



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
CAMPUS DE BAURU – FACULDADE DE CIÊNCIAS

CAROLINE GAGLIERI

**SELENATOS DE CÁLCIO E NÍQUEL IMPREGNADOS EM
NANOPARTÍCULAS DE ZIRCÔNIA: PREPARAÇÃO,
CARACTERIZAÇÃO, ESTUDO TERMOANALÍTICO E AVALIAÇÃO
DE SUA ATIVIDADE CATALÍTICA NA PRODUÇÃO DE BIODIESEL**

Bauru

2018

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
CAMPUS DE BAURU – FACULDADE DE CIÊNCIAS



POSMAT

PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS

CAROLINE GAGLIERI

**SELENATOS DE CÁLCIO E NÍQUEL IMPREGNADOS EM
NANOPARTÍCULAS DE ZIRCÔNIA: PREPARAÇÃO,
CARACTERIZAÇÃO, ESTUDO TERMOANALÍTICO E AVALIAÇÃO
DE SUA ATIVIDADE CATALÍTICA NA PRODUÇÃO DE BIODIESEL**

Dissertação apresentada como requisito para a obtenção do título de Mestre em Ciência e Tecnologia de Materiais com ênfase em Ciência e Engenharia de Interfaces, ao programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais – POSMAT, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” – UNESP – Campus Bauru sob a orientação do Prof. Dr. Flávio Junior Caires.

Bauru

2018

Gaglieri, Caroline.

Selenatos de cálcio e níquel impregnados em nanopartículas de zircônia: preparação, caracterização, estudo termoanalítico e avaliação de sua atividade na produção de biodiesel. / Caroline Gaglieri, Bauru, 2018.

Total de folhas: 159f.

Orientador: Flávio Junior Caires
Dissertação (Mestrado)-Universidade Estadual Paulista, Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais, Bauru, 2018

1. Selenatos 2. Nanopartículas de Zircônia
3. Catálise Heterogênea 4. Biodiesel 5. Análise Térmica.



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA

Câmpus de Bauru

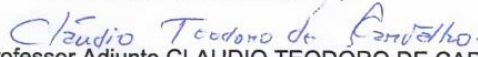


ATA DA DEFESA PÚBLICA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE CAROLINE GAGLIERI, DISCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS, DA FACULDADE DE CIÊNCIAS - CÂMPUS DE BAURU.

Aos 23 dias do mês de fevereiro do ano de 2018, às 09:30 horas, no(a) Anfiteatro do Departamento de Química da Faculdade de Ciências, reuniu-se a Comissão Examinadora da Defesa Pública, composta pelos seguintes membros: Prof. Dr. FLAVIO JUNIOR CAIRES - Orientador(a) do(a) Departamento de Química / Faculdade de Ciências de Bauru - UNESP - Bauru, Prof. Dr. MASSAO IONASHIRO do(a) Departamento de Química Analítica / Instituto de Química - UNESP - Araraquara, Professor Adjunto CLAUDIO TEODORO DE CARVALHO do(a) Faculdade de Ciências Exatas e Tecnologias - FACET / UNIVERSIDADE FEDERAL DA GRANDE DOURADOS, sob a presidência do primeiro, a fim de proceder a arguição pública da DISSERTAÇÃO DE MESTRADO de CAROLINE GAGLIERI, intitulada **SELENATOS DE CÁLCIO E NÍQUEL IMPREGNADOS EM NANOPARTÍCULAS DE ZIRCÔNIA: PREPARAÇÃO, CARACTERIZAÇÃO, ESTUDO TERMOANALÍTICO E AVALIAÇÃO DE SUA ATIVIDADE CATALÍTICA NA PRODUÇÃO DE BIODIESEL**. Após a exposição, a discente foi arguida oralmente pelos membros da Comissão Examinadora, tendo recebido o conceito final: Aprovada. Nada mais havendo, foi lavrada a presente ata, que após lida e aprovada, foi assinada pelos membros da Comissão Examinadora.


Prof. Dr. FLAVIO JUNIOR CAIRES


Prof. Dr. MASSAO IONASHIRO


Professor Adjunto CLAUDIO TEODORO DE CARVALHO

AGRADECIMENTOS

Agradeço aos meus pais, Marise e Gerson, e a meu irmão Marcos Vinícius, por todo apoio, incentivo, conselhos e amor que me deram em todas as etapas para chegar até aqui. Sem vocês, nada seria possível.

A meu orientador Prof. Dr. Flávio Junior Caires por aceitar me orientar, por todo suporte, ensinamentos, amizade e principalmente pela confiança depositada.

Agradeço ao Rafael Turra Alarcon, não só pela ajuda nas discussões relacionadas a pesquisa, mas por todo carinho e parceria.

