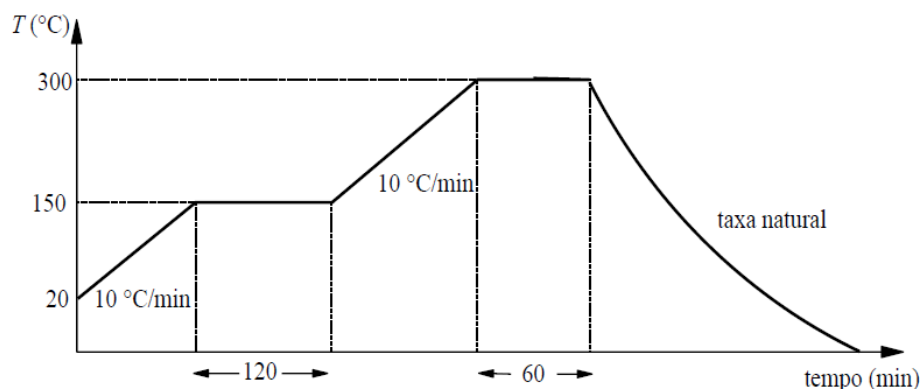
Após a completa eliminação do gás foi observada a formação de uma resina polimérica, que foi pré-calcinada em duas etapas. Na primeira etapa, a partir da temperatura ambiente, a temperatura foi elevada a uma taxa de 10 °C/min até atingir 150 °C, a qual foi mantida constante por 1 hora para eliminação de moléculas de baixa massa molecular, como vapor de água e alguns compostos orgânicos. Na sequência, mantendo a mesma taxa de aquecimento, a temperatura foi elevada a 300 °C, sendo mantida nessa temperatura por 2 horas para a eliminação parcial dos componentes não pertencentes à estequiometria das soluções sólidas, como moléculas de CO, CO₂ e H₂O. Esta pré-calcinação foi realizada sob atmosfera de gás nitrogênio com fluxo de 300 ml/min⁴⁶. O forno utilizado para esta etapa de pré-calcinação é mostrado na Figura 9.

Figura 9: Forno utilizado para a calcinação dos pós precursores de Al_2O_3 e $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$. (a) Forno fechado e (b) Forno aberto.



O resfriamento foi realizado a taxa natural do forno, mantendo o fluxo de nitrogênio. Durante a pré-calcinação ocorreu a eliminação da fração de material orgânico, obtendo-se o pó precursor de cor branca e aspecto “Puff” para Al_2O_3 e um pó precursor de cor marrom para o material com íons európio(III). A Figura 10 mostra a rampa térmica para o processo de pré-calcinação das soluções sólidas.

Figura 10: Gráfico para o ciclo térmico, processo de pré-calcinação do pó de Al_2O_3 e $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$.



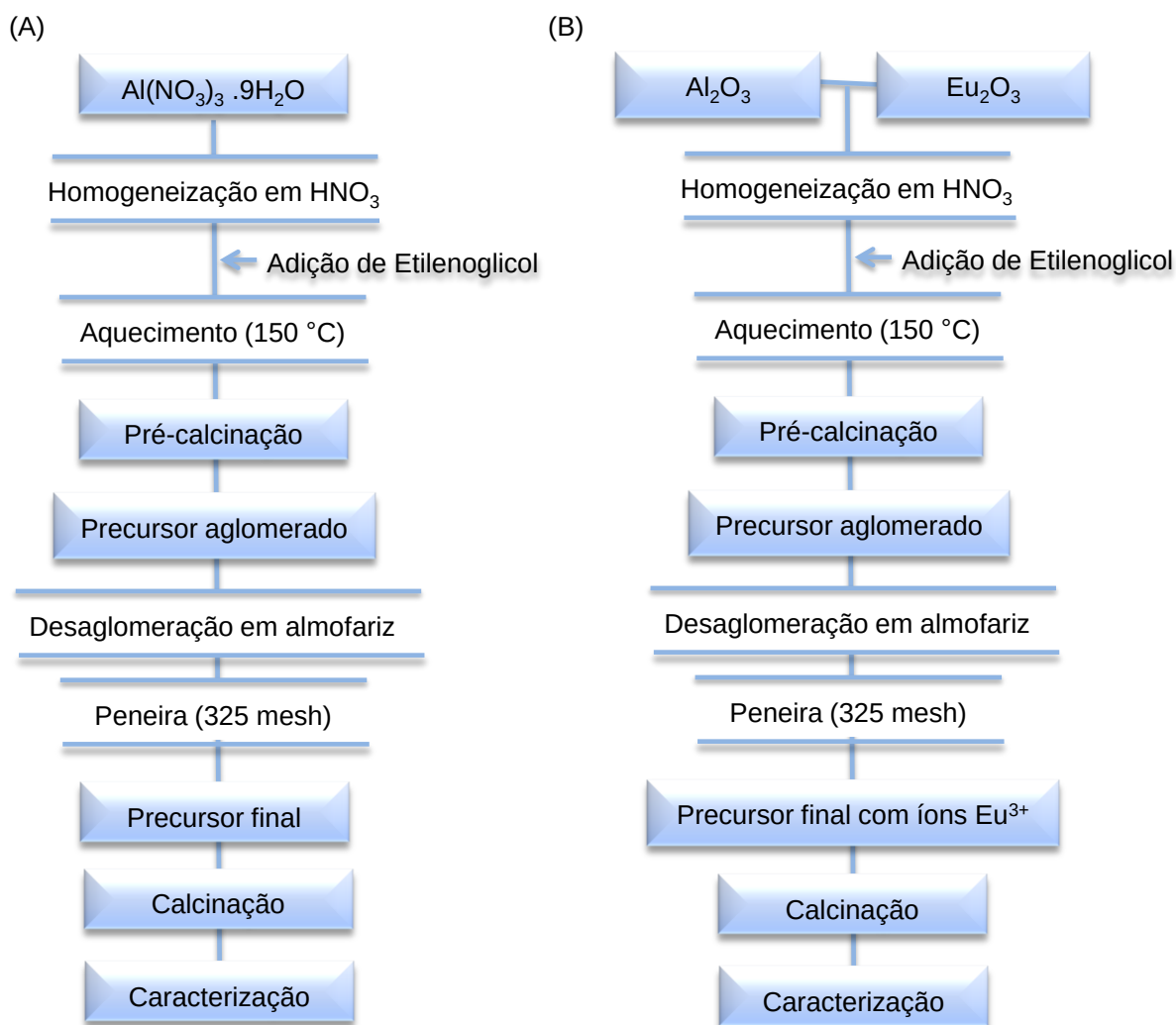
Os pós precursores foram então desaglomerados em almofariz de ágata e em seguida passados em uma peneira de 325 mesh com abertura de 45 μm . Após as etapas de desaglomeração e peneiramento, os pós precursores passaram a apresentar um aspecto fino e homogêneo.

Após o processo inicial, os pós foram submetidos a um tratamento térmico de calcinação em um forno do tipo câmara da marca INTI Forno FL-1300/20 – tipo mufla. A calcinação foi realizada em uma única etapa, sob atmosfera natural, enquanto que o resfriamento foi realizado a taxa natural do forno.

O tratamento térmico foi realizado em diferentes temperaturas, avaliando a evolução da cristalinidade e dos parâmetros estruturais para cada um dos sistemas estudados.

A Figura 11 (a) e (b) mostra as etapas de preparação dos pós precursores de óxido de alumínio e óxido de alumínio dopado com íons európio(III) em diferentes porcentagens de massa.

Figura 11: Fluxogramas de preparação dos pós precursores: (a) Al_2O_3 e (b) $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$.



Após o processo inicial, os pós foram colocados em um forno do tipo câmara da marca INTI FL-1300/20. A calcinação foi realizada em uma única etapa, sob atmosfera de ar e o resfriamento foi realizado a taxa natural do forno.

Foi realizado o tratamento térmico, em diferentes temperaturas (500 °C, 600 °C, 800 °C, 900 °C, 1000 °C, 1050 °C, 1100 °C e 1200 °C) por 1h, avaliando a evolução da cristalinidade e dos parâmetros estruturais para cada um dos sistemas estudados. A maior cristalinidade obtida, para os pós de Al_2O_3 , foi com o tratamento térmico do pó precursor a 1050 °C por 1h.

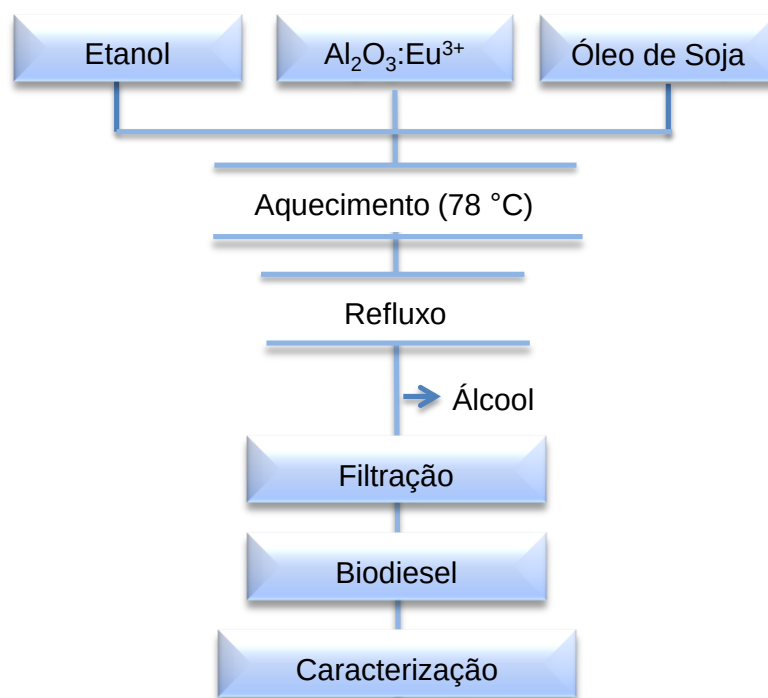
Alternativamente, foi realizada uma síntese para o pó precursor de $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ com 0,025% em massa de íons európio(III), em apenas uma etapa, a fim de analisar a influência dos íons európio(III) na formação da alumina cristalina, conforme Apêndice A.

3.3 Teste Catalítico para Obtenção de Biodiesel

Para estudo da atividade catalítica dos pós de Al_2O_3 e $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$, na produção de biodiesel, limpou-se a superfície do catalisador por meio de tratamento térmico a 200 °C por 1 hora, a fim de ativá-lo para a reação, deixando-o livre de moléculas de água e impurezas. Foram realizados ensaios utilizando razão molar óleo/álcool 1:40 com 5% em massa de catalisador. A mistura reacional foi colocada em um balão de fundo redondo e mantida sob aquecimento a 80 °C em banho de glicerina, com agitação constante e sobre fluxo. A temperatura do sistema foi monitorada por um termômetro acoplado ao balão. Alíquotas do material foram retiradas de hora em hora por um período de 8 horas e estas foram analisadas por espectroscopia vibracional na região do infravermelho.

A Figura 12 mostra o esquema de preparação para a reação de transesterificação a fim de se obter biodiesel via catálise ácida e heterogênea.

Figura 12: Fluxogramas de preparação do biodiesel utilizando o pó de $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ como catalisador.



4. MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO

4.1 Análise Térmica

O estudo baseado na análise térmica tem como proposta a variação de massa de uma amostra resultante de uma transformação física (sublimação, evaporação e condensação) ou química (degradação, decomposição, formação e oxidação). As amostras são submetidas ao aquecimento controlado podendo ser utilizado uma rampa de aquecimento ou temperatura constante^{47,48}.

O comportamento térmico dos pós precursores de Al_2O_3 e $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ dopados foi acompanhado por análise termogravimétrica (TG) e calorimetria exploratória diferencial (DSC), tendo como base o estudo da variação da massa de uma amostra resultante de uma transformação física, vinculado à estabilidade térmica, fundamental para um melhor controle na obtenção dos pós das soluções sólidas.

As análises térmicas foram realizadas em atmosfera de ar estático, com uma rampa de aquecimento de 10 °C/min até uma temperatura de 1200 °C em um aparelho de análise térmica da marca TA Instruments, modelo SDT Q600, que permite a análise de TG e DSC simultaneamente, disponível no Laboratório de Pesquisa coordenado pelo Prof. Dr. Silvio Rainho Teixeira, do Departamento de Química, Física e Biologia da FCT-UNESP.

4.2 Microscopia Eletrônica de Varredura

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) fornece informações morfológicas e topográficas sobre uma ampla variedade de superfícies sólidas. Os microscópios com ambiente controlado (vácuo no canhão de elétrons e na sua coluna e amostra numa região de alta pressão) permitem que as amostras sejam observadas nos seus estados naturais, sem modificação ou preparação extensiva, associada ao microscópio convencional⁴⁷.

As amostras de Al_2O_3 e $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ cristalinas foram suspensas em álcool etílico por ultrassom, no qual uma suspensão de partículas formada na superfície da

solução foi depositada em uma lamínula de vidro. Esta lamínula foi previamente fixada com uma fita condutora de carbono dupla face no *stub* (porta amostra). As amostras tiveram sua superfície metalizada com uma fina camada de ouro, utilizando o Sputtering da marca Quorum modelo Q 150 ES. As Análises foram realizados utilizando um detector de elétrons secundários (SE) em alto vácuo e temperatura constante. Este instrumento está disponível no Laboratório MEV, sob supervisão do Prof. Dr. João Carlos Silos Moraes do departamento de Física e Química da FE-UNESP.

4.3 Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho

Esta técnica baseia-se na incidência de um feixe, coerente e colimado, de radiação eletromagnética sobre a amostra a ser estudada. Monitora-se então a intensidade e o comprimento de onda da luz que atravessa a amostra ao longo do comprimento de onda varrido, obtendo-se um espectro de absorção ou transmissão, característico do material⁴⁷.

Quando as vibrações moleculares resultam em alterações de momento de dipolo, em consequência da variação da distribuição eletrônica ao redor das ligações, pode-se induzir transições entre os níveis vibracionais. Isto é feito com a aplicação de campos elétricos com frequências (energias) adequadas. Quando o dipolo oscilante se encontra em fase com o campo elétrico incidente ocorre a transferência de energia da radiação para a molécula, resultando em uma transição. Para um grande número de moléculas, as energias associadas aos níveis vibracionais se encontram na região do infravermelho do espectro eletromagnético⁴⁸.

A partir da espectroscopia de absorção na região do infravermelho (IV), é possível verificar os grupamentos químicos presentes nas estruturas de uma determinada substância, e informações acerca dos pontos de coordenação dos ligantes aos íons metálicos nos complexos e a existência residual de matéria orgânica e/ou inorgânica provenientes do processo de síntese dos compostos ou de possíveis reações com gases presentes na atmosfera.

Os espectros de absorção na região do infravermelho dos sistemas de Al_2O_3 e Al_2O_3 dopados com íons európio(III) nas concentrações de 0,025%, 0,050% e 0,075% em massa de európio, calcinados a diferentes temperaturas durante o

intervalo de uma hora, foram obtidos no espectrofotômetro da marca Digilab modelo Excalibur FTS 3100 HE série FTIR no intervalo correspondente a região entre 4000-400 cm^{-1} , com resolução de 8 cm^{-1} e 100 scans. As amostras foram diluídas em KBr na proporção de 1:100. Os espectros de absorção na região do infravermelho para as frações denominadas biodiesel foram medidas no mesmo equipamento, porém no intervalo de 4000-550 cm^{-1} , com resolução de 4 cm^{-1} e 100 scans. O equipamento está disponível no Laboratório de Compósitos e Cerâmicas Funcionais (LaCCeF), do Departamento de Química, Física e Biologia da FCT-UNESP.

4.4 Espectroscopia de Espalhamento Raman

Assim como a espectroscopia de absorção na região do infravermelho, o espalhamento Raman também se refere aos modos vibracionais moleculares, sendo que ambas as técnicas são complementares⁴⁹. No espalhamento Raman, a radiação incidente, geralmente no visível ou no ultravioleta, é espalhada pela molécula com uma energia ligeiramente diferente da energia da radiação incidente, por isso o espalhamento Raman também é conhecido como espalhamento inelástico da luz⁵⁰. A diferença entre a radiação incidente e a radiação espalhada pela molécula está na região do IV e esta diferença é registrada pelo equipamento.

Outra abordagem é que a incidência da radiação eletromagnética produz uma perturbação dependente do tempo, a qual se manifesta por um estado virtual de energia. Quando o estado estacionário final e inicial são os mesmos, diz-se que o efeito da perturbação é o espalhamento Rayleigh, para o qual as frequências das radiações incidente e espalhada são as mesmas. Quando a frequência da radiação espalhada é maior que a da radiação incidente, tem-se o espalhamento Raman anti-Stokes. No caso contrário quando a frequência da radiação espalhada é menor que a da radiação incidente tem-se o espalhamento Raman Stokes⁵⁰.

Os espectros de espalhamento Raman das amostras de Al_2O_3 e $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ foram obtidos em um espectrógrafo micro-Raman Renishaw modelo in-Via equipado com um microscópio Leica série DMLM para focar as amostras, detector CCD Peltier e plataforma móvel (XYZ), cujo passo mínimo é de 0,1 μm , onde são colocadas as amostras. Foi utilizado laser em 633 nm, com potência máxima incidida nas amostras da ordem de 1,5 μW . O espectrógrafo é equipado com redes de difração

com 1800 e 1200 l/mm permitindo que os espectros sejam coletados com uma resolução de cerca de 4 cm^{-1} (obtenção de espectros ponto-a-ponto com resolução espacial de cerca de $1\text{ }\mu\text{m}^2$). O equipamento está disponível no Laboratório de Filmes Finos coordenado pelo Prof. Dr. Carlos J. L. Constantino, do Departamento de Física, Química e Biologia da FCT-UNESP.

4.5 Difração de Raios X

A técnica de difração de raios X (DRX) consiste na incidência de um feixe de raios X sobre uma amostra, sendo espalhado em todas as direções. Desta forma, cada plano de átomos separado por um espaçamento de rede diferente no cristal dá origem a um cone de intensidade de difração. Os cones constituem de um conjunto de pontos distintos, mas muito próximos, sendo que cada um deles representa a difração de um único cristalito dentro da amostra de pó⁵¹.

A técnica de difração de raios X, além de permitir a identificação das fases presentes nos materiais, possibilitou a determinação do tamanho médio de cristalito e da microdeformação, utilizando-se a equação de Scherrer (Equação 3) e a equação de Williamson-Hall (Equação 4)⁵².

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (3)$$

$$\beta \frac{\cos\theta}{\lambda} = 4\varepsilon \left(\frac{\sin\theta}{\lambda} \right) + \frac{\kappa}{D} \quad (4)$$

onde β é a largura meia altura do pico corrigida, θ o ângulo correspondente à difração, λ é o comprimento de onda da radiação do Cu ($1,5406\text{ Å}$), k é a constante de proporcionalidade, que depende da simetria de reflexão, o que em geral é igual a 0,9 quando se trata de pós, D é o tamanho médio de cristalito e ε é a microdeformação da rede.

A partir dos dados obtidos pela difração de raios X realizou-se o refinamento estrutural pelo método de Rietveld para os pós de Al_2O_3 e $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$, que se mostraram cristalinos. Este método tem como objetivo produzir o refinamento, ou o ajuste, dos parâmetros de uma estrutura cristalina, a partir de dados obtidos pela

difração da amostra e é amplamente utilizado como instrumento para obter informações estruturais de um determinado material. Os parâmetros tais como: coordenadas atômicas, agitação térmica e parâmetros de rede, são refinados através do procedimento de minimização das somas em todo o padrão de difração, das diferenças das intensidades experimentais e calculadas, até obter a melhor concordância possível, do padrão de difração teórico com o experimental⁵³.

O refinamento estrutural foi realizado utilizando o programa FullProf⁵⁴. O objetivo principal do Método de Rietveld é o refinamento de estruturas cristalinas, realizado a partir dos dados da difração dos pó, por meio de modelos teóricos através do método dos mínimos quadrados.

A partir das posições atômicas, os parâmetros de rede e a ocupação relativa, construiu-se as células unitárias dos sistemas investigados utilizando o programa Diamond. A vasta gama de ferramentas oferecidas pelo Diamond possibilita a identificação de inúmeras características intrínsecas, como identificação da posição dos sítios cristalográficos, distâncias interatômicas das ligações oxigênio-metal. Dessa maneira, os pó de Al_2O_3 e $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Eu}^{3+}$ puderam ser estudados a nível atômico, com uma precisão macroscópica.

As fases cristalinas foram identificadas por difração de raios X, utilizando um difratômetro da marca Shimadzu modelo XRD-6000, com fonte de radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,54060 \text{ \AA}$), operando-se a 40 kV e 30 mA, no intervalo de $5 \leq 2\theta \leq 80$, com tempo de varredura de $1,00^\circ/\text{min}$, passos de $0,02^\circ$ e tempo por passo igual a 1,20 s. As fendas de divergência e espalhamento utilizadas foram de $1,00^\circ$ e a fenda de recebimento de 0,30 mm. Este equipamento está disponível no Laboratório de Compósitos e Cerâmicas Funcionais (LaCCeF), coordenado pela Profa. Dra. Silvania Lanfredi e pelo Prof. Dr. Marcos Augusto de Lima Nobre, do Departamento de Química, Física e Biologia da FCT-UNESP.

4.6 Cromatografia Gasosa Acoplada a Espectrometria de Massa

A cromatografia é um método físico-químico de separação fundamentado no transporte de uma amostra por uma fase móvel, que pode ser um gás, um líquido ou um fluido supercrítico. Nas separações cromatográficas a amostra é transportada através da fase estacionária e os componentes que são mais fortemente retidos

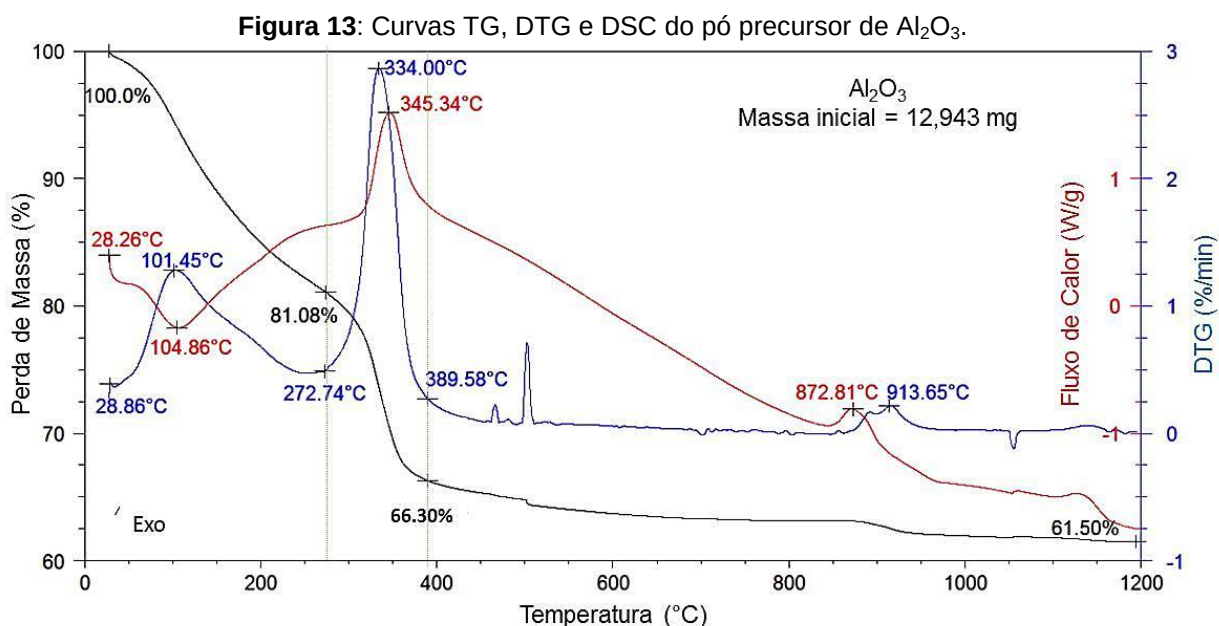
nesta fase movem-se mais lentamente no fluxo da fase móvel. Em consequência das diferentes velocidades dessa migração, os componentes são então separados. A cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (CG-MS) produz um espectro de massas de cada componente, bem como suas massas e posições em um gráfico denominado de cromatograma. Os instrumentos de GC-MS têm sido empregados para identificação de componentes que estão presentes em sistemas naturais e biológicos^{47,51}.

Neste trabalho, uma alíquota de 0,7 µL de biodiesel foi diluída em 2 mL de dicloroetano, e para as análises foi utilizado o cromatógrafo gasoso equipado com a coluna Rtx-5MS (30 m de comprimento, 0,25 mm de diâmetro e 0,25 µm de espessura) sendo o detector com ionização por impacto eletrônico. Os parâmetros utilizados para as análises foram: temperatura do detector fixada em 250°C; temperatura do injetor 200°C; modo de injeção com divisão 1:15; volume de injeção 1,00 µL; fluxo do gás de arraste na coluna (He) foi 1,31 mL/min. A rampa de aquecimento iniciou em 100°C, permanecendo em isoterma por 6 min, depois a 20°C/min até atingir 220°C permanecendo isotérmico por 15 minutos até o final da análise. Este equipamento está disponível no Laboratório de Química Orgânica Fina, coordenado pelo Prof. Dr. Eduardo Réne Pérez González, do Departamento de Química, Física e Biologia da FCT-UNESP.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Análise Termogravimétrica e Calorimetria Exploratória Diferencial dos pós de Al_2O_3 e $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:Eu}^{3+}$

O comportamento térmico dos pós precursores de Al_2O_3 e $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:Eu}^{3+}$ foi investigado a partir da análise termogravimétrica (TG) e calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) e sua derivada primeira (DTG). A Figura 13 mostra as curvas TG, DTG e DSC, do óxido de alumínio. O objetivo da análise térmica foi investigar o comportamento de pó precursor do Al_2O_3 sintetizado, quanto à decomposição térmica e assim estabelecer a melhor temperatura de calcinação para obtenção dos pós de Al_2O_3 .



A Figura 13 mostra a curva termogravimétrica e a sua derivada primeira (DTG) juntamente com a curva DSC do Al_2O_3 . Nesta figura é possível observar três regiões de perda de massa entre 25 °C e 1200 °C, totalizando uma perda de 38,5% em relação à massa inicial da amostra.

A primeira região entre 28,86 °C e 272,74 °C, com uma perda de massa em torno de 19%, pode ser associada à eliminação de moléculas de água e grupos orgânicos provenientes do processo de síntese. Neste intervalo de temperatura

observa-se um pico mostrado na curva DTG a 101,45 °C e o evento exotérmico a 104,86°C apontado pela curva DSC^{55,56}.

A segunda região mostra uma perda de massa de 14,78% em torno de 272,74 °C e 389,58 °C, a qual pode ser relacionada com a eliminação de moléculas orgânicas e grupos nitratos provenientes da decomposição dos reagentes de partida, próxima ao pico apontado pela curva DSC, centrado em 345,34 °C⁵⁷.

A terceira região, acima de 400 °C, possivelmente está associada ao início da cristalização das fases da alumina, com perda de massa em torno de 4,8%, que pode estar associada à eliminação de grupos hidroxilas provenientes, provavelmente, das transformações da fase boehmita (γ -AlO(OH)) em γ -Al₂O₃, conforme mostra os eventos exotérmicos centrados a 872,81 °C e 913,65 °C das curvas DSC e DTG respectivamente, com posterior transformação em α -Al₂O₃^{58,59,60}.

As Figuras 14, 15 e 16 mostram as curvas termogravimétricas dos pós precursores de Al₂O₃ com porcentagem em massa de 0,025%, 0,050% e 0,075%, de íons Eu³⁺, respectivamente.

Para todos os sistemas foram observados uma pequena perda de massa, de no máximo 2,6%, entre 25 °C e 450 °C, acompanhada de um processo exotérmico nas curvas DSC em torno de 400 °C. Essa perda, como já mencionado anteriormente, está associada à eliminação de moléculas de água e grupos orgânicos provenientes do processo de síntese. Acima de 450 °C uma menor perda de massa registrada em torno de 0,3% pode ser associada à desidroxilação da superfície da alumina^{57,60}. Esta perda de massa pode ser relacionada com o processo exotérmico observado na curva DSC em torno de 780 °C, para todas as soluções sólidas investigadas. Por se tratarem de grupos ácidos de superfície e não de hidróxidos, sua eliminação ocorre em temperaturas mais elevadas^{60,61}.

Figura 14: Curvas TG, DTG e DSC pó precursor das soluções sólidas de $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 0,025%

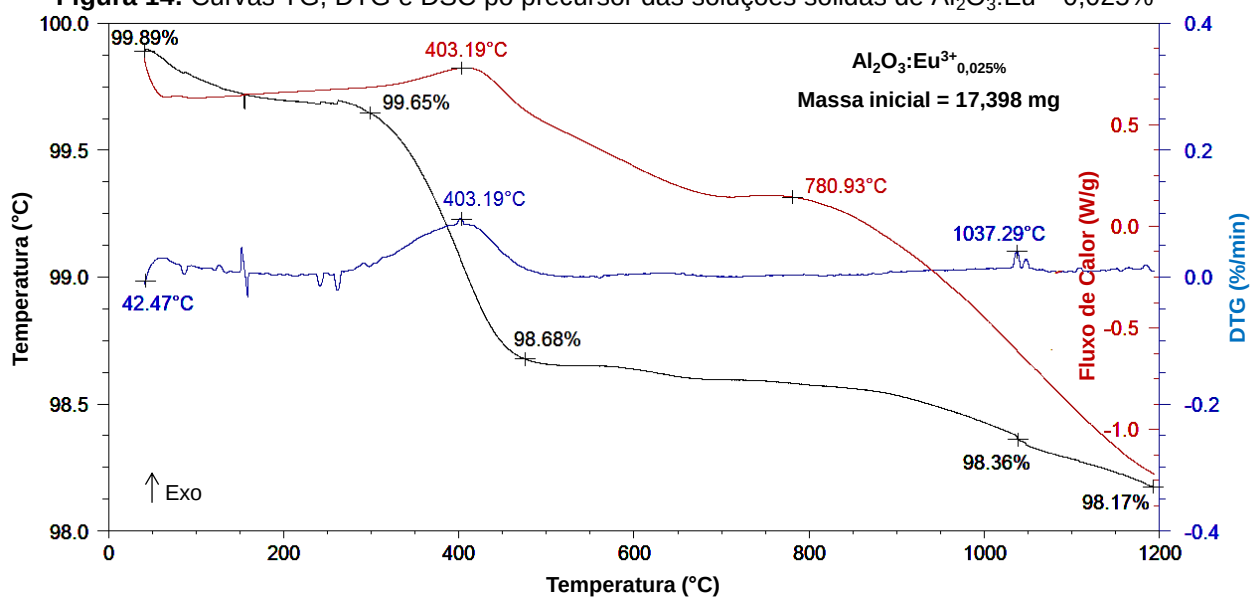
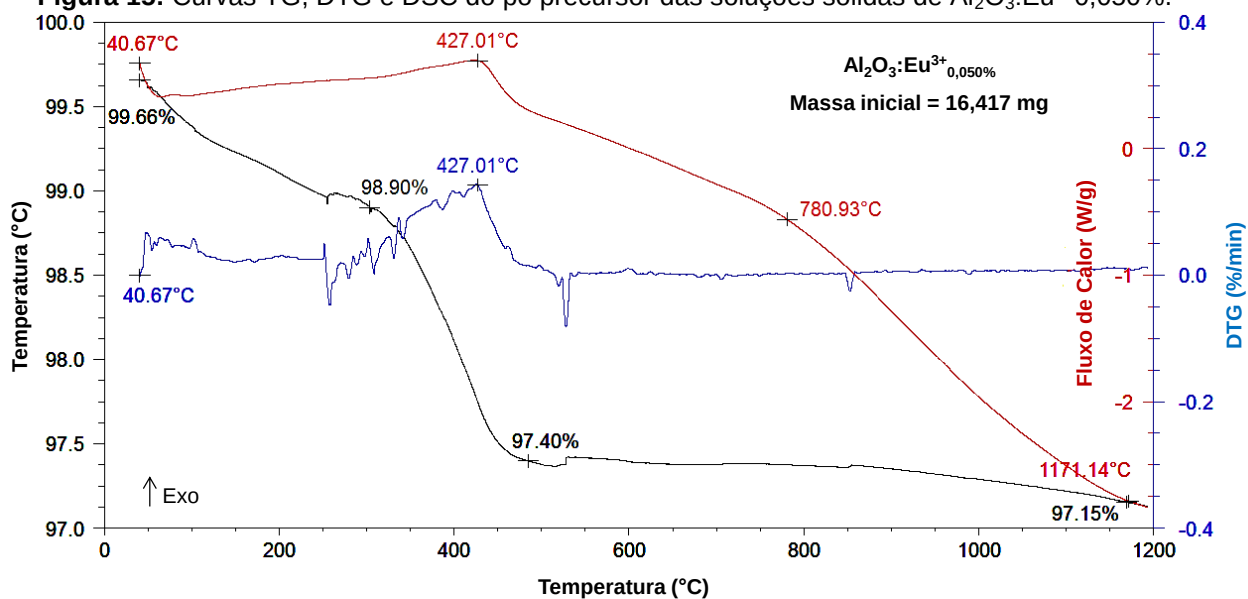
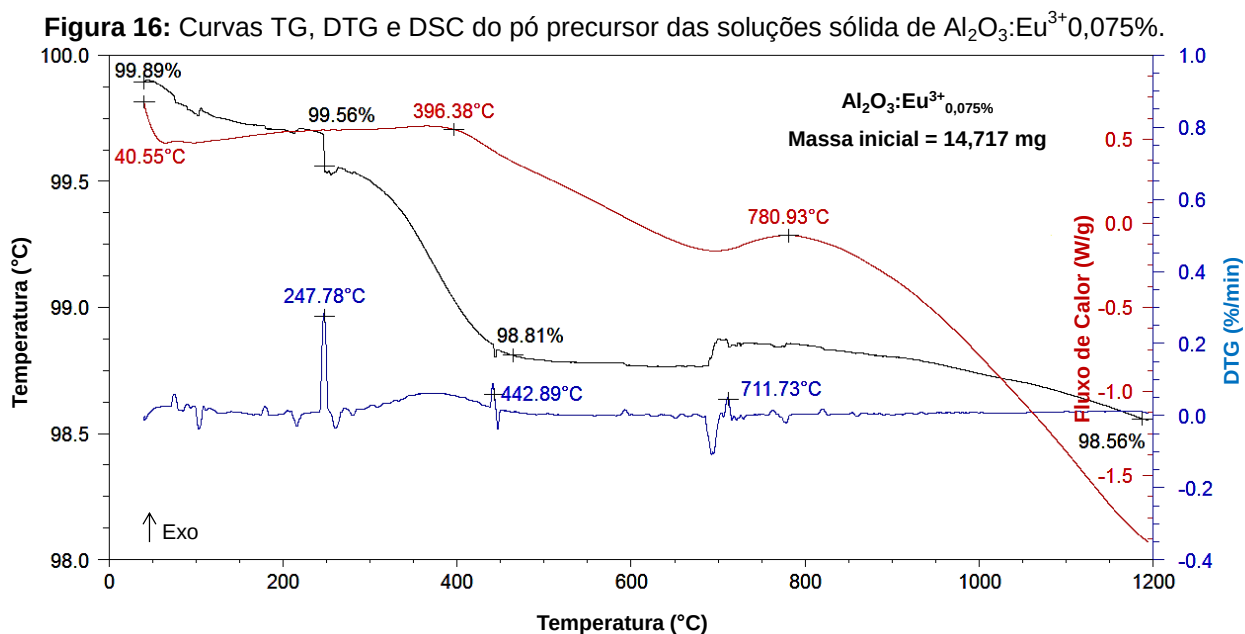


Figura 15: Curvas TG, DTG e DSC do pó precursor das soluções sólidas de $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 0,050%.





5.2 Análise Microestrutural dos pós Al_2O_3 e de suas Soluções Sólidas Dopadas com Európio(III)

O tamanho de partícula e a micro morfologia dos pós de Al_2O_3 e de suas soluções sólidas de Al_2O_3 dopadas com íons Eu^{3+} nas porcentagens em massa de 0,025%, 0,050% e 0,075% foram investigados utilizando a microscopia eletrônica de varredura (MEV), como mostrado nas Figuras 17, 18, 19 e 20.

As micrografias mostram a presença de partículas com aspectos irregulares nas formas e nos tamanhos. Pode-se observar a presença de aglomerados grandes, devido à elevada temperatura de calcinação para o pó de Al_2O_3 , calcinado a 1050 °C, e principalmente nas amostras dopadas com íons európio(III), que foram sujeitas a um processo secundário de pré-calcinação sem um posterior tratamento térmico, já que estas amostras apresentam-se cristalinas logo após a pré-calcinação do pó. Nota-se também a presença de poros nos cristais aglomerados, o que torna o material interessante na utilização deste como catalisador⁶².

Figura 17: Micrografia eletrônica de varredura do pó precursor de Al_2O_3 calcinado a 1050°C por 1h.

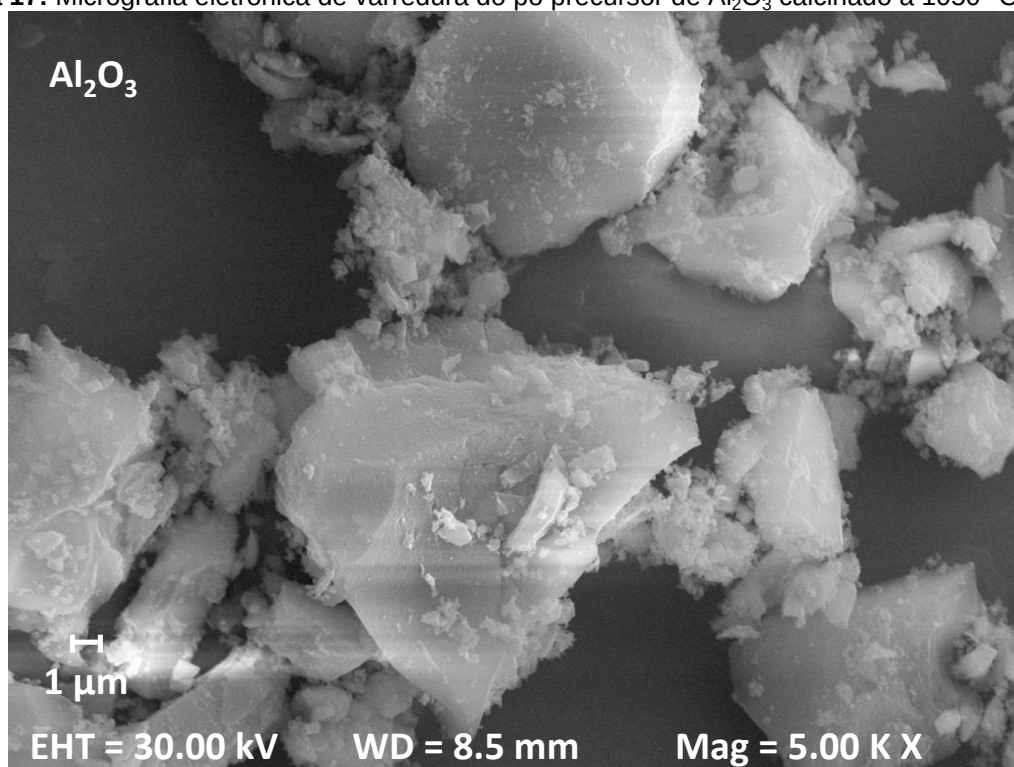


Figura 18: Micrografia eletrônica de varredura do pó precursor de $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}_{0,025\%}$ sem tratamento térmico.

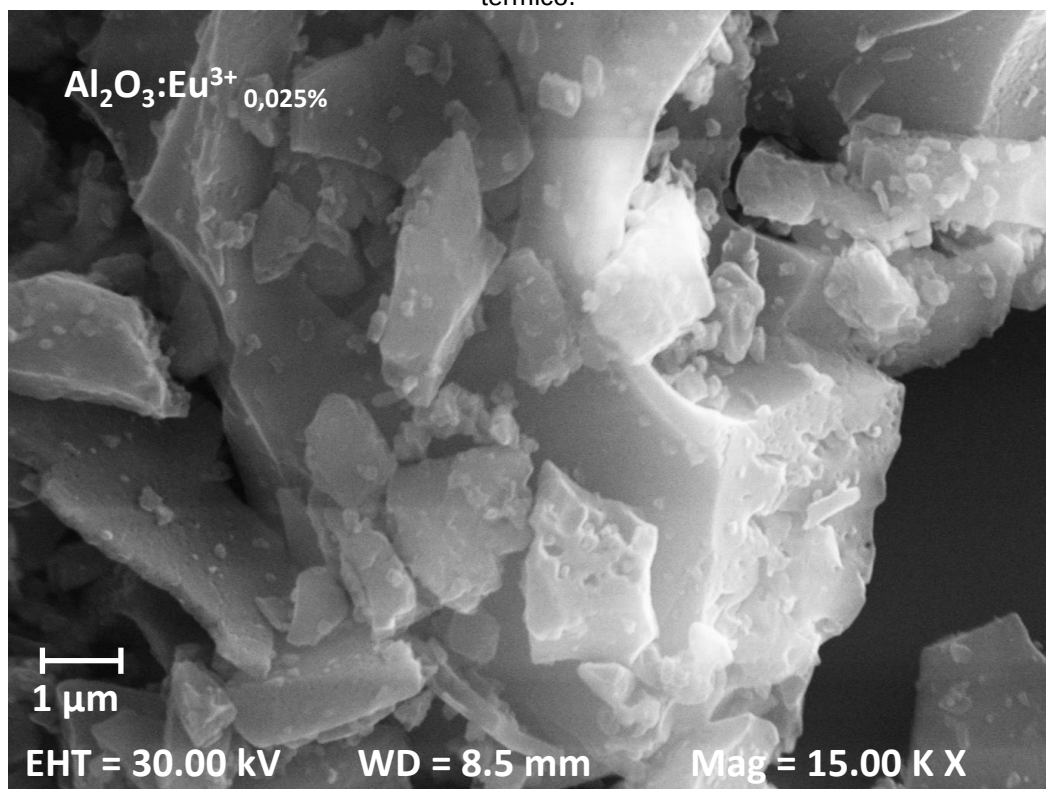


Figura 19: Micrografia eletrônica de varredura do pó precursor de $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}_{0,050\%}$ sem tratamento térmico.

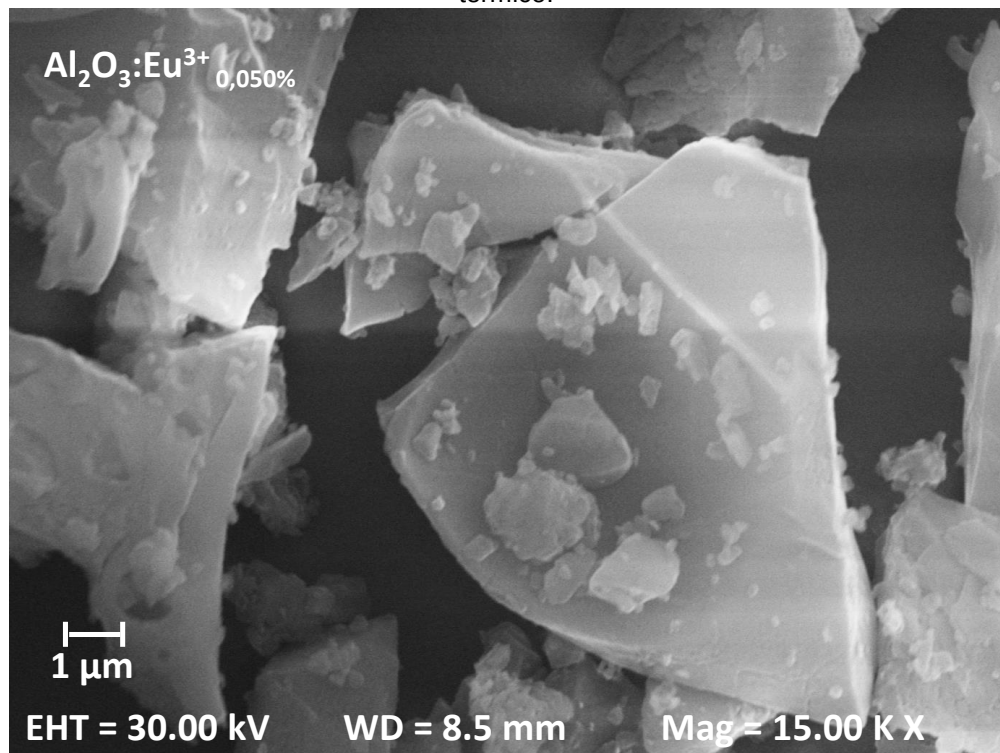
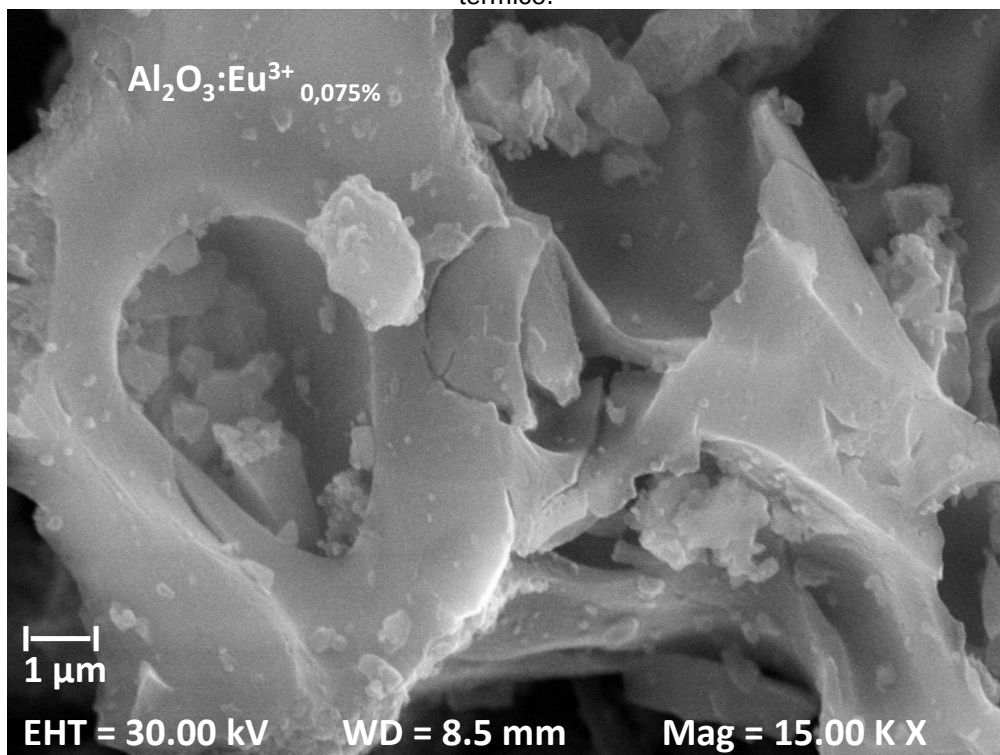


Figura 20: Micrografia eletrônica de varredura do pó precursor de $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}_{0,075\%}$ sem tratamento térmico.