Ao Prof. Dr. Gilbert Bannach por toda experiência, ensinamentos e confiança depositada. Agradeço aos demais integrantes do grupo LATIG-Bauru por toda discussão, aprendizado e ajuda proporcionado neste tempo, em especial: Aniele, Laura, José Eduardo, Arthur, Rafael Godoi, Patrícia e Bruno. Aos integrantes do grupo LATIG- Araraquara por todo suporte fornecido na pesquisa, em especial ao Prof. Dr. Massao Ionashiro por disponibilizar os equipamentos e reagentes de seu laboratório.

Ao Prof. Dr. Roni Antônio Mendes por toda orientação durante a graduação, não apenas acadêmica, e pela amizade e colaboração até os dias atuais. Seu incentivo foi um dos motivos pelo qual estou onde estou.

Ao Prof. Dr. Manoel Lima de Menezes por toda ajuda, disposição e paciência ao transmitir seus conhecimentos de cromatografia; ao prof. Dr. Aroldo Geraldo Magdalena, por todas as ideias, sugestões e discussões. Aos técnicos de laboratório Antônio Carlos, Ralph e David.

Agradeço também ao Prof. Dr. Paulo Noronha Lisboa Filho, pelas medidas de Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho. Ao Prof. Dr. Fenelon Martinho Lima Pontes, pelas medidas de Difractometria de Raios-X e empréstimo de reatores de bancada. Ao Prof. Dr. Carlos Roberto Grandini pelas medidas de Microscopia Eletrônica de Varredura.

A todos os membros da POSMAT, em especial à Thamires Nascimento Parussolo, e aos órgãos de fomento: CAPES, CNPq e FAPESP.

“Você não deve fazer nada sem tesão, nada em que você está infeliz e nada que vá contra seus princípios.”
- **Roni A. Mendes**

GAGLIERI, C. Selenatos de cálcio e níquel impregnados em nanopartículas de zircônia: preparação, caracterização, estudo termoanalítico e avaliação de sua atividade catalítica na produção de biodiesel. 2018.159f. (Mestre em Ciência e Tecnologia de Materiais)-UNESP, Faculdade de Ciências, Bauru, 2018.

RESUMO

O biodiesel é um biocombustível que vem substituindo total ou parcialmente o diesel. A sua produção via catálise homogênea vem gerando diversos problemas durante a síntese e nos equipamentos industriais. A fim de solucionar os problemas apresentados pela catálise homogênea e encontrar condições de aplicações viáveis com catalisadores heterogêneos, o presente trabalho teve como objetivo preparar catalisadores heterogêneos a partir de selenatos de cálcio e de níquel suportados e não suportados em nanopartículas de zircônia e caracterizá-lo pelas técnicas TG-DTA, DSC, DSC-fotovisual, DRX, FTIR, MEV/MEV-FEG/TEM e EDS. A caracterização mostrou que a síntese de ZrO_2 resultou em nanopartículas de diâmetro médio igual a $(6,1 \pm 1,1)$ nm, e a maioria destas nanopartículas encontraram-se na fase tetragonal. Já a caracterização dos selenatos mostrou que o $CaSeO_4$ é dihidratado, enquanto que os compostos $NiSeO_4$ e $CaSeO_4 \cdot NiSeO_4$ são hexa e decahidratados, respectivamente. A síntese do material $(CaSeO_4 \cdot NiSeO_4) \cdot 10H_2O$ resultou em uma mistura de fases, conforme evidenciado pelos resultados obtidos por TG-DTA, DSC, DSC-fotovisual, DRX e MEV; no entanto quando submetido ao aquecimento foi obtido um novo composto como produto de sua decomposição: $CaNiO_3$. Tal resultado foi corroborado pelas técnicas TG-DTA, DRX, MEV e EDS. A impregnação dos selenatos na zircônia em meio etanólico ocorreu de forma satisfatória, como mostrado pelas técnicas TG-DTA e EDS, resultando em compostos cristalinos conforme observado por DRX. Os catalisadores então foram aplicados na produção de biodiesel em escala laboratorial, e os produtos obtidos foram comparados com o obtido sob condição homogênea. Os produtos das reações de transesterificação foram caracterizados pelas técnicas TG-DTA, FTIR e CG-FID. Os resultados mostraram valores de conversão de óleos de soja ao biodiesel entre 5,73 - 31,60 %, considerados de pequena extensão.

Palavras Chave: Selenatos; Nanopartículas de Zircônia; Catálise Heterogênea; Biodiesel; Análise Térmica

GAGLIERI, C. Calcium and nickel selenates impregnated in zirconia nanoparticles: preparation. Characterization, thermoanalytical study, and evaluation of its catalytic activity in biodiesel production. 2018. 159p. Dissertation (Master in Science and Technology of Materials)-UNESP, School of Sciences, Bauru, 2018.