5.3 Caracterização Estrutural dos pós precursores de Al_2O_3 e $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ por Difração de Raios X

A caracterização estrutural do pó precursor de Al_2O_3 e das soluções sólidas de $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$, com porcentagem em massa de íons európio(III) equivalentes a 0,025%, 0,050% e 0,075%, obtidos pelo Método Poliol Modificado e tratado termicamente a várias temperaturas por uma hora, foi realizada por difração de raios X. O tamanho médio de cristalito foi determinado utilizando o programa Jade 8 Plus⁶³. O programa Jade 8 Plus possui uma interface gráfica de alta resolução, além de diversas funções que permitem calcular uma série de parâmetros estruturais do material, a partir dos dados obtidos dos difratogramas.

5.3.1 Análise da Influência da Temperatura na Evolução da Cristalinidade dos Pós Precursores de Al_2O_3 e $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$

As Figuras 21 e 22 mostram os difratogramas de raios X obtidos para o pó precursor do Al_2O_3 tratado termicamente a várias temperaturas durante 1 hora, em atmosfera de ar.

Os pós precursores de óxido de alumínio tratados termicamente abaixo de 1000 °C exibem uma baixa cristalinidade relativa, revelando alos característicos de um material não cristalino. A baixa cristalinidade do material é caracterizada pelo alargamento dos picos de difração, sem reflexões definidas⁶⁴, o que pode estar relacionado a um conjunto de fatores tais como: elevado grau de microdeformação na rede, fator de escala de tamanho de cristalito e desordem estrutural⁶⁵.

Figura 21: Difratogramas de raios X dos pós precursores de Al_2O_3 tratados termicamente entre 600 °C e 900 °C por 1 hora, em atmosfera de ar.

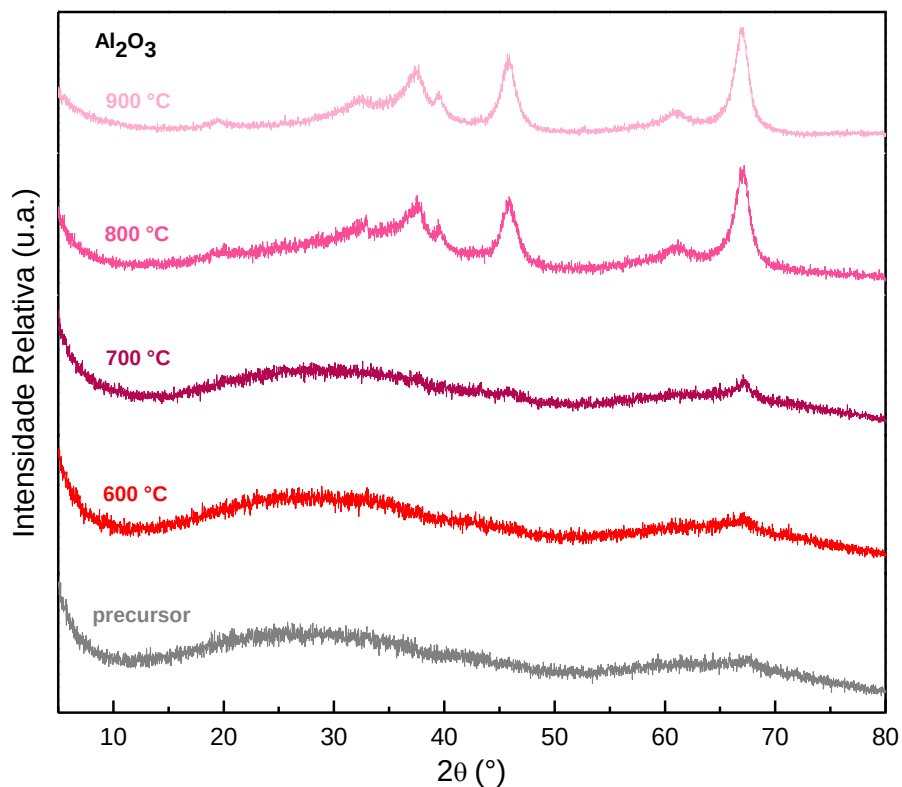
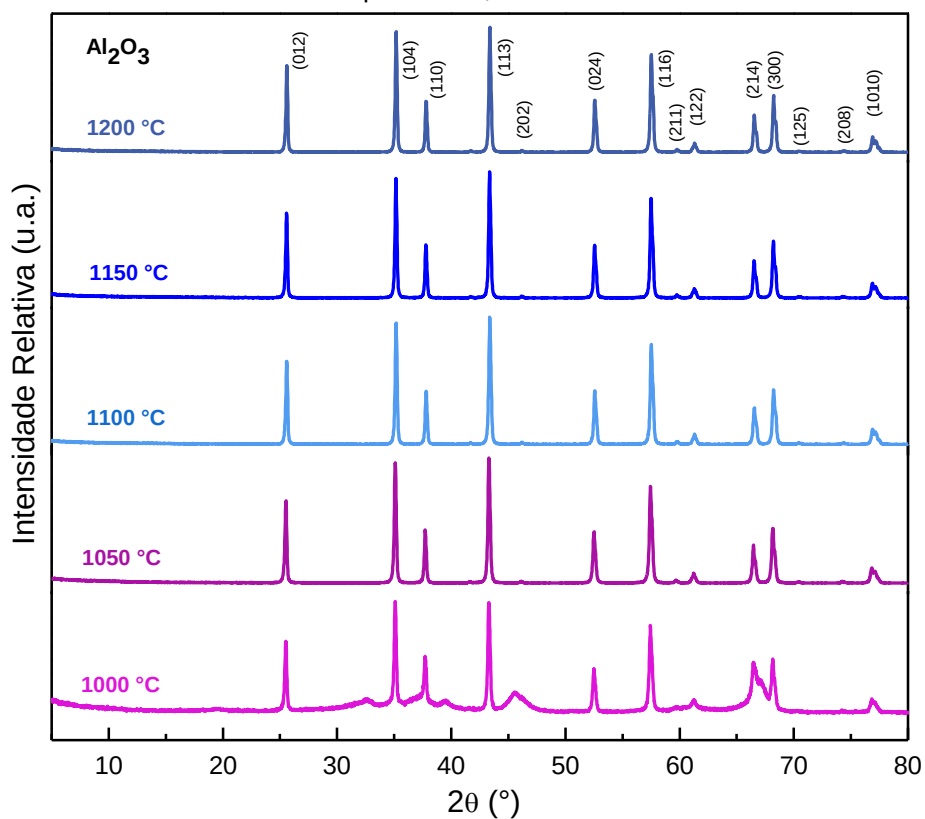


Figura 22: Difratogramas de raios X dos pós precursores de Al_2O_3 tratados termicamente entre 1000 °C e 1200 °C por 1 hora, em atmosfera de ar.



Com o aumento da temperatura de calcinação do pó precursor observa-se um aumento da cristalinidade, com uma diminuição da largura dos picos de difração e um aumento da intensidade relativa em temperaturas acima de 1000 °C. Isso se deve à transição de fase da alumina para sua forma mais estável, a α -alumina, como mostrado na curva DSC (Figura 13 - ver item 5.1), onde um pico exotérmico é observado a 1155 °C, comprovando essa transformação. Nota-se também que a partir de 800 °C, alós mais intensos, porém ainda com características de material não cristalino, podem ser observados nos espectros podendo ser um indicativo da formação de γ - Al_2O_3 como apontado pelo evento exotérmico em 873 °C do gráfico de análise térmica.

Os difratogramas de raios X da Figura 22 mostram a formação da fase α - Al_2O_3 de simetria trigonal, com tratamento térmico do pó a 1050 °C. Os valores das distâncias interplanares, intensidade relativa e 2θ dos difratogramas experimentais coincidem com os valores listados na ficha JCPDS: 46-1212⁶⁶ (ver Anexo I), referente ao óxido de alumínio. Assim, pós cristalinos e monofásicos foram obtidos com a calcinação do pó precursor de Al_2O_3 a 1050 °C por 1 hora.

Acima dessa temperatura de tratamento térmico, não foi observada uma mudança significativa nos difratogramas de raios X do pó precursor. As Figuras 23, 24 e 25, mostram os difratogramas de raios X dos pós precursores de $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ nas porcentagens iguais a 0,025%, 0,050% e 0,075% em massa de íons európio(III), respectivamente.

A partir da análise dos difratogramas de raios X observa-se que mesmo em baixas temperaturas, os pós contendo íons európio(III) apresentam uma boa cristalinidade relativa, pois o procedimento experimental para esses pós teve como reagente precursor a alumina sintetizada pelo método Poliol Modificado, como reportado previamente neste trabalho. Deste modo, tanto o aumento da temperatura de tratamento térmico quanto à presença de íons európio(III) influenciaram no tamanho de cristalito dos pós.

Figura 23: Difratomogramas de raios X dos pós precursores das soluções sólidas de $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}_{0,025\%}$ tratados termicamente entre 700 °C e 1050 °C por 1 hora, em atmosfera de ar.

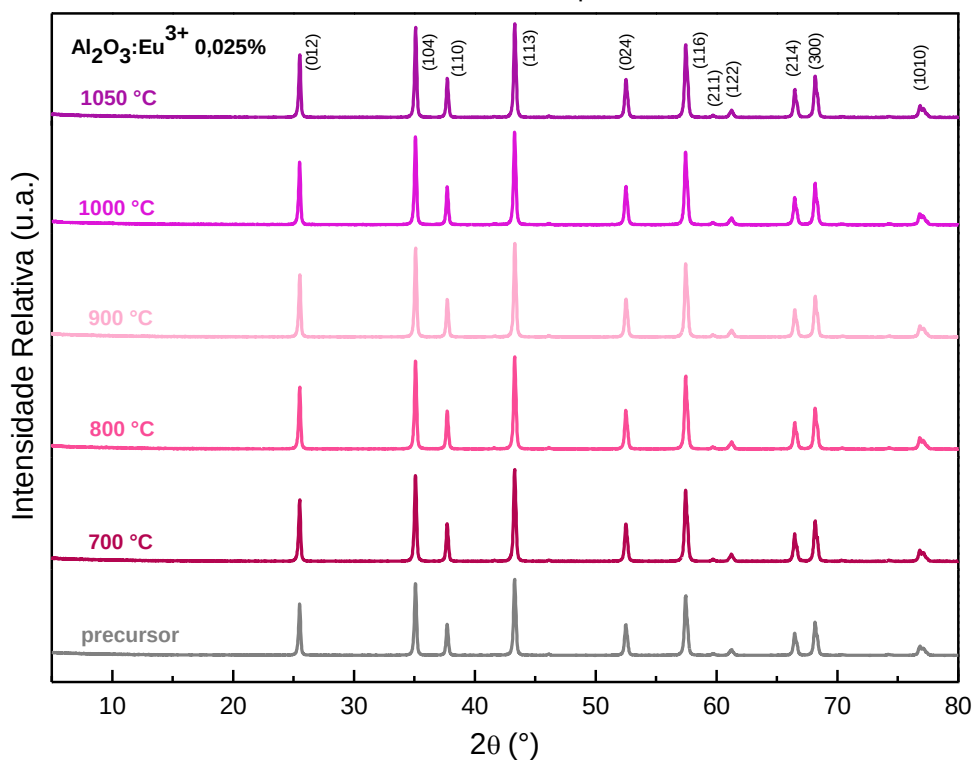


Figura 24: Difratomogramas de raios X dos pós precursores das soluções sólidas de $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}_{0,050\%}$ tratados termicamente entre 700 °C e 1050 °C por 1 hora, em atmosfera de ar.

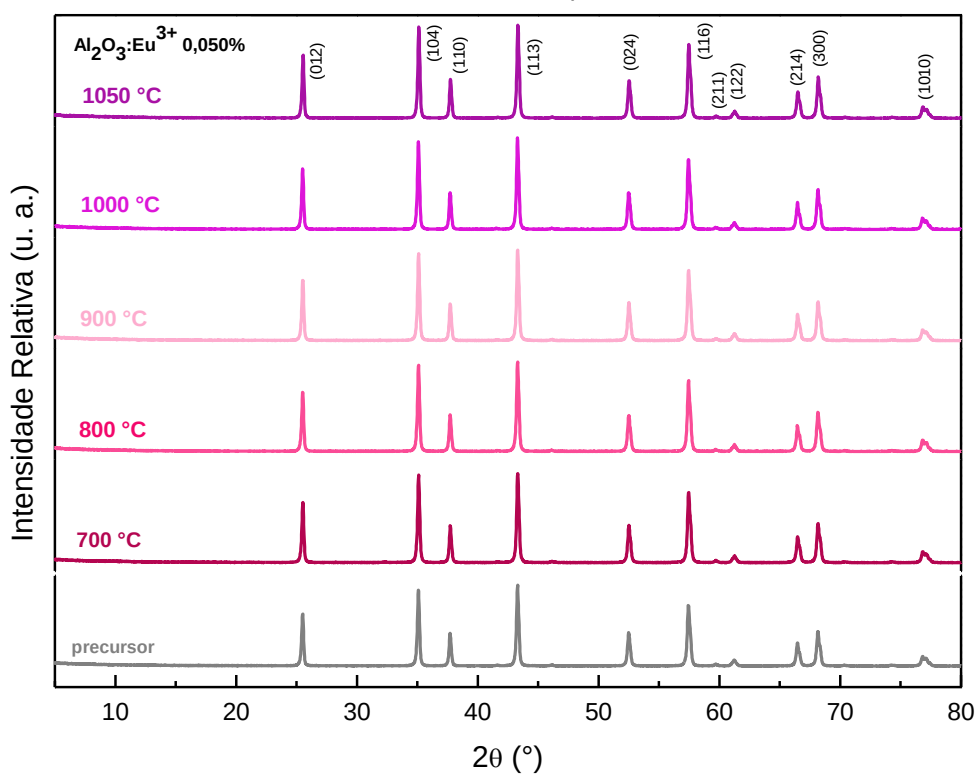
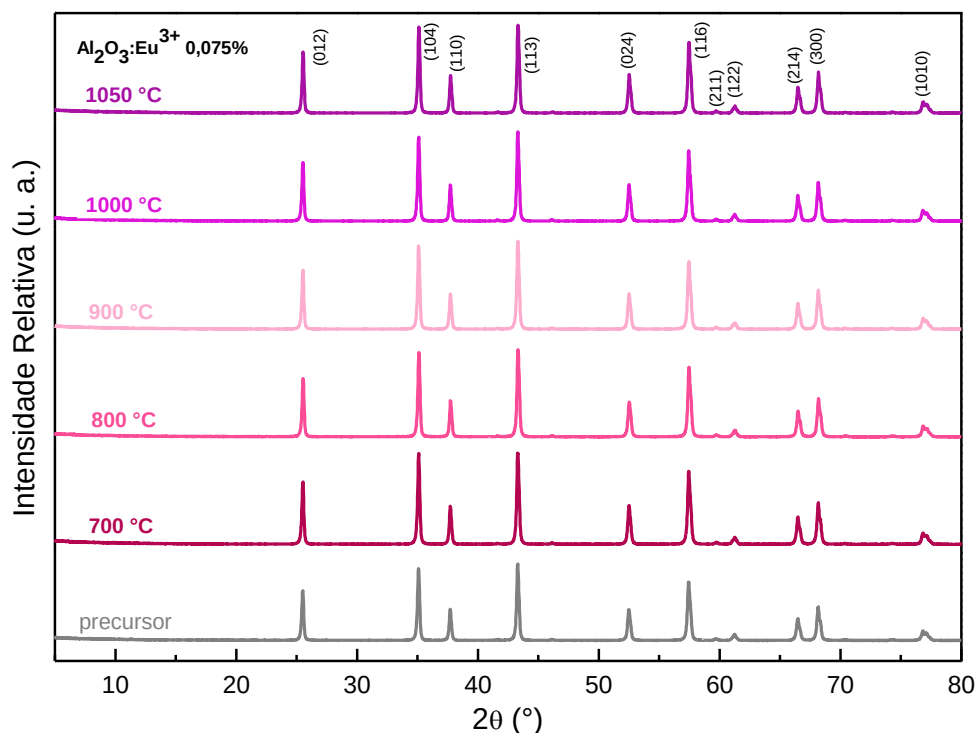


Figura 25: Difratomogramas de raios X dos pós precursores das soluções sólidas de $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}_{0,075\%}$ tratados termicamente entre 700 °C e 1050 °C por 1 hora, em atmosfera de ar.



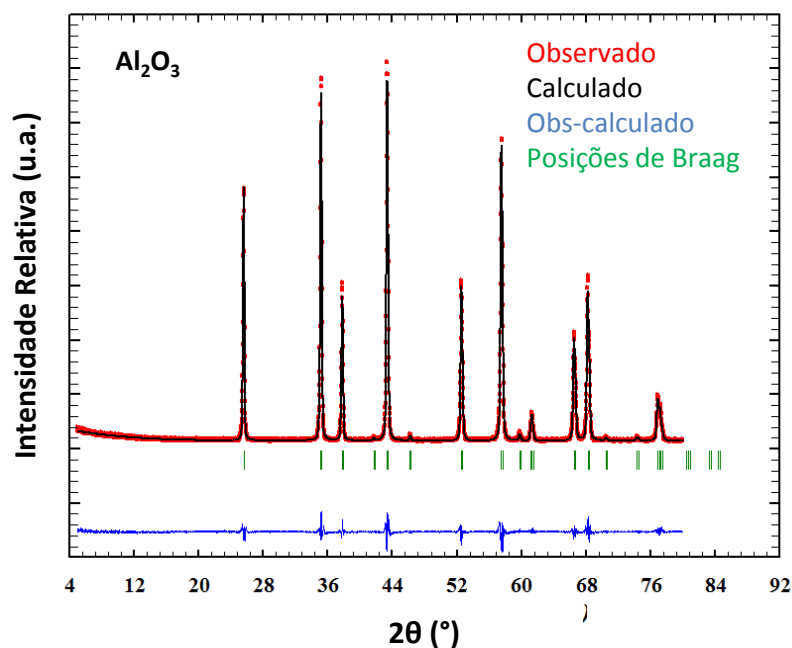
Os resultados obtidos na caracterização estrutural dos pós, por difração de raios X, mostraram que a melhor temperatura de tratamento térmico do pó precursor, para obter pós monofásicos e cristalinos de Al_2O_3 , foi de 1050 °C. No entanto, para os pós contendo íons európio(III) observa-se a presença de cristalinidade desde o pó precursor.

5.3.2 Refinamento Estrutural do pó precursor de Al_2O_3 .

Os parâmetros estruturais do pós de Al_2O_3 e de $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ calcinados a 1050 °C por 1 h, nas porcentagens em massa iguais a 0,025%, 0,050% e 0,075%, foram determinados a partir do refinamento pelo método de Rietveld, utilizando a plataforma *WinPlotr* da Suíte *FullProff*. A difração de raios X foi indexada com base na unidade de célula trigonal. O refinamento estrutural foi realizado considerando o grupo espacial $R\text{-}3c$ ($n^\circ 167$), compatível com a regra de existência das reflexões observadas $[(0\ k\ l)\ k = 2n]$.

A Figura 26 mostra, como exemplo, o Gráfico de Rietveld obtido após refinamento estrutural utilizando o programa FullProf, para o pó precursor do Al_2O_3 calcinado a 1050 °C por 1 hora, em atmosfera de ar.

Figura 26: Gráfico de Rietveld do refinamento da estrutura cristalina do pó precursor de alumina calcinado 1050 °C por 1 hora em atmosfera de ar.



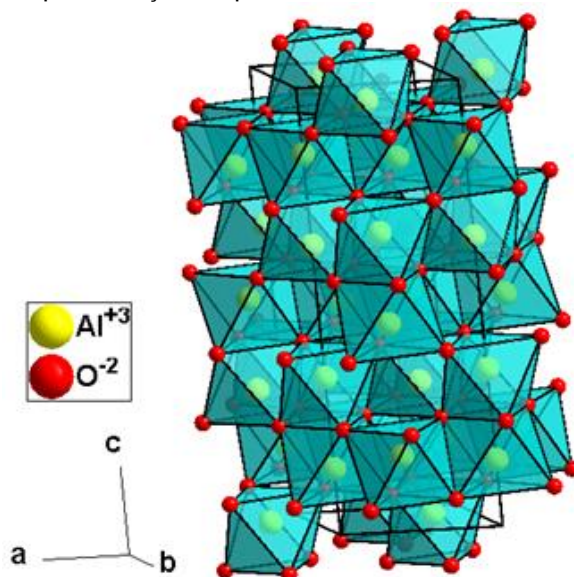
Uma boa correlação do ajuste, entre a curva teórica e experimental, foi obtida para o pó precursor calcinado a 1050 °C por 1 hora. A pequena variação ao longo do ângulo 2θ confirma a formação do pó de Al_2O_3 monofásico e cristalino. Os dados cristalográficos e os índices obtidos a partir do refinamento são mostrados na Tabela 3.

A partir dos parâmetros cristalográficos, obtidos do refinamento estrutural pelo método de Rietveld (parâmetros de cela, grupo espacial, coordenadas atômicas e ocupação relativa), realizou-se a representação estrutural para o sistema Al_2O_3 , utilizando o programa Dimond 3.2[®].

A Figura 27 mostra a representação da estrutura hospedeira do Al_2O_3 ao longo dos planos *acb*.

Tabela 3: Dados Cristalográficos do Al_2O_3 obtidos no refinamento.

Dados Cristalográficos	
Estequiometria	Al_2O_3
Sistema Cristalino	Trigonal
Grupo Espacial	$R\text{-}3c$ (n°167)
$a = b$ [Å]	4,75795
c [Å]	12,98910
V [Å ³]	254,654
Índices do Refinamento	
Programa	FullProf
Função para nível de fundo	Polinomial-ordem 5
Função para formato de pico	Pseudo-Voigt
R_{Bragg} (%)	1,40
R_F (%)	1,54
cR_p (%)	7,55
cR_{wp} (%)	11,4
χ^2	2,96

Figura 27: Representação esquemática da estrutura coríndon do Al_2O_3 

De acordo com a Figura 27 é possível observar que os átomos de alumínio na estrutura cristalina são coordenados por átomos de oxigênio na proporção de 1:6, de modo que quatro desses átomos de oxigênio encontram-se no mesmo plano em que estão os átomos de alumínio, e os outros dois, acima e baixo do plano

respectivamente, formando uma rede hexagonal fechada, com íons alumínio ocupando dois terços dos sítios octaédricos. Esta é a condição favorável para a formação de um sistema cristalino trigonal em uma cela hexagonal (romboédrico)^{10,45}.

A estrutura coríndon obtida para o pó precursor de Al_2O_3 indica que o tratamento térmico a 1050 °C por 1 hora promove uma estabilidade estrutural, proporcionando nanopós monofásico e cristalino.

5.3.3 Refinamento Estrutural das Soluções Sólidas de Al_2O_3 Dopadas com íons Európio(III).

Pós cristalinos das soluções sólidas de $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ foram obtidos a partir do pó de Al_2O_3 cristalino preparado previamente. No entanto, para fim de comparação, foi realizado refinamento dos pós precursores das soluções sólidas dopadas com íons európio(III) tratadas termicamente a 1050 °C por 1 hora, nas mesmas condições em que foi obtido o pó de Al_2O_3 .

As Figuras 28, 29 e 30 mostram os gráficos obtidos a partir do refinamento pelo método de Rietveld, utilizando o programa FullProf, para os pós precursores das soluções sólidas de Al_2O_3 dopadas com íons európio(III) com porcentagem em massa igual a 0,025%, 0,050% e 0,075%.

Figura 28: Gráfico de Rietveld do refinamento da estrutura cristalina do pó de $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}_{0,025\%}$.

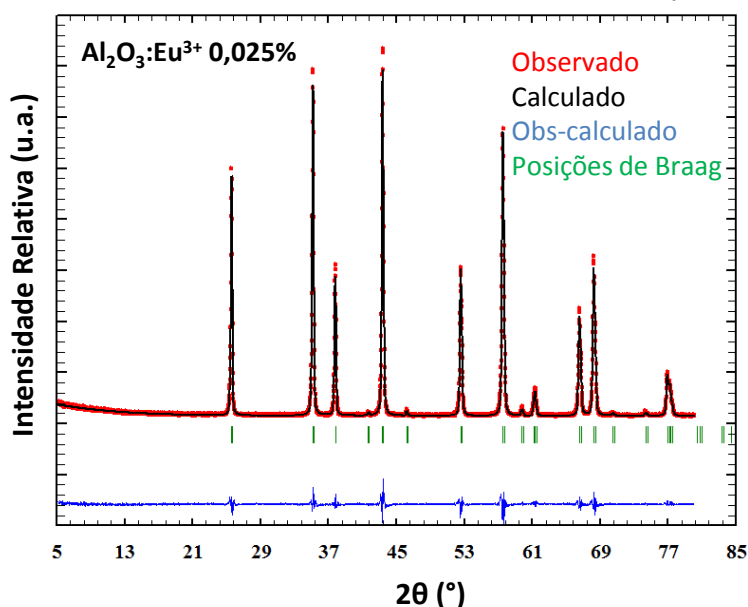


Figura 29: Gráfico de Rietveld do refinamento da estrutura cristalina do pó de $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}_{0,050\%}$.

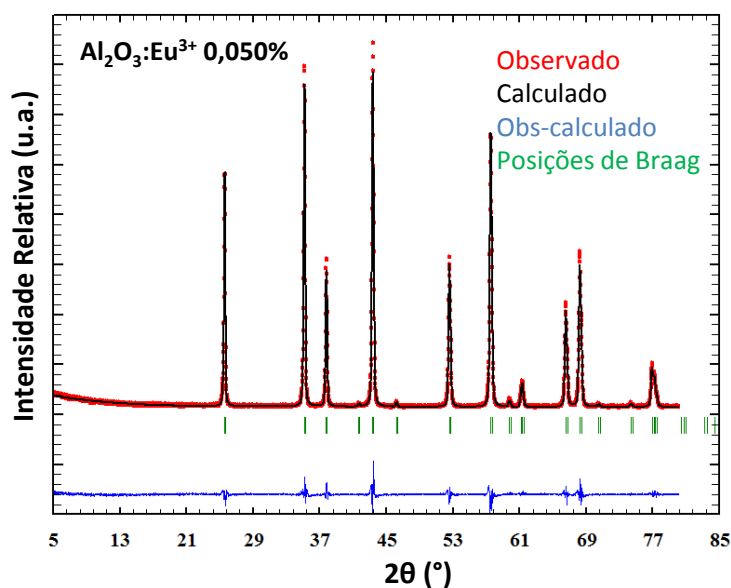
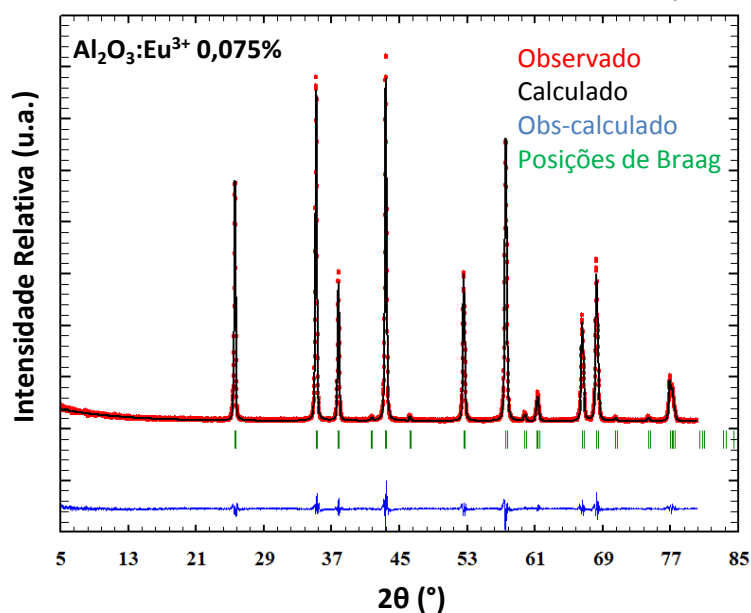


Figura 30: Gráfico de Rietveld do refinamento da estrutura cristalina do pó de $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}_{0,075\%}$.



Uma boa correlação do ajuste do perfil, entre a curva teórica e a experimental, foi obtido para todos os pós dopados e calcinados a 1050 °C por 1 hora. A pequena variação ao longo do ângulo de difração confirma a formação de soluções sólidas de $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}_{0,025\%}$, $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}_{0,050\%}$ e $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}_{0,075\%}$, monofásicas e cristalinas.

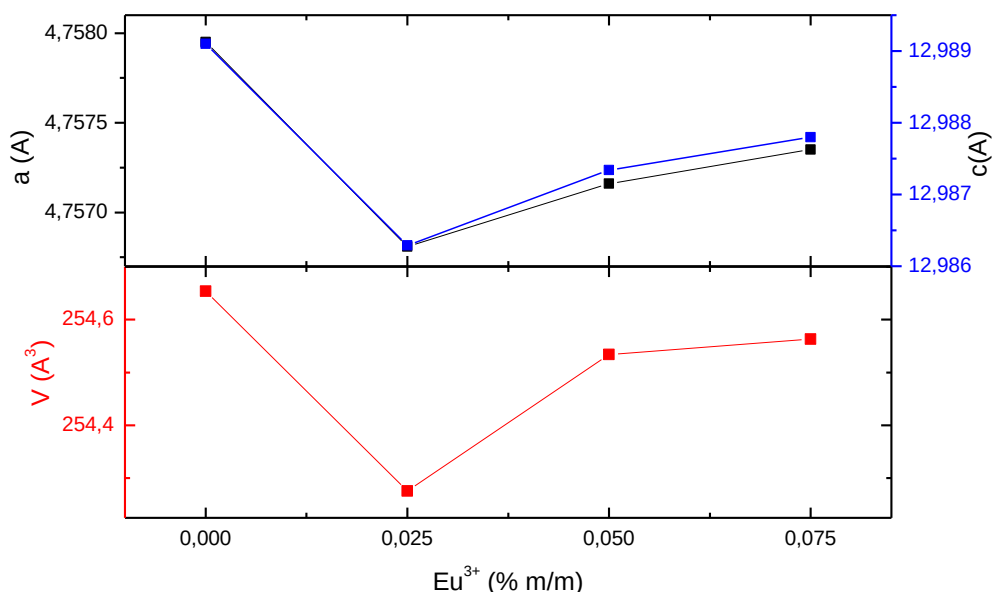
Os dados cristalográficos obtidos a partir do refinamento são mostrados na Tabela 4.

Tabela 4: Dados Cristalográficos dos pós de $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$.

Dados Cristalográficos			
Estequiometria	$\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{+3}_{0,025}$	$\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{+3}_{0,050}$	$\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{+3}_{0,075}$
Sistema Cristalino	Trigonal	Trigonal	Trigonal
Grupo Espacial	<i>R</i> -3c (n°167)	<i>R</i> -3c (n°167)	<i>R</i> -3c (n°167)
a = b [Å]	4,75681	4,75716	4,75735
c = [Å]	12,98629	12,98734	12,98780
V [Å ³]	254,276	254,534	254,563
Índices do Refinamento			
Programa	FullProf	FullProf	FullProf
Função para nível de fundo	Polinomial ordem 5	Polinomial ordem 5	Polinomial ordem 5
Função para formato de pico	Pseudo-Voigt	Pseudo-Voigt	Pseudo-Voigt
R _{Bragg} (%)	2,21	1,52	1,53
R _F (%)	1,99	1,32	1,32
cR _p (%)	8,00	7,78	7,75
cR _{wp} (%)	12,3	11,6	11,5
χ^2	3,43	3,11	3,06

A Figura 31 mostra o comportamento dos parâmetros de rede com a o aumento da porcentagem em massa de cátions európio(III). De acordo com esta figura, observa-se uma diminuição dos valores dos parâmetros de rede e do volume das soluções sólidas com a adição dos cátions európio(III) na estrutura da alumina, quando comparado com a estrutura hospedeira do Al_2O_3 . Isto comprova a incorporação dos íons dopantes na estrutura cristalina.

Figura 31: Variação dos parâmetros de rede e do volume da célula unitária com o grau de dopagem de cátions Eu^{3+} na estrutura hospedeira do Al_2O_3 .



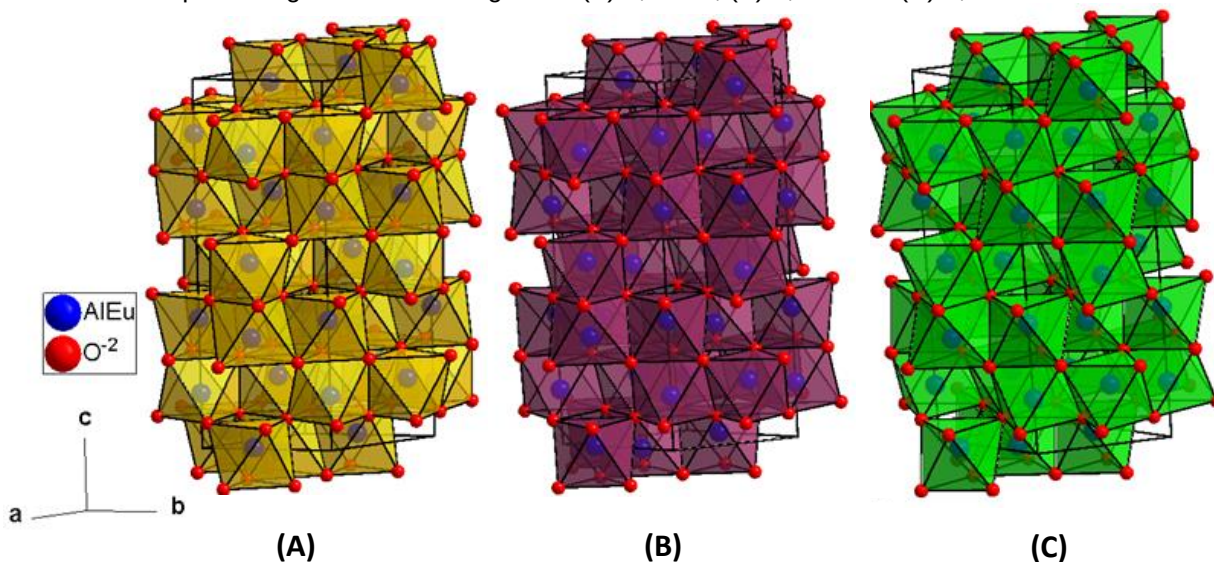
Considerando uma posição de rede ocupada por um cátion de raio específico, ao introduzir outro cátion (isovalente) de raio menor, é esperado que quanto menor o raio iônico do cátion dopante, maior o volume da célula unitária. Neste caso, o íon Eu^{3+} possui raio iônico (1,07 Å) maior que o raio iônico do íon Al^{3+} (0,675 Å). Assim, observa-se que a adição de pequenas concentrações de íon Eu^{3+} na estrutura hospedeira do Al_2O_3 acarreta em uma diminuição nos parâmetros de rede e no volume da célula unitária. Esta diminuição também pode estar associada ao aumento do caráter iônico da ligação Al-O. Por outro lado, com o aumento da concentração de íons Eu^{3+} na estrutura cristalina é observado um aumento dos parâmetros de rede e do volume da célula unitária. Neste caso, o aumento da ocupação de íons Eu^{3+} nos sítios octaédricos pode levar a uma distorção dos mesmos⁶⁷, resultando em uma expansão da rede.

A partir dos parâmetros cristalográficos, obtidos do refinamento estrutural pelo método de Rietveld (parâmetros cela, grupo espacial, coordenadas atômicas e ocupação relativa), realizou-se a representação estrutural das soluções sólidas de Al_2O_3 dopadas com íons európio(III) com porcentagens em massa iguais a 0,025%, 0,050% e 0,075%, utilizando-se o programa Diamond 3.2[®].

A Figura 32 (A), (B) e (C) mostra as estruturas das soluções sólidas de $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ ao longo dos eixos acb . As estruturas dos sistemas dopados com cátions Eu^{3+} são semelhantes ao do Al_2O_3 (Figura 27 - ver item 5.3.2), sendo que os átomos

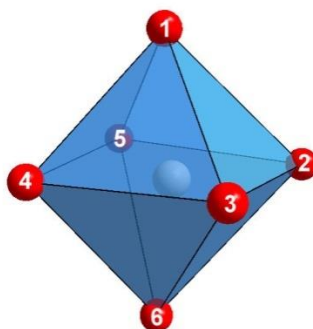
de alumínio e európio encontram-se localizados dentro dos octaedros de oxigênio, por serem átomos que dão origem à íons trivalentes. Os octaedros vazios da estrutura hospedeira, cerca de um terço, servem de sítio de acomodação para os íons Eu^{3+} .

Figura 32: Representação esquemática da estrutura das soluções sólidas de $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ com porcentagens em massa iguais a (A) 0,025%, (B) 0,0 50% e (C) 0,075%



A Figura 33 mostra, como exemplo, os sítios octaédricos de alumínio com átomos de oxigênio (AlO_6), na estrutura coríndon da alumina, onde os íons oxigênios são representados em esferas vermelhas.

Figura 33: Sítios octaédricos de AlO_6



Os valores das distâncias interatômicas das ligações entre os átomos de alumínio com os oxigênios nos sítios do octaedro da estrutura do Al_2O_3 e $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ são representados na Tabela 5.

Tabela 5: Distâncias interatômicas das ligações Al-O nos sítios octaédricos do Al_2O_3 e $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ tratados termicamente por 1 hora a 1050°C .

Ligação Al-O (Å)	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)
Al_2O_3	1,8550	1,8550	1,8550	1,9698	1,9698	1,9698
$\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}_{0,025\%}$	1,8548	1,8548	1,8548	1,9690	1,9690	1,9690
$\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}_{0,050\%}$	1,8549	1,8549	1,8549	1,9693	1,9693	1,9693
$\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}_{0,075\%}$	1,8547	1,8547	1,8547	1,9695	1,9695	1,9695

De acordo com os dados mostrados na Tabela 5, observa-se que os valores dos octaedros AlO_6 exibem deslocamento do átomo de alumínio a partir do centro do octaedro, resultando em comprimento de ligações curtas e longas dos cátions Al^{3+} ligados aos oxigênios apicais e axiais, sendo que as ligações Al-O (1)(2)(3) apresentam valores iguais, porém inferiores às ligações Al-O (4)(5)(6), para todos os compostos.

As distâncias das ligações para as soluções sólidas de $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ tornaram-se menores com a adição dos íons európio(III) quando comparadas ao Al_2O_3 , indicando uma diminuição no volume dos octaedros da estrutura, logo, do volume da célula unitária.

5.3.4 Determinação e Evolução do Tamanho Médio de Cristalito e da Microdeformação da rede para os Pós Precursores de Al_2O_3 e suas soluções sólidas de $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$

O Tamanho médio de cristalito de Al_2O_3 e das soluções sólidas de $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$, com porcentagens em massa de íons európio(III) iguais a 0,025%, 0,050% e 0,075%, foi determinado utilizando o programa Jade 8 Plus. Considerou-se o alargamento da largura média a meia altura (FWHM) dos picos de difração do difratogramas experimental. O programa Jade 8 Plus calcula o tamanho médio de cristalito aplicando a equação de Scherrer⁶⁸. Os fatores instrumentais foram corrigidos utilizando o padrão de silício (Si).

A Tabela 6 mostra os valores de tamanho médio de cristalito para os pós de Al_2O_3 e das soluções sólidas de $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ em função da dopagem com os cátions Eu^{3+} na estrutura hospedeira do Al_2O_3 , calcinados a 1050 °C por 1 hora, em atmosfera de ar, calculados pela equação de Scherrer, (equação 3, ver item 4.4).

Tabela 6: Tamanho médio de cristalito calculado pela equação de Scherrer para o pó de Al_2O_3 e das soluções sólidas de $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$

Soluções Sólidas	Tamanho Médio de Cristalito (nm)
Al_2O_3	28,875
$\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}_{0,025\%}$	29,125
$\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}_{0,050\%}$	28,875
$\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}_{0,075\%}$	28,875

O maior tamanho médio de cristalito foi observado para o pó de $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}_{0,025\%}$. Tal aumento pode estar associado a processos difusionais e com a nucleação das partículas. No entanto, para as outras composições, o valor de tamanho médio de cristalito não variou, mantendo-se constantes, indicando que a adição de íons európio(III) para a composição cima de 0,025% não afetou o tamanho médio de cristalito. O aumento da concentração de íons európio(III) ocasionou uma desordem estrutural, o que pode refletir em uma menor taxa de crescimento das nanopartículas.

As microdeformações das redes cristalinas, dos pós precursores das soluções sólidas em estudo, foram calculadas utilizando-se a equação de Williamson-Hall⁶⁹ (equação 4, ver item 4.4).

O cálculo da microdeformação foi realizado utilizando a equação de Williamson-Hall levando em consideração os planos (hkl), referente aos ângulos de difração de cada sistema investigado. Assim, as Figuras 34, 35, 36 e 37 mostram os gráficos de Williamson-Hall para as soluções sólidas de Al_2O_3 e $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ com porcentagens em massa de íons európio(III) iguais a 0,025%, 0,050% e 0,075%, considerando os planos de difração da ficha JCPDS: 46-1212, intervalo de $5^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$.

Figura 34: Gráfico de Williamson-Hall para todos os planos de difração do Al_2O_3 .

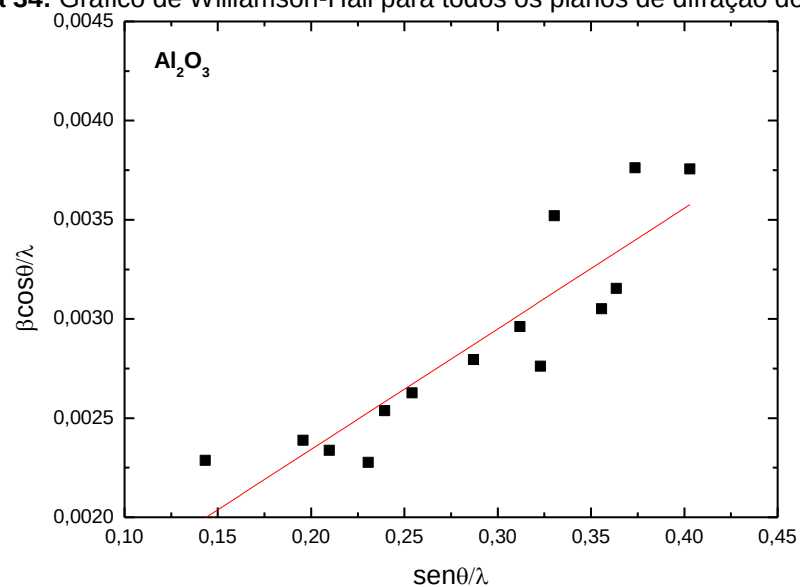


Figura 35: Gráfico de Williamson-Hall para todos os planos de difração do $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}_{0,025\%}$.

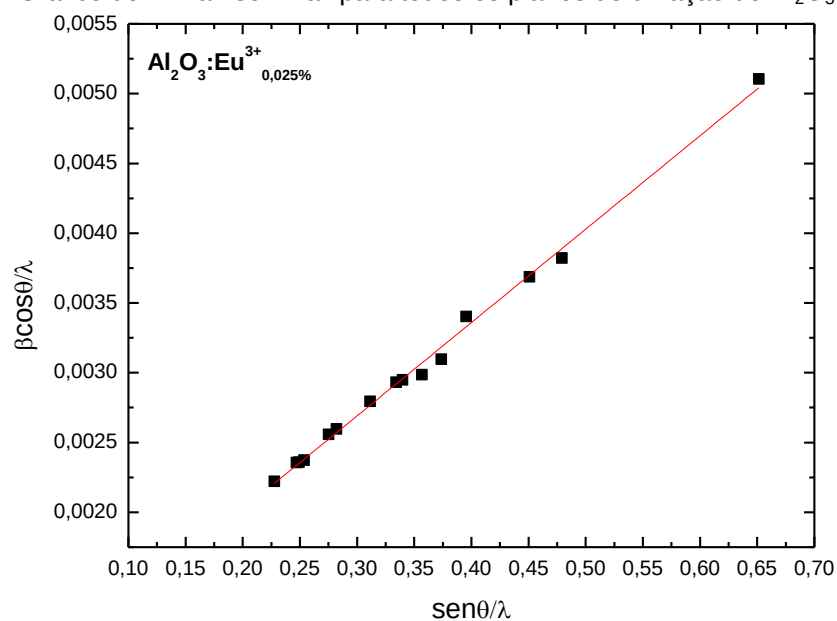


Figura 36: Gráfico de Williamson-Hall para todos os planos de difração do $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}_{0,050\%}$

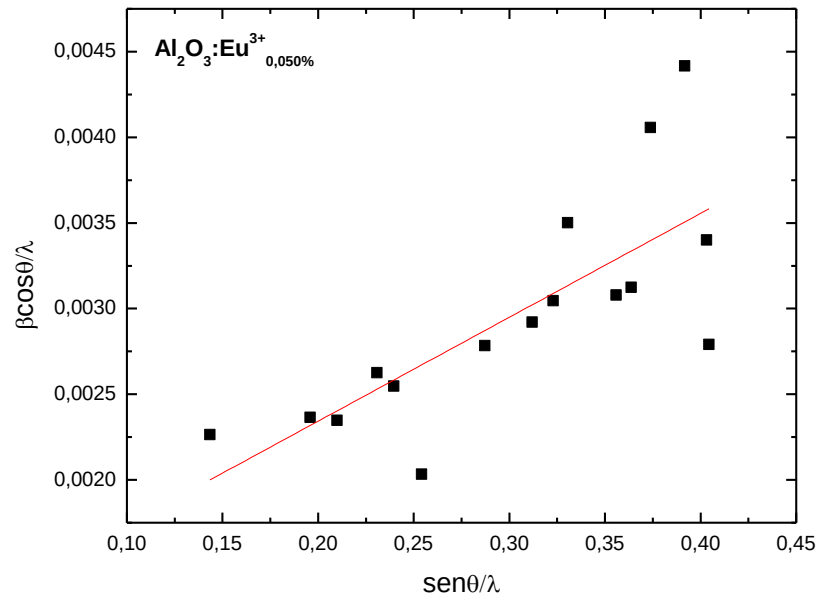
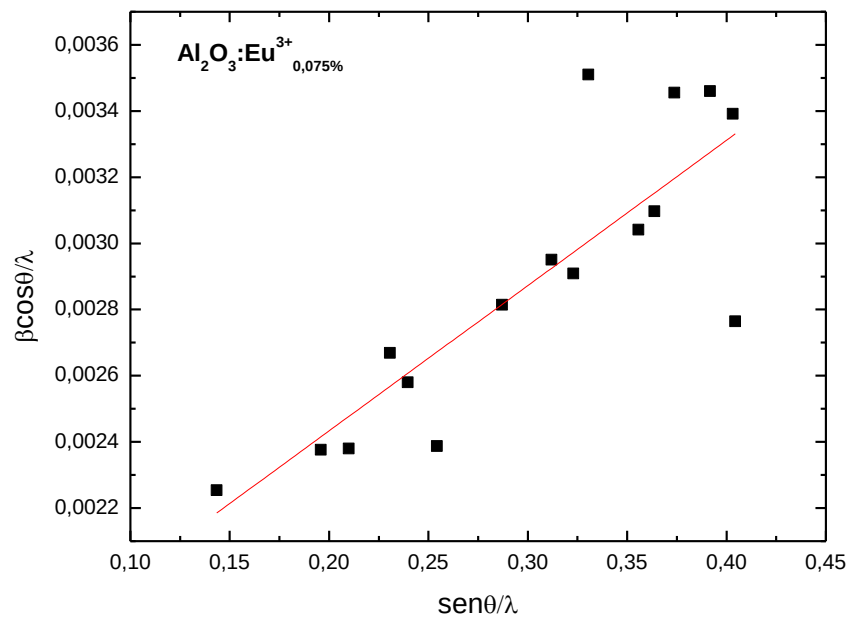


Figura 37: Gráfico de Williamson-Hall para todos os planos de difração do $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}_{0,075\%}$



A partir dos gráficos de Williamson-Hall calculou-se a microdeformação média (ϵ_m) utilizando a equação 5.

$$\epsilon_m = \frac{\theta}{4} \quad (5)$$

onde Θ representa o coeficiente angular da reta dos planos de difração no intervalo $5^\circ \leq 2\Theta \leq 80^\circ$.