ABSTRACT

The biodiesel is a biofuel which has been used as a partial or total substitute for diesel. Its production by homogeneous catalysis promotes several problems in the synthesis and in equipments. In order to solve the problems caused by homogeneous catalysis and find viable conditions using heterogeneous catalysts, this work aimed to prepare heterogeneous catalysts using calcium and nickel selenates supported and not supported in zirconia and characterize them using the techniques TG-DTA, DSC, DSC-photovisual, DRX, FTIR, MEV / MEG-FEG / TEM and EDS. The characterization showed that the synthesis of ZrO_2 resulted in nanoparticles of an average diameter equal to (6.1 ± 1.1) nm, and most of these nanoparticles were in the tetragonal phase. The characterization of the selenates showed that CaSeO_4 is dihydrate, whereas the compounds NiSeO_4 and $\text{CaSeO}_4 \cdot \text{NiSeO}_4$ are hexa and decahydrated respectively. The synthesis of the material $(\text{CaSeO}_4 \cdot \text{NiSeO}_4) \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ resulted in a mixture of phases, as evidenced by the results obtained by TG-DTA, DSC, DSC-photovisual, XRD and MEV; However, when subjected to heating a new compound was obtained as product of its decomposition: CaNiO_3 . This result was corroborated by the TG-DTA, DRX, MEV and EDS techniques. The impregnation in ethanolic solution occurred satisfactorily, as shown by TG-DTA and EDS, and resulted in crystalline compounds such as observed by XRD. The catalysts were then applied in the production of biodiesel in laboratory scale, and the products obtained were compared with the one obtained under a homogeneous condition. The products of the transesterification reactions were characterized by TG-DTA, FTIR and GC-FID techniques. The results showed conversion values of soybean oil to biodiesel between 5.73 % and 31.60 %, considered relatively low.

Keywords: Selenates; Zirconia nanoparticles; Heterogeneous Catalysis; Biodiesel; Thermal Analysis

LISTA DE SIMBOLOS E ABREVIATURAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ANP	Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
ATR	Reflectância total atenuada
B	Biodiesel
BCaNiO₃	Produto da reação de transesterificação utilizando CaNiO ₃ como catalisador
BCaSeO₄	Produto da reação de transesterificação utilizando CaSeO ₄ como catalisador por 4 horas
BCaSeO₄/24	Produto da reação de transesterificação utilizando CaSeO ₄ como catalisador por 24 horas
BCaSeO₄·NiSeO₄	Produto da reação de transesterificação utilizando CaSeO ₄ ·NiSeO ₄ como catalisador por 4 horas
BCaSeO₄·NiSeO₄/24	Produto da reação de transesterificação utilizando CaSeO ₄ ·NiSeO ₄ como catalisador por 24 horas
BH	Produto da reação de transesterificação utilizando NaOH como catalisador
BNiO	Produto da reação de transesterificação utilizando-se NiO (resíduo térmico do NiSeO ₄) como catalisador
BNiSeO₄	Produto da reação de transesterificação utilizando NiSeO ₄ como catalisador por 4 horas
BZrO₂	Produto da reação de transesterificação utilizando ZrO ₂ como catalisador por 4 horas
BZrO₂ TA	Produto da reação de transesterificação utilizando ZrO ₂ sem calcinar como catalisador por 4 horas
BZrO₂ 420	Produto da reação de transesterificação utilizando ZrO ₂ como catalisador por 24 horas
BZrO₂ 500	Produto da reação de transesterificação utilizando ZrO ₂ calcinada a 500 °C como catalisador por 24 horas

BZrO₂ 600	Produto da reação de transesterificação utilizando ZrO ₂ calcinada a 600 °C como catalisador por 24 horas
BZrO₂/CaSeO₄	Produto da reação de transesterificação utilizando ZrO ₂ /CaSeO ₄ como catalisador por 4 horas
BZrO₂/NiSeO₄	Produto da reação de transesterificação utilizando ZrO ₂ /NiSeO ₄ como catalisador por 4 horas
BZrO₂/CaSeO₄·NiSeO₄	Produto da reação de transesterificação utilizando ZrO ₂ /CaSeO ₄ NiSeO ₄ como catalisador por 4 horas
c	Fase cristalina da zircônia: cúbica
CaNiO₃	Niquelato de cálcio
CaSeO₄	Selenato de cálcio
CaSeO₄·NiSeO₄	Selenato de cálcio e níquel
CG-FID	Cromatografia em fase gasosa
D	tamanho do cristalito
Δm	Variação de massa
ΔH	Entalpia
d_{hkl}	Distância interplanar
DRX	Difratometria de Raios-X
DSC	Calorimetria Exploratória Diferencial
DTG	Derivada da Termogravimetria
EDS	Espectroscopia por dispersão de Raios-X
FA	Fase ativa
FEG-MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura com emissão por campo
FID	Detector por Ionização de Chama
FTIR	Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier
I/I₀	Intensidade Relativa
ICSD	Inorganic Crystal Structure Database