A Tabela 7 mostra os valores de ϵ_m obtidos a partir das Figuras 34, 35, 36 e 37, bem como a correlação linear (r) de cada reta.

Tabela 7: Microdeformação média (ϵ_m) e correlação linear do gráfico de Williamson-Hall para todos os planos (h,k,l), para as soluções sólidas de Al_2O_3 e $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$.

Soluções Sólidas	ϵ_m	Correlação linear
Al_2O_3	0,0152	0,79073
$\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}_{0,025\%}$	0,167	0,99559
$\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}_{0,050\%}$	0,00150	0,54639
$\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}_{0,075\%}$	0,00107	0,68156

De acordo com a Tabela 7 apresentada, o valor da microdeformação da rede cristalina mostra uma dependência aparente sobre a concentração de cátions Eu^{3+} na estrutura hospedeira do Al_2O_3 .

Os resultados positivos da microdeformação indicam uma expansão da rede. Estes resultados sugerem que os pós das soluções sólidas de Al_2O_3 dopadas com íons Eu^{3+} sintetizados pelo método Poliol Modificado, apresentam-se homogêneos em relação ao tamanho médio de cristalito e da microdeformação da rede, indicados pela alta correlação linear. No entanto, para os pós de $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ com porcentagem em massa igual a 0,025% de európio(III), é observado um alto valor de correlação linear, bem próximo de 1, sugerindo uma maior homogeneidade do sistema, apesar de apresentar maior valor de microdeformação da rede. O elevado valor de microdeformação da rede, para o sistema de $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ com porcentagem em massa igual a 0,025%, pode ser associado à um efeito de desordem do sistema.

A fim de verificar o efeito da baixa concentração de íons európio(III) na estrutura da alumina, uma nova síntese foi realizada, considerando uma dopagem com apenas 0,015% de íons európio (III) – ver Anexo B.

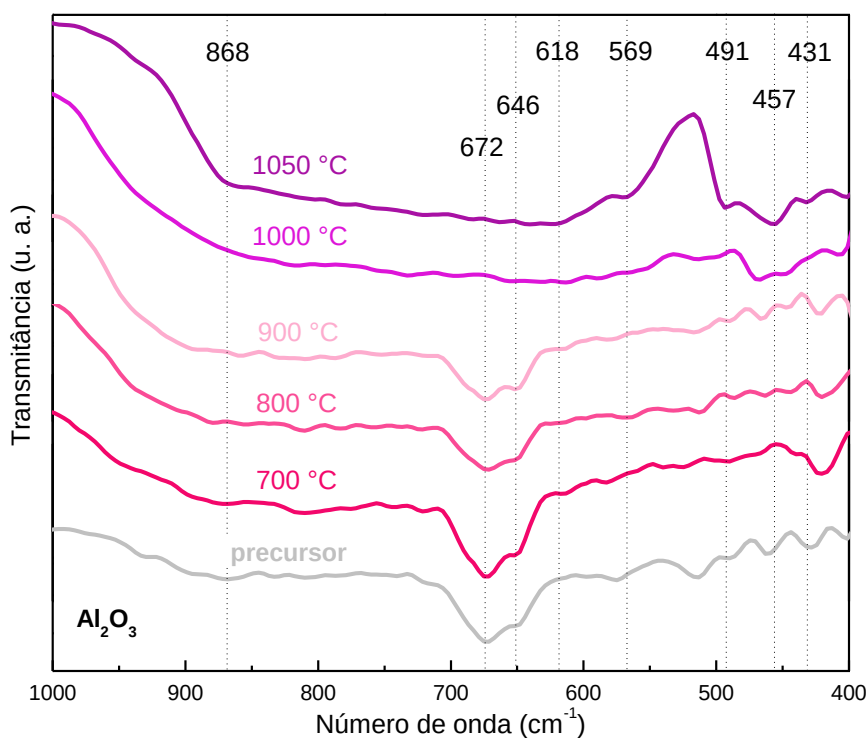
5.4 Caracterização do Al_2O_3 e $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ por Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho

5.4.1 Análise da Influência da Temperatura nas Calcinações dos pós de Al_2O_3 e $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$

Os pós de alumina e alumina dopados com íons Eu^{3+} , preparados pelo método Poliol Modificado, foram analisados por Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho, em função da temperatura de tratamento térmico do pó precursor.

Essa técnica é importante na determinação do sítio de ocupação do íon Al^{3+} , uma vez que as bandas de deformação e estiramento ocorrem em diferentes posições se o íon estiver tetra ou hexacoordenado. A Figura 38 mostra os espectros dos pós de Al_2O_3 tratados termicamente entre 700 °C e 1050 °C. Estudos anteriores mostraram que acima de 700 °C inicia-se a cristalização do pó de Al_2O_3 (~770 °C), observado inicialmente por difração de raios X e análise termogravimétrica. A atribuição tentativa das bandas de absorção é mostrada na Tabela 8.

Figura 38: Espectro vibracionais na região do infravermelho do pó precursor do Al_2O_3 calcinado nas temperaturas de 700 °C, 800 °C, 900 °C, 1000 °C e 1050 °C por 1 hora.



Os espectros vibracionais de absorção na região do infravermelho dos pós de alumina, tratados termicamente em temperaturas superiores a 900 °C mostram o aparecimento de bandas mais definidas na região abaixo de 1000 cm⁻¹. A partir da temperatura calcinação de pó precursor a 900 °C, observa-se bandas mais definidas abaixo de 646 cm⁻¹ e uma melhor definição das mesmas a 1050 °C. Estas bandas estão diretamente relacionadas às transições de fases da alumina, acompanhadas do desaparecimento das bandas a 646 cm⁻¹ e a 672 cm⁻¹, que podem ser associadas à deformação da ligação Al-OH, devido à desidroxilação da estrutura da alumina. As temperaturas mais elevadas leva à formação de pós mais cristalinos, sendo que abaixo de 900 °C, os pós em estudo mostram um caráter amorfo (Figura 22 – vide item 5.3.1).

As bandas presentes em 457 cm⁻¹ são associadas à deformação angular da ligação Al-O, enquanto que as bandas entre 567 cm⁻¹ e 868 cm⁻¹ são características do estiramento Al-O. Essas atribuições indicam que o cátion Al³⁺ está hexacoordenado (AlO₆) pelos átomos de oxigênio, ou seja, localizado dentro de um octaedro^{70,71}.

Para o pó precursor calcinado a 1050°C, o espectro no infravermelho mostra o aparecimento de uma nova banda em 569 cm⁻¹, que pode ser relacionada com a formação de sítios AlO₆⁷².

Tabela 8: Atribuição tentativa das bandas de absorção na região do infravermelho para o óxido de alumínio obtido a partir do Método Poliol Modificado.

Bandas de Absorção (cm⁻¹)	Atribuição
431 - 491	δ(Al-O)
567 – 868	ν _s (Al-O) (AlO ₆)
646 – 672	δ (Al-OH)

* ν_s indica estiramento simétrico e δ indica deformação

De maneira análoga ao descrito anteriormente, a adição de cátions Eu³⁺ na proporção de 0,025%, 0,050% e 0,075% em massa, na estrutura da α-alumina, pode ser observada a partir dos espectros de absorção na região do infravermelho mostrados nas Figuras 39, 40 e 41, respectivamente. A adição de íons trivalentes de európio na estrutura do Al₂O₃ resulta no deslocamento das bandas associadas às ligações metal-oxigênio (Al-O) para um maior número de onda. Esse fenômeno pode

ser associado à distorção dos octaedros da estrutura hospedeira do Al_2O_3 , provocada pela adição de cátions Eu^{3+} .

Figura 39: Espectro vibracionais na região do infravermelho do precursor do $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}_{0,025\%}$ calcinado nas temperaturas de 700 °C, 800 °C, 900 °C, 1000 °C e 1050 °C por 1 hora.

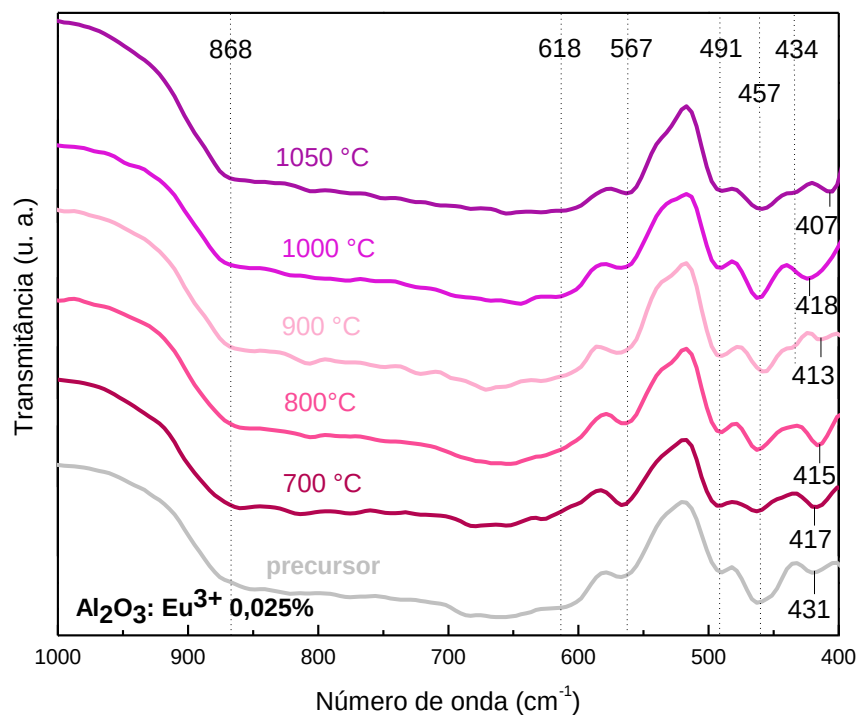


Figura 40: Espectro vibracionais na região do infravermelho do pó precursor do $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}_{0,050\%}$ calcinado nas temperaturas de 700 °C, 800 °C, 900 °C, 1000 °C e 1050 °C por 1 hora.

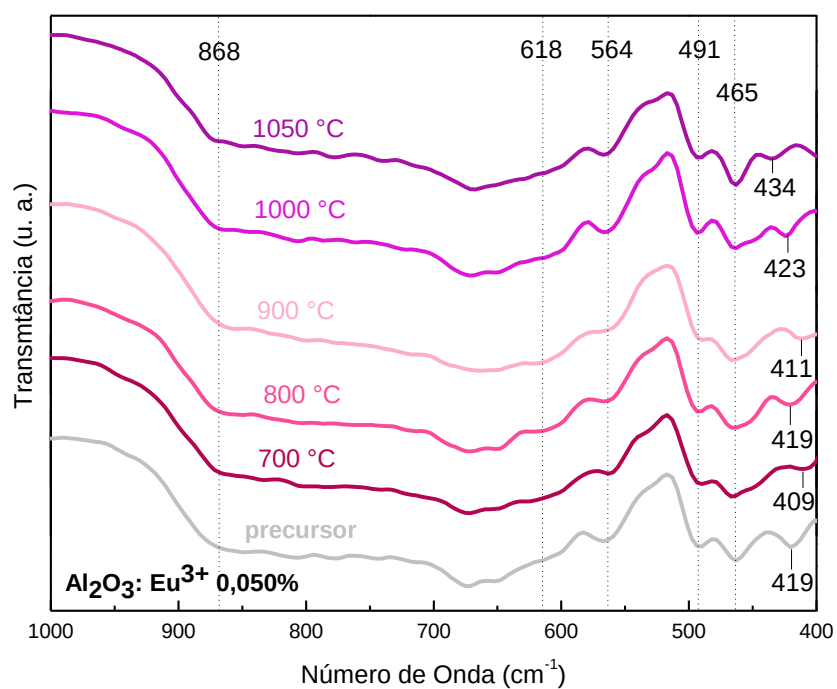
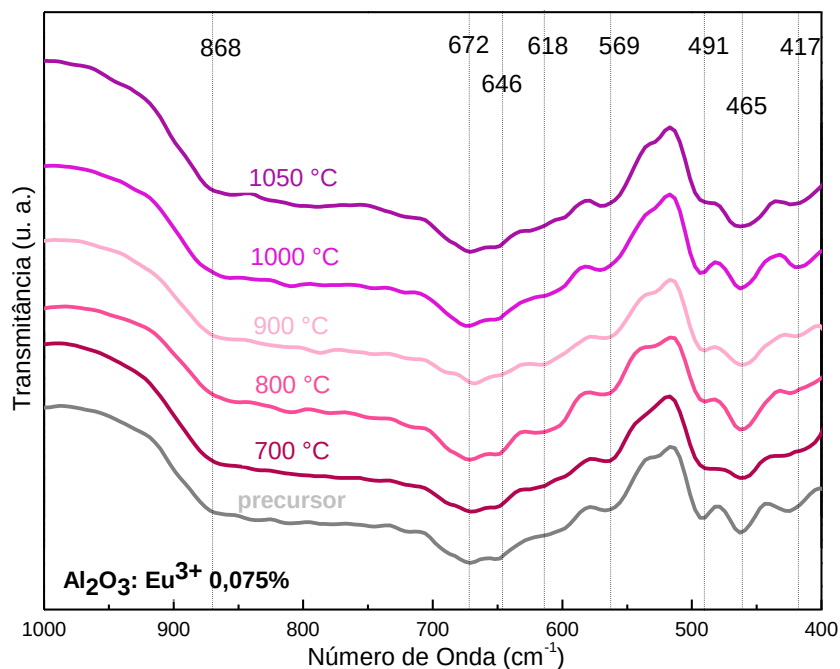


Figura 41: Espectro vibracionais na região do infravermelho do pó precursor do $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}_{0,075\%}$ calcinado nas temperaturas de 700 °C, 800 °C, 900 °C, 1000 °C e 1050 °C por 1 hora.

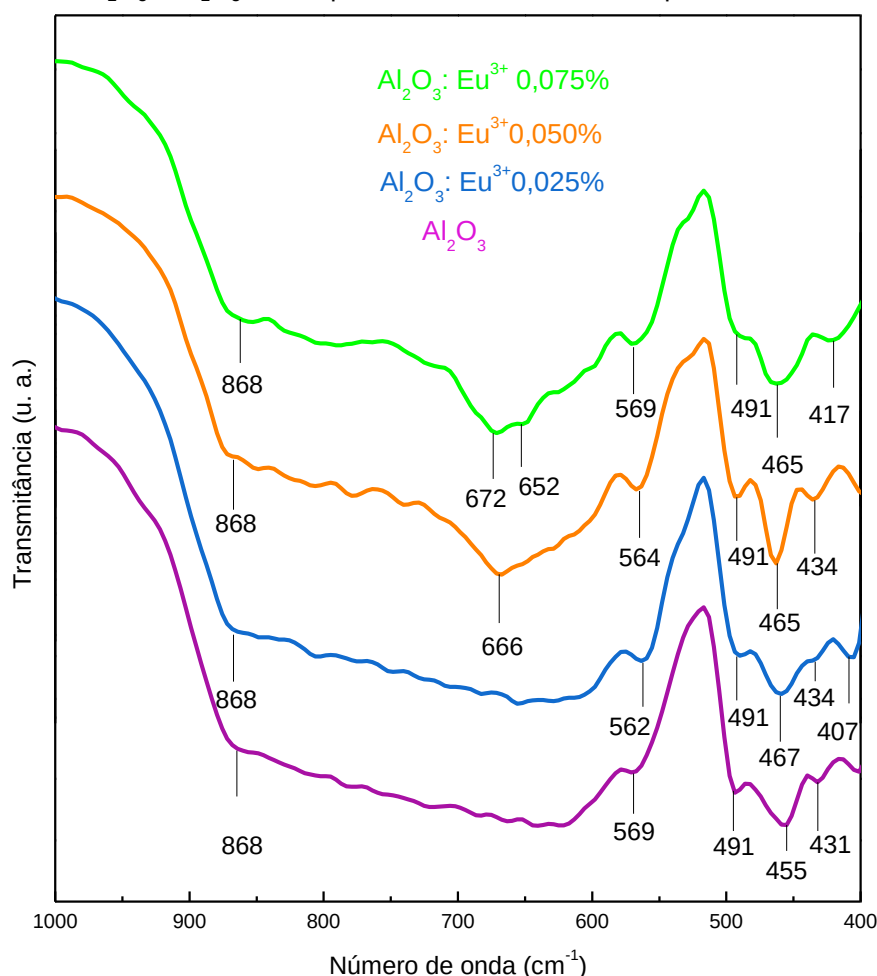


Em todos os espectros foram observados, porém omitidos dos gráficos, devido ao intervalo do número de onda, vibrações relacionadas ao estiramento $\nu(\text{OH})$ da água, representados pelas bandas em torno de 3500 cm^{-1} . Nessas mesmas condições, também foi identificado bandas em torno de $2343 - 2350$ referentes aos estiramentos simétricos $\nu_s(\text{CO}_2)$ do CO_2 do ar, adsorvido na superfície das amostras bem como o CO_2 presente na atmosfera de medida⁷¹.

Todos os espectros dos sistemas dopados apresentam uma boa definição das bandas abaixo de 1000 cm^{-1} , relacionados às ligações Al-O da alumina.

A fim de obter uma melhor comparação entre os espectros, a Figura 42 mostra os sistemas de Al_2O_3 e suas soluções sólidas com íons európio(III), calcinados a 1050 °C por 1 hora, na região que compreende as bandas das ligações metal-oxigênio, entre 1000 e 400 cm^{-1} .

Figura 42: Espectro vibracionais na região do infravermelho, região 1000-400 cm^{-1} dos compostos de Al_2O_3 e $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ dopados, calcinado a 1050 $^\circ\text{C}$ por 1 hora.



A Figura 42 mostra que no intervalo de 457 a 611 cm^{-1} , a presença de duas bandas a 491 e 567 cm^{-1} podem ser associados aos estiramentos Al-O nos octaedros da estrutura espinélio.

A dopagem com 0,025%, 0,050% e 0,075% em massa de íons trivalentes de európio pode ser identificada pela banda apresentada em torno de 407 cm^{-1} , indicando a presença efetiva dos íons Eu^{3+} na rede cristalina⁷³. Esta banda apresenta um deslocamento para uma região de maior comprimento de onda, 417 cm^{-1} , consequentemente, a banda identificada em 455 cm^{-1} , referente à ligação Al-O, também é deslocada para um maior número de onda, com o aumento da porcentagem de íons európio(III) na estrutura hospedeira⁷⁴. Pode-se notar um deslocamento da banda 569 cm^{-1} , referente à ligação Al-O para um menor número de onda. Esses deslocamentos estão relacionados com a formação de sítios EuO_6 , que provocam uma distorção na estrutura hospedeira de Al_2O_3 , como pode ser identificado anteriormente no

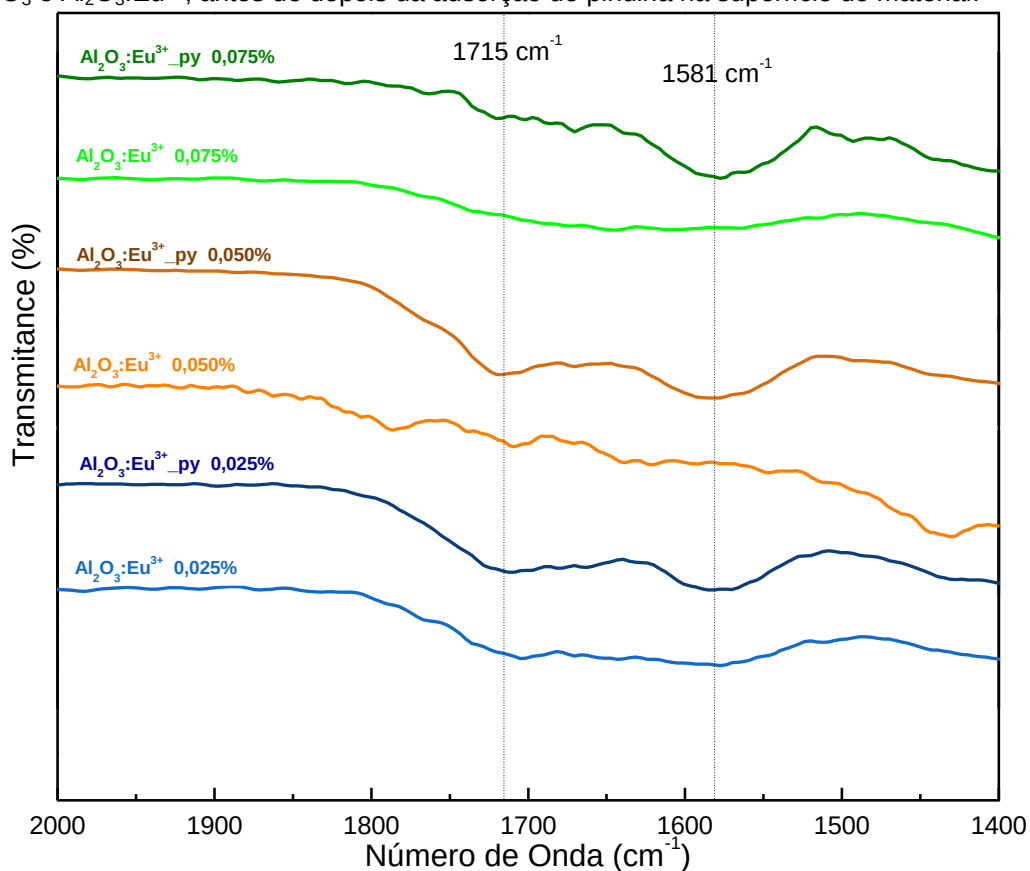
refinamento pelo método de Rietveld, que apontaram ligações mais curtas nos octaedros da estrutura cristalina, com a adição dos íons európio(III)⁷¹.

5.4.2 Análise dos Sítios Ácidos dos Pós de Al_2O_3 e $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$.

A análise dos sítios ácidos dos pós de Al_2O_3 e $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ foi realizada a partir da adsorção de piridina da superfície dos pós em estudo.

Para a adsorção de piridina nos sólidos, foi realizado um tratamento térmico prévio dos mesmos a 200 °C por 2 horas, sob fluxo de nitrogênio. Em seguida as amostras permaneceram em contato com a atmosfera de piridina líquida, dentro de um dessecador por 24 horas. Após esse período, as amostras dos sólidos foram aquecidas a 150 °C por 1 hora. A diferença entre os espectros de cada um dos sólidos com e sem piridina foi utilizada para a qualificação dos sítios ácidos de Lewis e Brønsted e podem ser analisados a partir da Figura 43.

Figura 43: Espectro vibracional na região do infravermelho, região 1000-400 cm^{-1} , dos compostos de Al_2O_3 e $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$, antes e depois da adsorção de piridina na superfície do material.



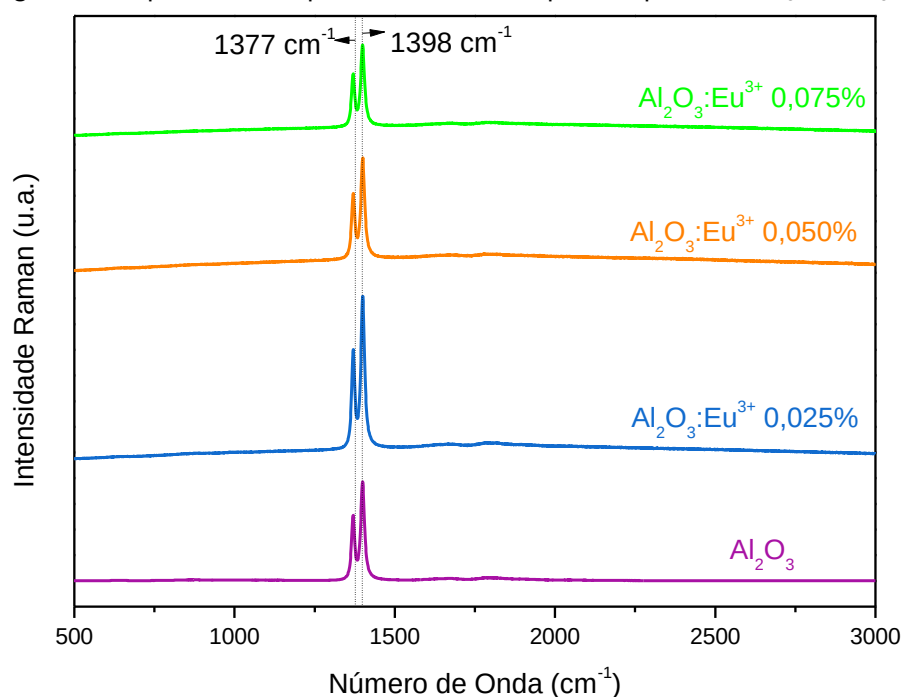
A Figura 43 mostra a diferença entre as bandas dos espectros dos pós analisados, antes de depois da adsorção de piridina. A região referente às vibrações da piridina (py) compreende ao intervalo de $1400 - 1800 \text{ cm}^{-1}$. Para todas as amostras, nota-se a intensificação das bandas localizadas em 1581 cm^{-1} e 1715 cm^{-1} , após o tratamento em atmosfera de piridina. As vibrações dessas bandas são associadas ao íon piridínio (py) ligados respectivamente aos sítios ácidos de Lewis e Brønsted presentes na estruturada alumina dopada com os íons európio(III), confirmando assim o caráter ácido das mesmas.

5.5 Caracterização do Al_2O_3 e $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ por Espectroscopia de Espalhamento Raman

Como complemento da técnica de espectroscopia de absorção na região do infravermelho, realizou-se medidas de espectroscopia de espalhamento Raman para os pós de Al_2O_3 e $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ com porcentagens em massa de íons európio(III) iguais a 0,025%, 0,050% e 0,075%.

A Figura 44 mostra os espectros obtidos pela técnica de espalhamento Raman realizados com linha de laser 633 nm, obtidos para os pós em estudo.

Figura 44: Espectros de espalhamento Raman para os pós de Al_2O_3 e $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$



De acordo com a Figura 44 pode-se observar duas bandas localizadas em 1377 cm^{-1} e 1398 cm^{-1} para todos os espectros. Esses picos de emissão estão relacionadas à polarizabilidade das ligações Al-O na estrutura da alumina⁷⁵.

Devido à baixa concentração dos íons európio(III) na estrutura da alumina, não foi observado nos espectros a presença desse dopante, porém, é notável que houve um aumento na intensidade de polarização das bandas Al-O, identificadas nos pós de $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ com 0,025% em massa de íons európio (III).

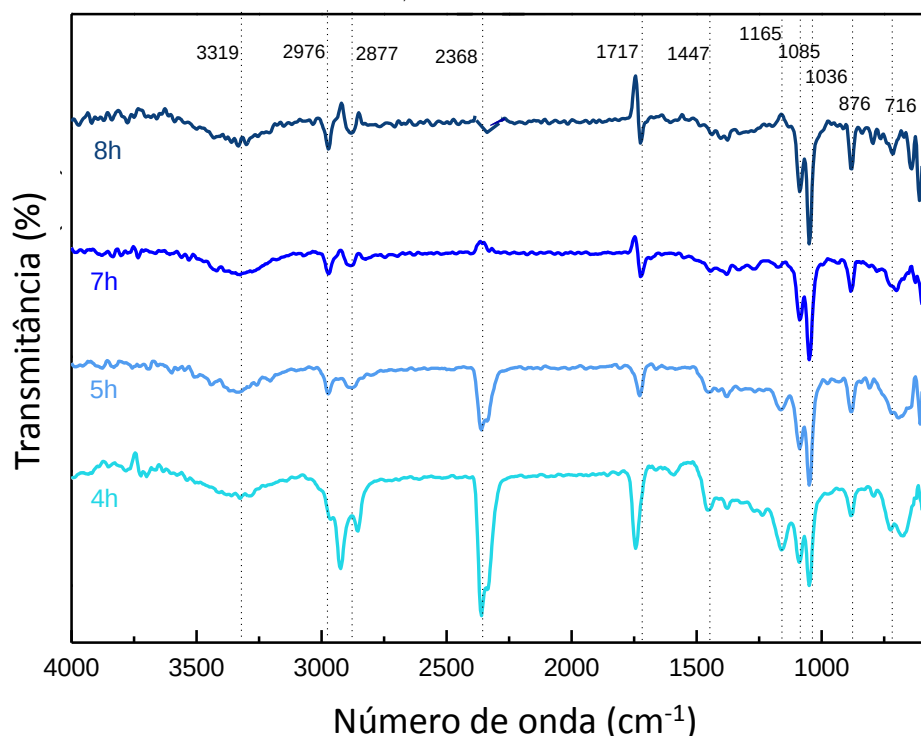
5.6 Testes Catalíticos para Produção de Biodiesel

5.6.1 Análise por Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho dos Testes Catalíticos dos Pós de $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ na Produção do Biodiesel.

A fim de encontrar o melhor tempo de reação para a produção de biodiesel, durante o primeiro teste catalítico, utilizando o catalisador de $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ com 0,025% em massa de európio(III), alíquotas foram retiradas da mistura reacional a cada 60 minutos, totalizando um intervalo de tempo de 8 horas de reação. O biodiesel formado, a partir do óleo de soja comercial e catalisado pelo pó de $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 0,025% via rota etílica, foi analisado por espectroscopia vibracional na região do infravermelho, conforme mostra a Figura 45.

Após um período de 4 horas de reação, bandas associadas aos ésteres, características do biodiesel foram observadas no espectro de absorção na região do infravermelho. Entretanto, para todas as amostras dos pós de $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ utilizou-se um tempo de reação de 8 horas, esse intervalo de tempo foi o suficiente para obter espectros com bandas definidas das frações denominadas biodiesel.

Figura45: Espectros de absorção na região do infravermelho dos ensaios catalíticos, utilizando o catalisador $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}_{0,025\%}$ entre 4, 5, 7 e 8 h de reação.



As frações denominadas biodieseis, após a investigação do intervalo de tempo de reação, foram comparadas ao óleo de soja comercial, utilizando a espectroscopia vibracional na região do infravermelho para análise das ligações relacionadas ao grupo éster.

A Figura 46 mostra a comparação entre as frações denominadas biodieseis formados após 8 horas de reação, utilizando como catalisadores heterogêneos pós cristalinos de Al_2O_3 calcinados a 1050 °C por 1 hora e pós de $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ com porcentagens em massa de íon európio(III) iguais a 0,025%, 0,050% e 0,075% sem tratamento térmico, e o óleo de soja comercial utilizado como precursor. As atribuições tentativas das bandas de absorção para os espectros são mostradas na Tabela 9.

Figura 46: Espectro de absorção na região do infravermelho do óleo de soja comercial e do biodiesel, com o tempo reacional de 8h.

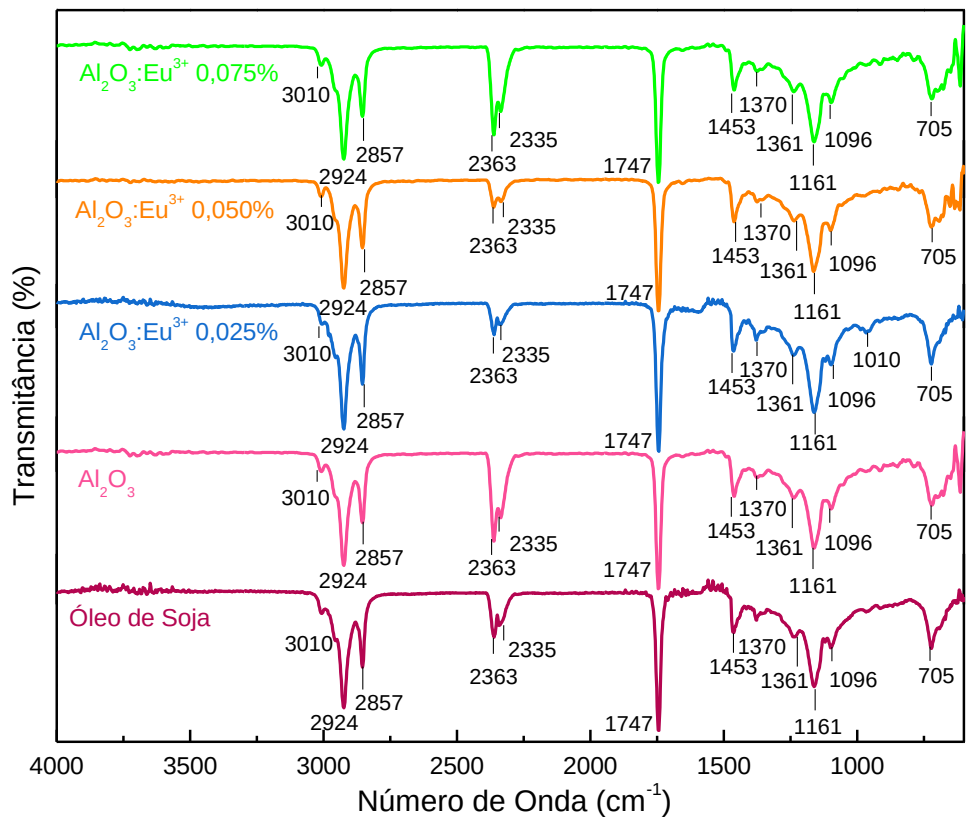


Tabela 9: Atribuição tentativa das bandas de absorção na região do infravermelho para o biodiesel formado com o catalisador $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}_{(0,025\%)}$ em relação ao óleo de soja comercial.

Bandas de Absorção (cm^{-1})	Atribuição ⁽⁷⁶⁾
705 – 721	$\delta(\text{C-H}) (\text{CH}_2)$
847 – 980	$\nu_s (\text{C=C}) (\text{R}_2\text{C=CHR})$
1010	$\nu_s (\text{C-O})$
1161	$\nu_{as} ((\text{C=O})\text{O})$
1361	$\nu_s (\text{CH}_3)$
1453	$\nu_s (\text{C-C})$
1747	$\nu_{as} ((\text{C=O})\text{O})$
2350	$\nu_s (\text{C=O})$
2857	$\nu_{as} (\text{C-H})(\text{CH}_3)$
2924	$\nu_s (\text{C-H})(\text{CH}_2)$
3010	$\delta(\text{C=C})$

A partir dos espectros de absorção na região do infravermelho, apresentados na Figura 46, pode-se observar a semelhança química que existe entre o espectro

correspondente aos triglicerídeos do constituinte do óleo de soja e do produto obtido após 8 horas de reação, provavelmente composto por uma mistura de ésteres etílicos. Os espectros mostraram bandas de absorção, com elevada intensidade na região de 2924 cm^{-1} , referente aos estiramentos simétricos e assimétricos das ligações C-H de grupos CH_3 , seguida de uma banda com menor intensidade em torno de 2857 cm^{-1} , que está associada aos estiramentos simétrico do dióxido de carbono $\nu_s(\text{C}=\text{O})$, presentes na atmosfera de medida⁷⁶.

As bandas abaixo de 2000 cm^{-1} podem ser associadas às deformações angulares simétricas e assimétricas fora do plano para CH_2 a $705\text{-}721\text{ cm}^{-1}$, com intensidades médias, e ao estiramento assimétrico associado ao grupamento funcional de ésteres $\nu_{as}((\text{C}=\text{O})\text{O})$, com bandas em torno de 1747 cm^{-1} e em 1161 cm^{-1} , de elevada e média intensidades, respectivamente⁷⁷.

Um fator indicativo de que houve a reação de transesterificação, para a fração sintetizada pelo catalisador $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 0,025%, mesmo que com baixo rendimento, é o aparecimento de uma banda de baixa intensidade, associada às ligações O-C-C na região de 1010 cm^{-1} . Esta banda de vibração está associada à deformação axial carbono-oxigênio proveniente da formação de ésteres de álcoois primários, o que confirma a formação do biodiesel após o tempo de reação. Bandas de absorção na região que compreende $1000\text{-}1090\text{ cm}^{-1}$ são relacionadas aos estiramentos das ligações C-O não acopladas de ésteres de álcoois primários^{76,77}.

Para as frações denominadas biodiesel provenientes da reação catalisada por $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 0,050% e $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 0,075%, não foi observado indícios de formação de biodiesel através da técnica empregada, apesar dos espectros apontarem um estreitamento da banda em 1747 cm^{-1} , referente aos ésteres.

5.6.2 Análise por Cromatografia Gasosa Acoplada a Espectrometria de Massa

A fração denominada biodiesel, sintetizada com o auxílio do catalisador de $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ com 0,025% em massa de íons európio(III), por ter apresentado indícios de formação do etil-éster característico de biodiesel, foi analisada qualitativamente por cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massa. Os resultados dessa análise são mostrados na Figura 47 e na Tabela 10.

Figura 47: Gráfico de cromatografia gasosa para a fração de biodiesel sintetizada com $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 0,025% atuando como catalisador da reação.

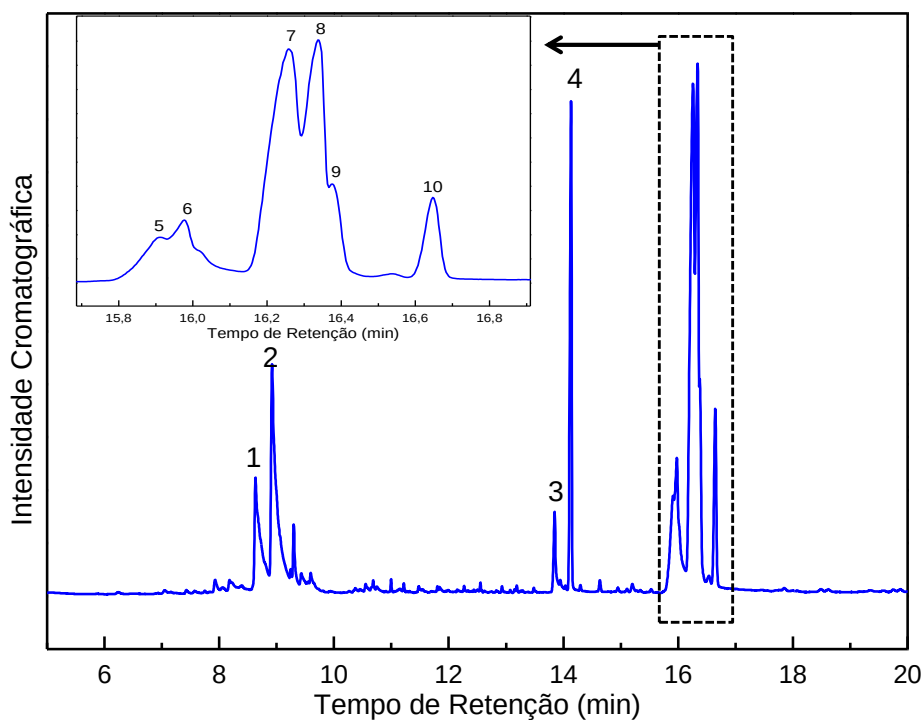
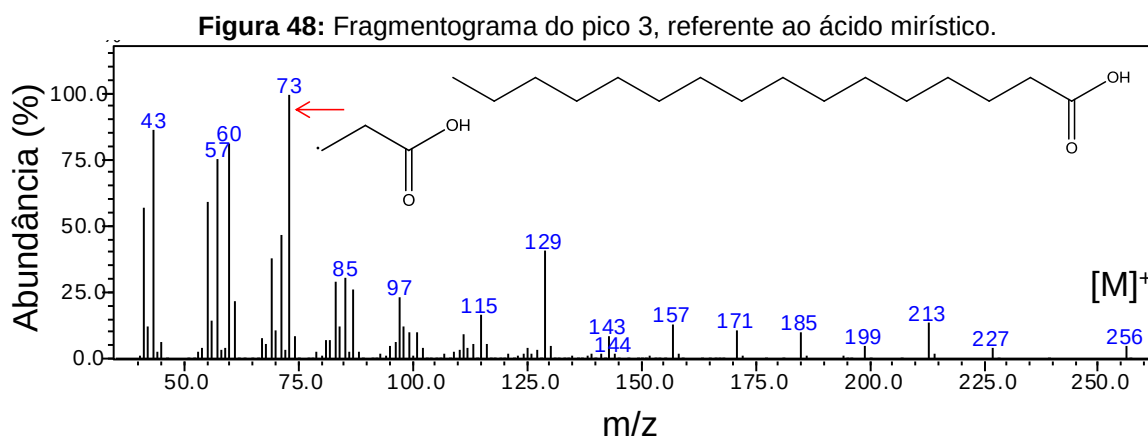


Tabela 10: Dados da composição da fração denominada biodiesel, sintetizada com $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 0,025% atuando como catalisador da reação, fornecidos pela análise por cromatografia gasosa.

Pico	Composto	Fórmula Molecular	Massa Molecular (g/mol)	Composição Cromatográfica (%)
1	Composto não identificado	--	--	6,72
2	Composto não identificado	--	--	9,53
3	Ácido Mirístico	$\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{O}_2$	256,24	2,14
4	Palmitato de etila	$\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{O}_2$	284,27	12,39
5	Ácido linoleico	$\text{C}_{18}\text{H}_{32}\text{O}_2$	280,27	4,55
6	Ácido Oléico	$\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_2$	282,26	29,68
7	Linoleato de etila	$\text{C}_{20}\text{H}_{36}\text{O}_2$	308,27	20,28
8	Oleato de etila	$\text{C}_{20}\text{H}_{38}\text{O}_2$	310,27	4,64
9	Linolenato de etila	$\text{C}_{20}\text{H}_{34}\text{O}_2$	306,26	4,45
10	Estearato de etila	$\text{C}_{20}\text{H}_{40}\text{O}_2$	312,27	5,62
Total de ésteres etílicos (biodiesel)				49,52 %

A partir da Figura 47, pode-se notar a presença dos cinco principais grupamentos de etil-ésteres provenientes da reação dos transesterificação de ácidos graxos, presentes no óleo de soja comercial, via catálise heterogênea por rota etílica. A composição da fração denominada biodiesel em análise teve seu valor apontado em 49,52% contendo ésteres etílicos, como é mostrado na Tabela 10. Os demais 50,48% dos produtos reacionais são considerados como produtos secundários, provenientes da decomposição ou craqueamento das moléculas de ácidos graxos e até mesmo ácidos graxos não esterificados.

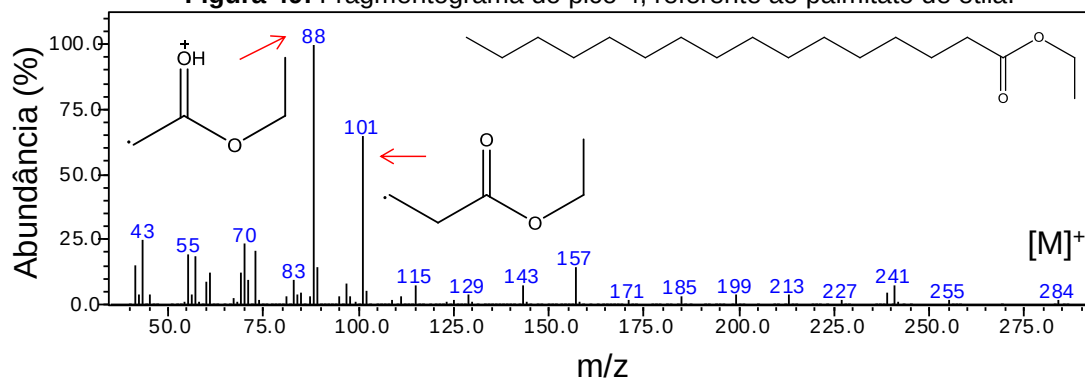
Os fragmentogramas dos picos identificados na Figura 47 podem ser analisados a partir das Figuras 48, 49, 50, 51, 52, 53, 54 e 55.



O íon molecular $[M]^+$, da Figura 48, de relação massa/carga (m/z) igual a 256 está relacionado à molécula de miristato de etila que apresenta como pico base o fragmento localizado em m/z 73 proveniente da quebra da ligação entre os carbonos C3-C4. Este fragmento representa um ácido graxo livre que não sofreu reação de esterificação no processo de catalítico^{78,79}.

A Figura 49 mostra o fragmento característico do linoleato de etila, a partir íon molecular de m/z 284. O fragmento apontado pelo pico m/z 88 é considerado como base e refere-se ao íon gerado pelo rearranjo de McLafferty, considerado o íon mais estável da análise, enquanto que o pico em m/z 101 mostra o fragmento do radical proveniente da quebra da ligação entre os carbonos C3-C4, comprovando assim a presença de um etil-éster na molécula do linoleato de etila⁷⁸.

Figura 49: Fragmentograma do pico 4, referente ao palmitato de etila.



Nas Figuras 50 e 51, há as representações dos ácidos graxos livres remanescentes no produto reacional. A presença desses ácidos foi identificada a partir do íon molecular de m/z 280 e 282, que são referentes ao ácido linoleico e ácido oleico, respectivamente.

Figura 50: Fragmentograma do pico 5, referente ao ácido linoleico.

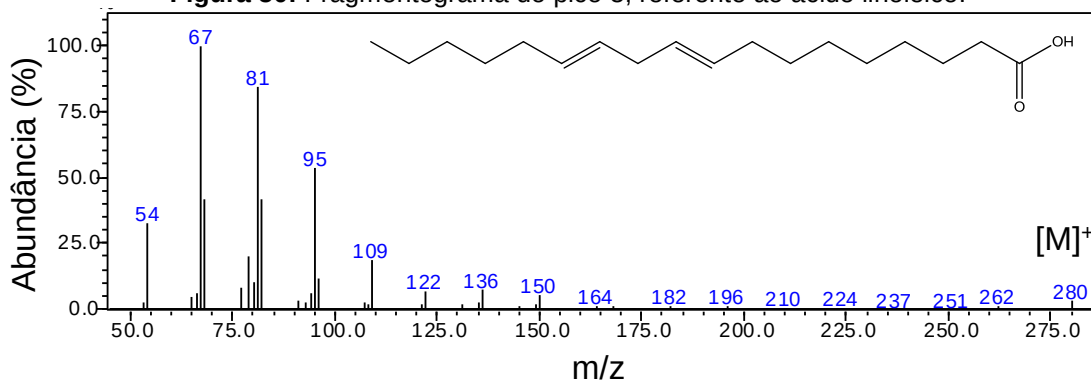
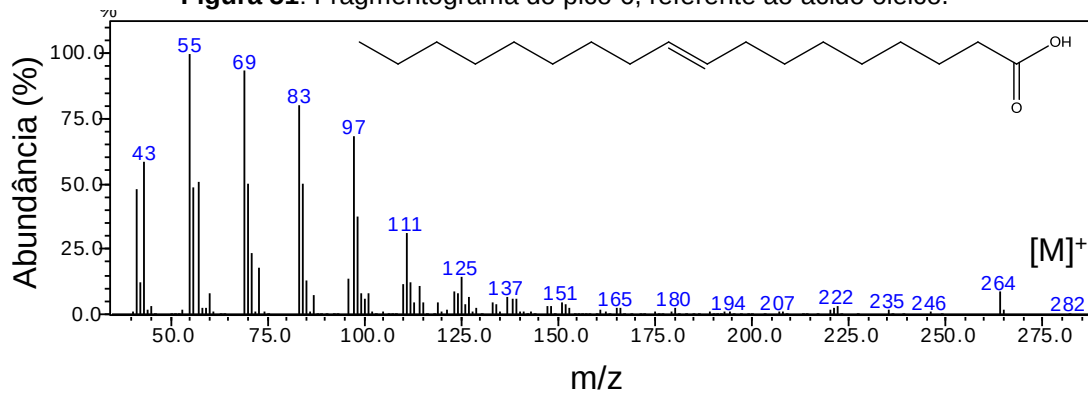
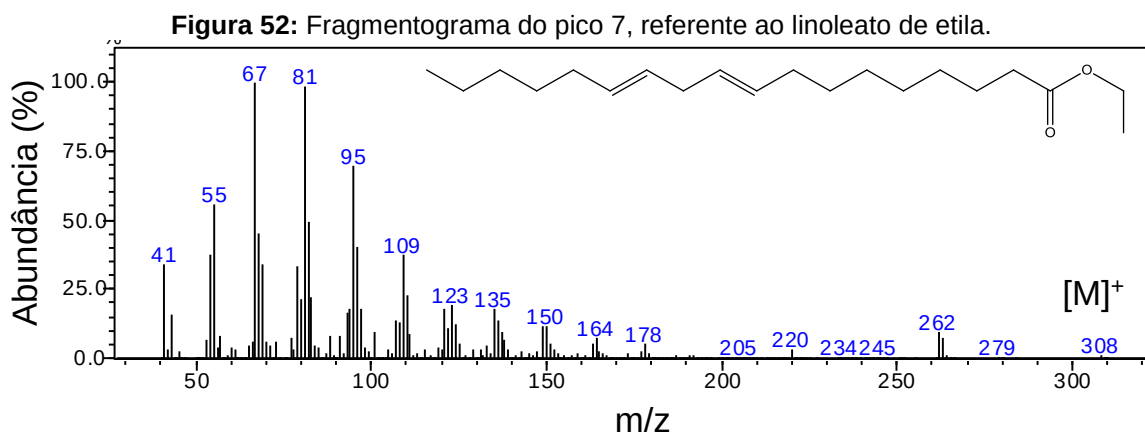


Figura 51: Fragmentograma do pico 6, referente ao ácido oleico.

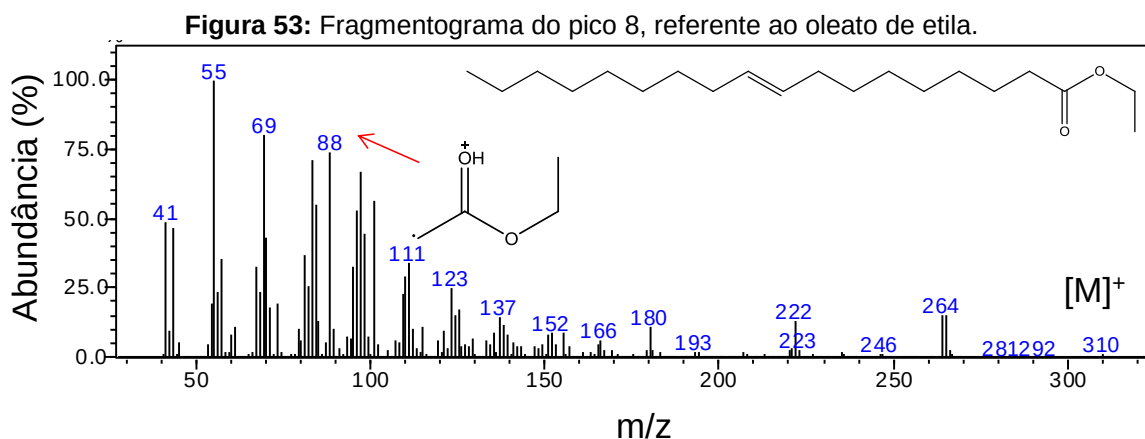


A Figura 52 mostra o fragmento característico do linoleato de etila, a partir do pico apontado em m/z 81, que representa o radical. Para esse fragmentograma têm-se como íon molecular, o fragmento representado por m/z 308, referente ao composto citado⁷⁸.



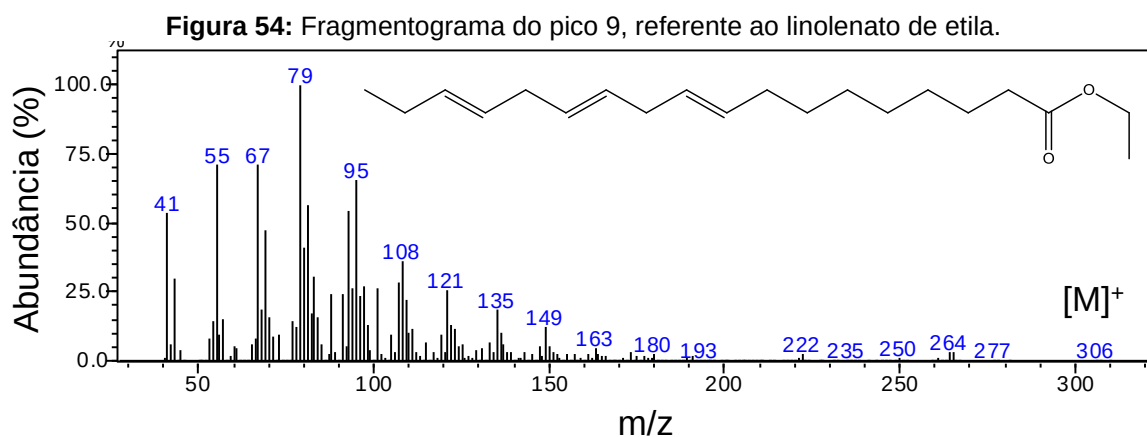
A presença de insaturações carbônicas provenientes do ácido graxo, ocultam a abundância do íon gerado pelo rearranjo de McLafferty, característico de etil-ésteres⁷⁸.

Assim como no fragmentogramas do linoleato de etila, o oleato de etila (Figura 53) também apresenta insaturação na cadeia carbônica, entretanto, trata-se de um etil-éster monoinsaturado, sendo possível a identificação do íon de McLafferty no pico de m/z 88. O composto foi identificado a partir de seu íon molecular de m/z 310, referente ao linoleato de etila^{78,79}.

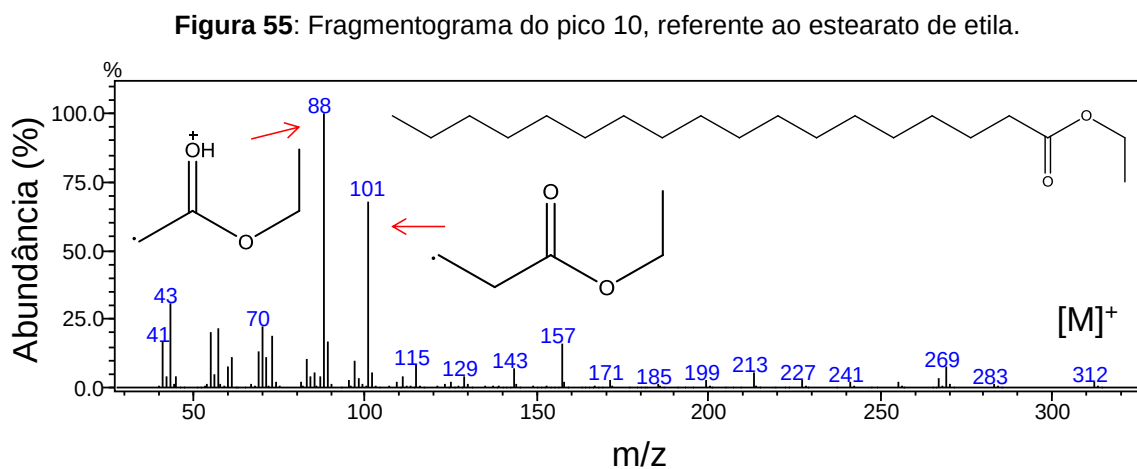


Ainda na Figura 53, o fragmento localizado em m/z 180 refere-se ao radical monoinsaturado proveniente da quebra da ligação entre os carbonos C5-C6, havendo a perda de uma molécula neutra de pentanoato de etila⁷⁸.

O fragmento de relação m/z 306 está relacionado ao linoleato de etila, e tem como pico base o fragmento m/z 79 associado ao radical triinsaturado do composto, como mostra a Figura 54.



A Figura 55 mostra o fragmentogramas na molécula de esterato de etila, que traz como íon molecular o pico localizado em m/z 312. Por se tratar de uma molécula com cadeia carbônica saturada, o íon de McLafferty (m/z 88) é encontrado com uma abundância relativa, assim como o fragmento do etil-éster localizado em 101 m/z ^{78,79}.



Todos os fragmentogramas identificados como etil-ésteres apontaram o pico em m/z 101, em maior ou menor intensidade, comprovando assim a formação da fração de biodiesel, mesmo obtendo um baixo rendimento, uma vez que esse pico é característico de ésteres etílicos de cadeia longa.

Os íons moleculares puderam ser identificados através da espectrometria de massa, devido à concentração considerável do produto reacional de interesse (biodiesel etílico), entretanto, essa análise não pode ser considerada de caráter quantitativo, e sim, qualitativo.

6. CONCLUSÕES

O método Poliol Modificado mostrou-se adequado para a obtenção de pós monofásicos e cristalinos de Al_2O_3 e de $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ nas porcentagens em massa equivalentes a 0,025%, 0,050% e 0,075%. A adição de 0,025% em massa de íons európio(III) na estrutura de Al_2O_3 levou a uma diminuição do volume da célula unitária. Ainda, o aumento da concentração de cátions európio(III) na estrutura de Al_2O_3 resultou em um aumento do tamanho médio de cristalito e da microdeformação da rede para o sistema dopado com 0,025% em massa de íons európio(III). Este efeito está relacionado com uma maior distorção da célula unitária, aumentando o processo de difusão e a nucleação dos cristais e promovendo um aumento da anisotropia estrutural no material. Porém, com o aumento da concentração de cátions európio(III) esta anisotropia diminui.

A determinação das estruturas cristalográficas para as fases Al_2O_3 e $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ mostrou que os sítios octaédricos são ocupados por quantidades de íons Al^{3+} e Eu^{3+} na proporção de 2:1.

A análise térmica dos pós precursores de Al_2O_3 mostrou a presença de perda de massa entre 25 e 800 °C, referente a eliminação de moléculas de H_2O e moléculas orgânicas, associadas à decomposição dos reagentes de partida. A curva DSC do Al_2O_3 mostra a presença de um pico exotérmico em torno de 1000 °C associado à transição do estado amorfo para o cristalino da α -alumina. Para as soluções sólidas de $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$, com porcentagem em massa igual a 0,025%, 0,050% e 0,075% não foi observado perdas de massas significativas, o que confirma a presença da fase Al_2O_3 cristalina do pó precursor.

A espectroscopia de absorção na região do infravermelho mostrou um deslocamento das bandas para um maior número de onda, características da diminuição das ligações Al-O com o aumento da concentração de cátions európio(III), além do aparecimento da banda característica das ligações Eu-O em aproximadamente 415 cm^{-1} . Ainda, para os pós tratados em atmosfera de piridina, notou-se a presença de bandas características da adsorção do íon piridínio na superfície do material, confirmando o caráter ácidos das aluminas dopadas com íons európio(III).

A análise por espectroscopia de absorção na região do infravermelho dos testes catalíticos, para a produção de biodiesel, mostrou o surgimento de uma banda em 1010 cm^{-1} , referente a ligações O-C-C, associadas a ésteres provenientes de alcoóis primários, indicando a possível formação de uma fração de biodiesel para a amostra sintetizada com o catalisador $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ com 0,025% em massa de íons európio(III). A confirmação da formação de biodiesel foi realizada através da técnica de cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massa, que mostrou a presença de etil-ésteres de cadeia longa, mesmo sem a estimativa de suas concentrações, provenientes da reação de transesterificação do óleo de soja.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Investigar os sítios ácidos e/ou básicos dos materiais por Dessorção a Temperatura Programada (DTP);
- Estudar o mecanismo de transesterificação frente aos pós de Al_2O_3 e $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$, bem como determinar o rendimento da reação.
- Melhorar as condições de síntese de biodiesel via rota etílica, utilizando um reator do tipo Parr, tendo os pós de Al_2O_3 e $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ preparados como catalisadores.
- Otimizar os métodos experimentais para os ensaios catalíticos, tendo como objetivo o aumento da temperatura no meio reacional e a otimização do tempo de reação;
- Análise qualitativa e quantitativa por cromatografia gasosa para confirmar a formação de frações de biodiesel, a partir do uso dos catalisadores sintetizados, bem como sua eficiência na conversão óleo-biodiesel.
- Investigar a eficiência e o ciclo de reutilização do catalisador para reações consecutivas de transesterificação para a obtenção do biodiesel.
- Analisar métodos para a recuperação do glicerol como produto reacional.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

-
- ¹GERALDES CASTANHEIRA, É. et al. Environmental sustainability of biodiesel in Brazil. **Energy Policy**, v.65, p.680-691, 2014.
- ² SHARMA, et al. Latest developments on application of heterogeneous basic catalysts for an efficient and eco friendly synthesis of biodiesel: A review, **Fuel**, v. 90, p. 1309-1324, 2011.
- ³ WRZYSZCZ, J. et al., J. Preparation and optical properties of nanostructured europium-doped γ - Al_2O_3 , **Journal of Alloys and Compounds**, v. 341, i. 1-2, p. 358-361, 2002.
- ⁴ KAPLYANSKII, A. A. et al. Optical spectra of triply-charged rare-earth ions in polycrystalline corundum. **Physics of the Solid State**, v. 40, n. 8, p. 1310-1316, 1998..
- ⁵ LEE, W. E.; RAINFORTH, W. M. Ceramic microstructures: property control by processing. 1 ed. Chapman & Hall: London, 1994
- ⁶ DROGUETT, S. E. Elementos de Catálisis Heterogênea. Eva V. Chesneau, Washington, D. C. 1983.
- ⁷ DA ROCHA, S. M. R. et. al. Synthesis and characterization of lanthanum acetate for application as a catalyst. **Journal of alloys and compounds**, v. 344, n. 1, p. 389-393, 2002.
- ⁸ KINGERY, W. D.; LEE, BIRNIE III, D.; CHIANG, Y. M. Physical Ceramics: Principles for ceramic science and engineering. John Wiley and Sons: New York, 1997.
- ⁹ WEFERS, K.; Nomenclatures, preparation and properties of alumina oxides, oxides hydroxides and trihydroxides. Alumina chemicals: science and technology handbook; American ceramic Society; p. 13-19, 1990.
- ¹⁰ FEIGHERY, A.J. & IRVINE, J.T.S. Effect of alumina additions upon electrical properties of 8% mol yttria-stabilised zirconia. **Solid State Ionics**, v.121p.209-216, 1999.
- ¹¹ DE SOUZA, W.F. et al. Effect of Ni incorporation into goethite in the catalytic activity for the oxidation of nitrogen compounds in petroleum. **Applied Catalysis A: General**, v. 381, n. 1, p. 36-41, 2010.
- ¹² KNÖZINGER, H.; RATNASAMY, Ph. Catalytic aluminas: surface models and characterization of surface sites. **Catalysis Reviews Science and Engineering**, v. 17, n. 1, p. 31-70, 1978.
- ¹³ PENA, R. S., Contribuição ao estudo da Adsorção de Cátions por Alumina Ativada, Tese de Doutorado apresentada à Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 2000.
- ¹⁴ SOHLBERG, K.; PANTELIDES, S. T.; PENNYCOOK, S. J. Surface Reconstruction and the Difference in Surface Acidity between γ - and η -Alumina. **Journal of the American Chemical Society**, v. 123, n. 1, p. 26-29, 2001.
- ¹⁵ KONAR, S.K. et al. Fuels and chemicals from sewage sludge: 3. Hydrocarbon liquids from the catalytic pyrolysis of sewage sludge lipids over activated alumina. **Fuel**, v. 73, n. 5, p. 642-646, 1994.

-
- ¹⁶ GUSMAO, J. et al. Utilization of vegetable oils as an alternative source for diesel-type fuel_ hydrocracking on reduced Ni-SiO₂ and sulphided Ni-Mo γ -alumina. **Catalysis Today**, v. 5, p. 533-544, 1989
- ¹⁷ LI, X. et al. A novel solid superbase of Eu₂O₃/Al₂O₃ and its catalytic performance for the transesterification of soybean oil to biodiesel. **Catalysis Communications**, v. 8, n. 12, p. 1969-1972, 2007.
- ¹⁸ MONTEIRO, M. A. F. et al. Photoluminescence behavior of Eu³⁺ ion doped into γ - and α -alumina systems prepared by combustion, ceramic and Pechini methods. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 108, n. 1, p. 237-246, 2008.
- ¹⁹ QUIRINO, R. L. et al. Studying the influence of alumina catalysts doped with tin and zinc oxides in the soybean oil pyrolysis reaction. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 86, n. 2, p. 167-172, 2009.
- ²⁰ MARTINS, T. S.; ISOLANI, P. C. Terras raras: aplicações industriais e biológicas. **Química Nova**, v. 28, n. 1, p. 111-117, 2005.
- ²¹ ELISEEVA, S. V.; BÜNZLI, J-C. G. Lanthanide luminescence for functional materials and bio-sciences. **Chemical Society Reviews**, v. 39, n. 1, p. 189-227, 2010.
- ²² ARMOR, J.N. Catalytic solutions to reduce pollutants. **Catalysis Today**, v.38, p. 163-167, 1997.
- ²³ KILBOURN, B. T. The role of the lanthanides in applied catalysis. **Journal of the Less-Common Metals**, v. 126, p.101-106, 1986
- ²⁴ CANDEIA, R. A. et al. Influence of soybean biodiesel content on basic properties of biodiesel–diesel blends. **Fuel**, v. 88, n. 4, p. 738-743, 2009.
- ²⁵ LI, Y. et al. Preparation, characterization and application of heterogeneous solid base catalyst for biodiesel production from soybean oil, **Biomassa and Bioenergy**, v. 35, p. 2787-2795, 2011.
- ²⁶ NETO, P.R. C.; ROSSI, L.F.S.; ZAGONEL, G.F.; RAMOS, L.P., Produção de biocombustível alternativo ao óleo diesel através da transesterificação de óleo de soja usado em frituras. **Química Nova**, 23(4), p. 531-537, 2000.
- ²⁷ ALBUQUEQUER, G. A. Obtenção e Caracterização Físico-química do Biodiesel de Canola (*Brassica napus*). João Pessoa, Programa de Pós-graduação em Química da Universidade Federal da Paraíba (UFPB), 2006. Dissertação de Mestrado.
- ²⁸ DE OLIVEIRA, E. et al. Heats of combustion of biofuels obtained by pyrolysis and by transesterification and of biofuel/diesel blends. **Thermochimica Acta**, v. 450, n. 1, p. 87-90, 2006.
- ²⁹ ATKINS, P. W.; JONES, L. Princípios de Química: questionando a vida moderna e o meio ambiente. 5ª ed. Brookman, São Paulo, 2012.

-
- ³⁰ REZENDE, M. J. C et al. Preparation, characterisation and evaluation of brazilian clay-based catalysts for use in esterification reactions. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 23, n. 7, p. 1209-1215, 2012.
- ³¹ CANAKCI, M., VAN GERPEN, J. Biodiesel Production Via Acid Catalysis. American Society of Agricultural and Biological Engineers, 42, 1203-1210, (1999).
- ³² GOMES, J. F.; TREMILIOSI-FILHO, G.. Spectroscopic Studies of the Glycerol Electro-Oxidation on Polycrystalline Au and Pt Surfaces in Acidic and Alkaline Media. **Electrocatalysis**, v. 2, n. 2, p. 96-105, 2011.
- ³³ SILVA, C. L. M. Obtenção de ésteres etílicos a partir da transesterificação do óleo de andiroba com etanol. Campinas, Programa de Pós-graduação em Química Inorgânica da Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP), 2005. Dissertação de Mestrado.
- ³⁴ CORDEIRO, C. S.; SILVA, F. R.; WYPYCH, F.; RAMOS, L. P., Catalisadores Heterogêneos para a Produção de Monoésteres Graxos (Biodiesel), **Química Nova**, v. 34, 3, 477-486, 2011.
- ³⁵ LANFREDI, S., BRITO, I. A. O; POLINE, C., NOBRE, M. A. L., Deriving the Magnitude of Niobium off-Center Displacement in Ferroelectric Niobates from Infrared Spectroscopy. **Journal of Applied Spectroscopy**, v. 79, i. 2, p. 254-260, 2012
- ³⁶ POUL, L.; JOUINI, N.; FIÉVET, F.; Layered Hydroxide Metal Acetates (Metal Zinc, Cobalt and Nickel): Elaboration via Hydrolysis in Polyol Medium and Comparative Study; **Chem. Mater.** 12, 3123-3132, (2000)
- ³⁷ LI, C. et al. Mass Synthesis of Large, single Crystal Au Nanosheets Based on a Polyol Process, **Adv. Funct. Mater.**, 16, 83-90, 2006.
- ³⁸ SUN, Y. et al. Uniform Silver Nanowires Synthesis by Reducing AgNO₃ with Ethylene Glycol in the Presence of Seeds and Poly (vinyl pyrrolidone), **Chemistry of Materials**, v. 14, n. 11, p. 4736-4745, 2002.
- ³⁹ FELDMAN, C. Polyol – Mediated Synthesis of Nanoscale Functional Materials, **Solid State Science**, v.7, p. 868-873, 2005.
- ⁴⁰ MONTEIRO, M. A. F. et. al. Photoluminescence Behavior of Eu³⁺ ion Doped into γ- and α-Alumina Systems Prepared by Combustion, Ceramic and Pechini Methods. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 108, i. 1-3, p. 237-246, 2008.
- ⁴¹ SALEM, R. E. P.; GUILHERME, K. A.; CHINELATTO, A. S. A.; CHINELATTO, A. L. Sintering of Alumina Powders Obtained by a Pechini-type Method with Addition of Seeds, **Materials Science Forum**, v. 727-128, p. 1034-1039, 2012.
- ⁴² ISHIZAKA, T., KUROKAWA, Y. Preparation Conditions and Optical Properties of Rare Earth Ion (Er³⁺ and Eu³⁺)-doped alumina films by the aqueous sol-gel method. **Journal of Applied Physics**, v.90, i. 1, p. 243-247, 2001.
- ⁴³ FELDMANN, C.; JUNGK, H.-O. Polyol-Mediated Preparation of Nanoscale Oxide Particles. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 40, n. 2, p. 359-362, 2001.

-
- ⁴⁴ PECHINI, M. P.; **U.S. Patent**, No. 3.330.697 (1967)
- ⁴⁵ ZAKI, T.; KABEL, K. I.; HASSAN, H. Preparation of high pure α -Al₂O₃ nanoparticles at low temperatures using Pechini Method, **Ceramics International**, (2001).
- ⁴⁶ LANFREDI, S.; CARDOSO, C. X.; NOBRE, M. A. L.; Crystallographic properties of K₂Sr₂Nb₅O₁₅, *Materials Science and Engineering*, 112, No. 2–3, 139–143 (2004).
- ⁴⁷ HOLLER, F. J.; SKOOG, D. A.; CROUCH, S.R. **Princípios de Análise Instrumental**, 6^o ed. Porto Alegre, Bookman, 2009.
- ⁴⁸ OZAWA, T. Thermal analysis – review and prospect, **Thermochimica acta**, v. 355, p. 35-42, 2000.
- ⁴⁹ SALA, O. **Fundamentos da Espectroscopia Raman e no Infravermelho**, São Paulo, Editora da Universidade Estadual Paulista, 1996.
- ⁵⁰ LASERNA, J. J. **Modern Techniques in Raman Spectroscopy**, Toronto, John Wiley & Sons, 1996.
- ⁵¹ SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. **Fundamentos de Química Analítica**, 8^a ed. São Paulo, Thomson, 2006.
- ⁵² AZÁROFF, L. V.; BUERGUER, M. J. *The Powder Method in X-Ray Crystallography* McGraw-Hill, 1958.
- ⁵³ RIETVELD, H. M. Line profile neutron powder-diffraction peaks for structure refinement, **Acta Crystallogr.**, v. 22, p.151, 1967.
- ⁵⁴ CARVAJAL, J. R. An introduction to the program FullProff 2000 (version March. 2010), **Setup_FullProff_Suite_Mar10.exe**. Laboratoire Léon Brillouin (CEA-CNRS) CEA/Saclay, FRANCE. Plataforma Windows.
- ⁵⁵ NASCIMENTO, S. F., Novo Processo de Síntese de Nanopartículas de óxidos mistos Nb₂O₅ – Al₂O₃. Tese (Doutorado) Instituto Militar de Engenharia – Rio de Janeiro, 2005.
- ⁵⁶ LAMBERT, C. K.; GONZALEZ, R. D. Effect of binder addition on the properties of unsupported γ -Al₂O₃ membranes. **Materials Letters**, v. 38, p. 145-149, 1999.
- ⁵⁷ KLIMOVA, T.; ROJAS, M. L.; CASTILLO, P.; CUEVAS, R. Characterization of Al₂O₃-ZrO₂ mixed oxide catalytic supports prepared by the sol-gel method. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 20, p. 293-306, 1998.
- ⁵⁸ VISHISTA, K.; GNANAM, F. D. Effect of deflocculants on the densification and mechanical properties of sol-gel alumina. **Materials Letters**, v. 8, p. 1665-1670, 2004.
- ⁵⁹ VIVEROS, T.; et al. Alumina support modified by Zr and Ti. Synthesis and characterization. **Studies in Surface Science and Catalysis**, v. 91, p. 807-815, 1995.

-
- ⁶⁰ ZAHARESCU, M.; et al. Al₂TiO₅ preparation starting with reactive powders obtained by sol-gel method. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 18, p. 1257-1264, 1998.
- ⁶¹ KOVANDA, F. et al. Thermal behaviour of Cu–Mg–Mn and Ni–Mg–Mn layered double hydroxides and characterization of formed oxides. **Applied clay science**, v. 28, n. 1, p. 121-136, 2005.
- ⁶² ALVES, A. K. Obtenção e Controle da Morfologia de Aluminas Sintetizadas por Sol-Gel. 2005. 104f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre(2005)
- ⁶³ Jade 8 Plus, XRD Pattern Processing, Identification & Quantification, Materials data, Inc., Copyright©, 1995-2007.
- ⁶⁴ LIMA, R. J.; et al Taninos Hidrolisáveis em Bixa orellana L, **Química Nova**, 29, 507, (2006).
- ⁶⁵ LANFREDI, S. et al. Síntese e Caracterização Estrutural do Niobato de Potássio e Estrôncio com Estrutura tipo Tetragonal Tungstênio Bronze TTB, **Cerâmica**, 51, 151, (2005).
- ⁶⁶ JCPDS – International Centre for Diffraction Data. **PCPDFWIN** v. 21. Copyright© JCPDS-ICDD. 2000.
- ⁶⁷ NOBRE, M. A. L.; LONGO, E.; LEITE, E. R.; VARELA, J. A; Synthesis and Sintering of Ultra Fine NaNbO₃ Powder by Use of Polymeric Precursors; **Materials Letters**; 28, 2 15-220, 1996.
- ⁶⁸ AZÁROFF, L. V.; BUERGUER, M. J., The Powder Method in X-Ray Crystallography, McGraw-Hill, 1958.
- ⁶⁹ WILLIAMSON, G. K.; HALL, W. H. X-ray line broadening from fcc aluminium and wolfram, **Acta Metallurgica**, v.1, p.22-31, 1953.
- ⁷⁰ MAZZA, D.; VALLINO, D. M.; BUSCA, G. Mullite-type structures in the systems Al₂O₃–Me₂O (Me = Na, K) and Al₂O₃–B₂O₃. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 75, n. 7, p. 1929-1934, 1992.
- ⁷¹ MO, C.; YUAN, Z.; ZHANG, L.; XIE, C. Infrared absorption spectra of nano-alumina nanostructured materials. **Nanostructured Materials**, v. 2, n. 1, p. 47-54, 1993.
- ⁷² McMILLAN, P.; PIRIOU, B. The structures and vibrational spectra of crystals and glasses in the silica-alumina system. **Journal of the Non-Crystalline Solids**, v. 53, n. 3, p. 279-298, 1982.
- ⁷³ NAKAMOTO, K. Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds. New York: John Wiley & Sons, 1997.
- ⁷⁴ RAM, S. Infrared spectral study of molecular vibrations in amorphous nanocrystalline and AlO(OH) . α H₂O bulk crystals. **Infrared Physics & Tecnology**, v. 42, p. 547-560, 2001.
- ⁷⁵ LUO, M. F.; FANG, P.; HE, M.; XIE, Y. L. In Situ, Raman, and TPR Studies of CuO/Al₂O₃ Catalysts for CO Oxidation. **Journal of Molecular Catalysis**, v. 239, p. 243-248, 2005.

⁷⁶ SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE D. J. Spectrometric Identification of Organic Compounds. New York: John Wiley& Sons, 2005.

⁷⁷ CARVALHO, E. G. C. et al; Transesterificação do óleo de soja via catalise ácida. In: 12º Congresso Brasileiro de Catálise, Angra dos Reis, 2003.

⁷⁸ Ryhage, R. and Stenhagen, E. Mass spectrometric studies II. Saturated normal long-chain esters of ethanol and higher alcohols. Arkiv Kemi, **14**, 483-495 (1959).

⁷⁹ Urbanova, K. et al. Structural characterization of wax esters by electron ionization mass spectrometry. **J. Lipid Res.**, v.53, 204-213, 2012.

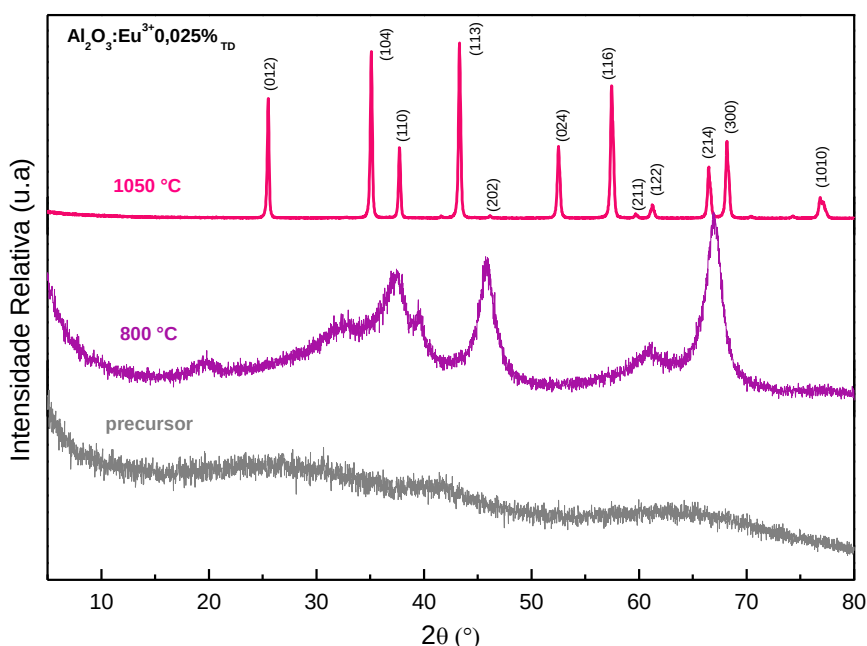
APÊNDICE A

APÊNDICE A – SÍNTESE DO PÓ $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ COM PORCENTAGEM EM MASSA 0,025% DE ÍONS EURÓPIO(III) REALIZADA EM UMA ETAPA

Uma nova tentativa de síntese para a formação do $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$, com 0,025% em massa de íons európio(III), foi realizada em apenas uma etapa. Para isso, utilizaram-se simultaneamente os reagentes de partida: $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ e Eu_2O_3 ; seguindo os procedimentos de preparo do Método Poliol Modificado.

Após o processo de pré-calcinação, o pó foi desaglomerado conforme procedimento e calcinado em duas diferentes temperaturas. A Figura 56 mostra os difratogramas de raios X obtidos para o pó precursor obtido desta síntese tratado termicamente a 800 °C e 1050 °C por 1 hora.

Figura 56: Difratogramas de raios x dos pós de $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 0,025% tratados termicamente a 800 C e 1050 °C



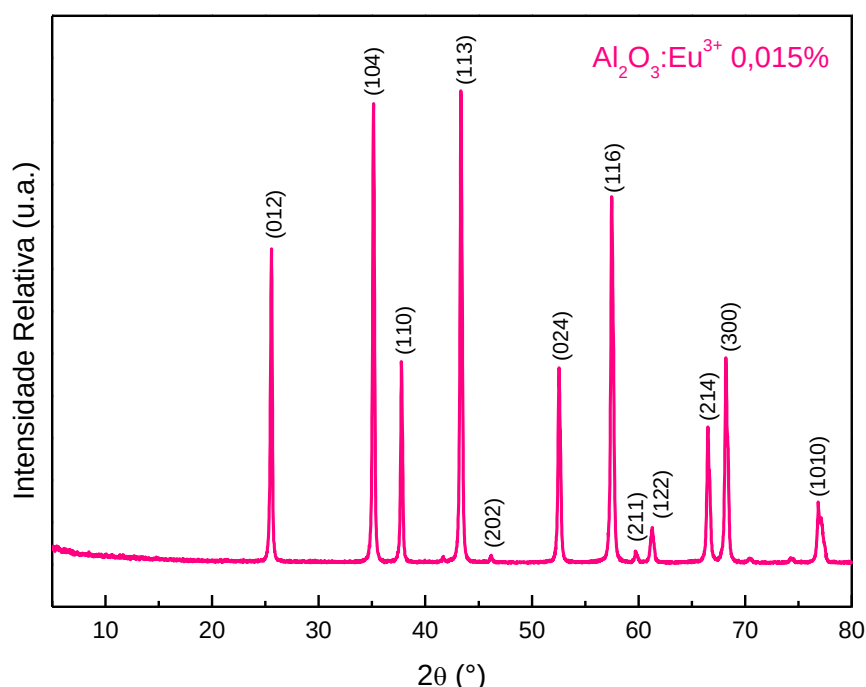
A partir da Figura 56, pode-se notar que a formação da fase cristalina do pó de $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 0,025% é atingida quando a temperatura de calcinação alcança do valor de 1050°C. Desta maneira, tem-se que o processo de síntese realizado em duas etapas garante uma menor temperatura de calcinação, já que desde o pó precursor é formado uma material cristalino, o que garante um menor tamanho médio de cristalito para o pó de $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ com 0,025% em massa de íons európio(III).

APÊNDICE B

APÊNDICE B – SÍNTESE DO PÓ $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:Eu}^{3+}$ COM PORCENTAGEM EM MASSA 0,015% DE ÍONS EURÓPIO(III) REALIZADA EM DUAS ETAPA

Com o objetivo de investigar o comportamento da estrutura da alumina dopada com baixas concentrações de íons európio(III), uma nova síntese foi investigada, fazendo-se a dopagem do Al_2O_3 com apenas 0,015% em massa de íons európio(III). A Figura 57 mostra o difratograma de raios X obtidos para o pó precursor obtido nesta síntese, após a pré-calcinação do pó.

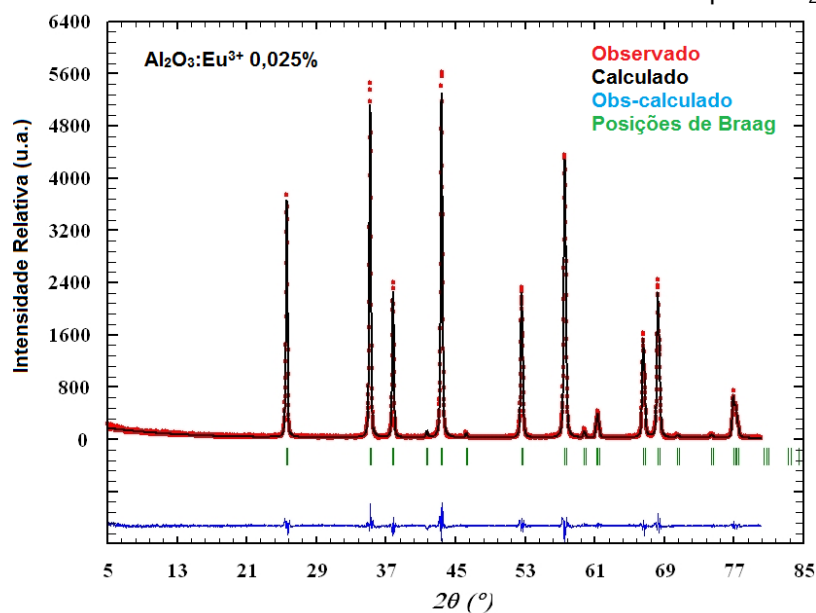
Figura 573: Difratograma de raios x dos pós de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:Eu}^{3+}$ 0,015% sem tratamento térmico



Assim como as demais soluções sólidas sintetizadas no presente trabalho, o pó de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:Eu}^{3+}$ com 0,015% de massa de íons európio(III), preparados pelo Método Poliol Modificado em duas etapas, apresentou-se cristalino logo após o processo de pré-calcinação, dispensando assim o tratamento térmico.

A Figura 58 mostra o gráfico obtido a partir do refinamento pelo método de Rietveld, utilizando o programa FullProf, para o pó precursor de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:Eu}^{3+}$ dopado com íons európio(III) com porcentagem em massa igual a 0,015%.

Figura 58: Gráfico de Rietveld do refinamento da estrutura cristalina do pó de $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 0,015%.



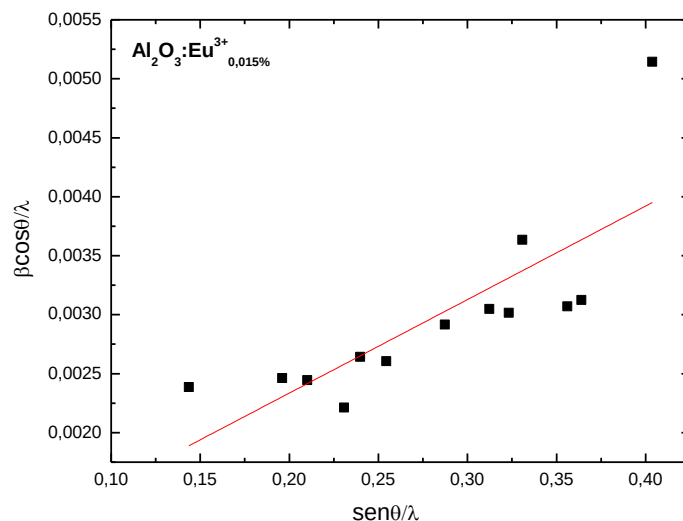
Os dados cristalográficos obtidos a partir do refinamento são mostrados na Tabela 11.

Tabela 11- Apêndice: Dados Cristalográficos dos pós de $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 0,015%

Dados Cristalográficos	
Estequiometria	$\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 0,015%
Sistema Cristalino	Trigonal
Grupo Espacial	$R\bar{3}c$ (n°167)
$a = b$ [Å]	4,75702
c [Å]	12,98630
V [Å ³]	254,499
Índices do Refinamento	
Programa	FullProf
Função para nível de fundo	Polinomial-ordem 5
Função para formato de pico	Pseudo-Voigt
R_{Bragg} (%)	1,73
R_F (%)	1,60
cR_p (%)	7,10
cR_{wp} (%)	11,2
χ^2	2,82

O cálculo da microdeformação foi realizado utilizando a equação de Williamson-Hall levando em consideração os planos (hkl), da ficha JCPDS: 46-1212, referente ao ângulo de difração do sistema de $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ dopado com 0,015% em massa de íons európio(III).

Figura 59: Gráfico de Williamson-Hall para todos os planos de difração do $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 0,015%



A partir da Figura 59, calculou-se a microdeformação média (ϵ_m), obtendo-se um valor igual a 0,0019825 com correlação linear igual a 0,59322.

APÊNDICE C

Coordenadas Atômicas, Parâmetros Térmicos Isotrópicos e Ocupação Relativa dos Átomos Fornecidos pelo Refinamento de Rietveld

Tabela 12 - Apêndice: Coordenadas atômicas, parâmetro térmico isotrópico B_{iso} e ocupação relativa P para o Al_2O_3 .

Átomos	Posição de Wickoff	x	y	z	$B_{iso} (\text{\AA}^2)$	P
Al(1)	12	0	0	0,35186	0,530	0,665
O(1)	18	0,30670	0	0,25000	1,00	1,0

Tabela 13- Apêndice: Coordenadas atômicas, parâmetro térmico isotrópico B_{iso} e ocupação relativa P para o $Al_2O_3:Eu^{3+}$ 0,025%.

Átomos	Posição de Wickoff	x	y	z	$B_{iso} (\text{\AA}^2)$	P
Al(1)	12	0	0	0,35186	0,124	0,114
Eu(1)	12	0	0	0,35186	0,124	0,114
O(1)	18	0,30664	0	0,25000	0,493	1,0

Tabela 14- Apêndice: Coordenadas atômicas, parâmetro térmico isotrópico B_{iso} e ocupação relativa P para o $Al_2O_3:Eu^{3+}$ 0,050%.

Átomos	Posição de Wickoff	x	y	z	$B_{iso} (\text{\AA}^2)$	P
Al(1)	12	0	0	0,35186	0,454	0,491
Eu(1)	12	0	0	0,35186	0,454	0,040
O(1)	18	0,30656	0	0,25000	0,575	1,0

Tabela 15- Apêndice: Coordenadas atômicas, parâmetro térmico isotrópico B_{iso} e ocupação relativa P para o $Al_2O_3:Eu^{3+}$ 0,050%.

Átomos	Posição de Wickoff	x	y	z	$B_{iso} (\text{\AA}^2)$	P
Al(1)	12	0	0	0,35186	0,513	0,510
Eu(1)	12	0	0	0,35186	0,513	0,036
O(1)	18	0,30669	0	0,25000	0,566	1,0

ANEXO

Ficha JCPDS da estrutura da alumina (α -Al₂O₃)

46-1212		Wavelength= 1.540562			
α -Al ₂ O ₃		2 θ	Int	h	k l
Aluminum Oxide		25.578	45	0	1 2
		35.152	100	1	0 4
		37.776	21	1	1 0
Corundum, syn		41.675	2	0	0 6
		43.355	66	1	1 3
Rad.: CuK α λ : 1.540562 Filter:	d-sp: Diff.	46.175	1	2	0 2
Cut off: 4.4 Int.: Diffract.	I/Icor.:	52.549	34	0	2 4
Ref: Huang, T et al., Adv. X-Ray Anal., 33, 295 (1990)		57.496	89	1	1 6
		59.739	1	2	1 1
		61.117	2	1	2 2
		61.298	14	0	1 8
Sys.: Rhombohedral S.G.: R $\bar{3}$ c (167)		66.519	23	2	1 4
a: 4.7587(1) b:	c: 12.9929(3) A:	68.212	27	3	0 0
α :	β :	70.418	1	1	2 5
	γ :	74.297	2	2	0 8
Ref: Ibid.	Z: 6 mp:	76.869	29	1	0 10
		77.224	12	1	1 9
Dx: 3.987 Dm:	SS/FOM: F ₂₅ = 358(.0028 , 25)	80.419	1	2	1 7
		80.698	2	2	2 0
$\epsilon\alpha$: 1.7604 $\eta\omega\beta$: 1.7686 $\epsilon\gamma$:	Sign: - 2V:	83.215	1	3	0 6
Ref: Ibid.		84.356	3	2	2 3
		85.140	<1	1	3 1
		86.360	2	3	1 2
		86.501	3	1	2 8
		88.994	9	0	2 10

The sample is an alumina plate as received from ICDD. Unit cell computed from dobs. Al₂O₃ type. Corundum group, corundum subgroup. PSC: hR10. Mwt: 101.96. Volume[CD]: 254.81.



© 2000 JCPDS-International Centre for Diffraction Data. All rights reserved
PCPDFWIN v. 2.1