λ	Comprimento de onda
m	Fase cristalina da zircônia: monoclinica
m→t	Transição cristalina da zircônia na fase monoclinica para a tetragonal
mA	MiliAmper
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MET	Microscopia Eletrônica de Transmissão
mg	Miligramas
MIR	Infravermelho médio
mL	Mililitros
min	Minuto
NBR	Norma Brasileira
NiO	Óxido de níquel
NiSeO₄	Selenato de níquel
OECD-FAO	Organization and Economic Co-operation and Development & Food and Agriculture Organization of the United Nations
OS	Óleo de soja
t	Fase cristalina da zircônia: tetragonal
T_p	Temperatura de pico
T(%)	Porcentagem de fase tetragonal
t→m	Transição cristalina da zircônia na fase tetragonal para a monoclinica
t→c	Transição cristalina da zircônia na fase tetragonal para a cúbica
TG-DTA	Termogravimetria-Análise Térmica Diferencial Simultânea
μL	Microlitros
ZrO₂	Dióxido de Zircônio ou zircônia

ZrO₂ TA	Zircônia sem tratamento térmico
ZrO₂ 420	Zircônia calcinada a 420 °C
ZrO₂ 500	Zircônia calcinada a 500 °C
ZrO₂ 600	Zircônia calcinada a 600 °C
ZrO₂/CaSeO₄	Selenato de cálcio impregnado na zircônia
ZrO₂/NiSeO₄	Selenato de níquel impregnado na zircônia
ZrO₂/CaSeO₄·NiSeO₄	Selenato de cálcio e níquel impregnado na zircônia
2θ	Ângulo de difração de Bragg

Lista de Figuras

Capítulo 1

Figura 1. 1. Projeção da produção e do comércio mundial de Biodiesel até 2024.....	22
Figura 1. 2. Produção de Biodiesel no Brasil entre 2006 e 2016.	23

Capítulo 2

Figura 2. 1. Reação geral de transesterificação.	29
Figura 2. 2. Esquema da produção de biodiesel utilizando-se a catálise homogênea.	30
Figura 2. 3. Esquema da produção de biodiesel utilizando-se a catálise heterogênea.	31

Capítulo 3

Figura 3. 1. Montagem do sistema utilizado nas reações de transesterificação.	38
Figura 3. 2. Curvas TG/DTG-DTA do butóxido de zircônio (IV).....	42
Figura 3. 3. Curvas TG/DTG-DTA da ZrO_2 obtida no processo de síntese.....	43
Figura 3. 4. Difratoograma da amostra ZrO_2 obtida na síntese.	44
Figura 3. 5. Espectros FTIR (a) butóxido de zircônio (IV), (b) zircônia, (c) zircônia calcinada à 200 °C e (d) zircônia calcinada a 420 °C.....	46
Figura 3. 6. Imagens obtidas por: Microscopia Eletrônica de Varredura por Emissão de Campo: (a) visão geral das partículas de ZrO_2 , (b) aproximação das partículas e (c),(d), (e) Microscopia Eletrônica de Transmissão (c),(d),(e) e (f) TEM de alta resolução.	48
Figura 3. 7. Histograma para a distribuição do tamanho das partículas obtidas na síntese.....	49
Figura 3. 8. Espectro EDS referente à amostra ZrO_2	50
Figura 3. 9. (a) Curvas TG-DTA cíclico no intervalo de 30-1300-650-1300-650-1300-650-1300 °C, (b) aumento do evento exotérmico (t→ m), e (c) aumento do evento endotérmico (m→ t) na curva DTA.	51
Figura 3. 10. (a) Imagens MET das nanopartículas de ZrO_2 obtidas na síntese, (b) FEG-MEV da ZrO_2 ao final do segundo ciclo e (c) ZrO_2 ao final do terceiro ciclo.	52
Figura 3. 11. Curvas TG/DTG-DTA (a) do óleo de soja utilizado como matéria-prima nas sínteses e (b) do biodiesel obtido em condições homogêneas.	53
Figura 3. 12. Curvas TG/DTG-DTA do produto da reação utilizando-se ZrO_2 como catalisador.....	54
Figura 3. 13. Espectros FTIR obtidos para as amostras de (a) óleo de soja e (b) biodiesel. Aumento na região entre 1800- 1000 cm^{-1} no espectro de (c) óleo de soja e (d) biodiesel.	56
Figura 3. 14. Espectro FTIR do produto da reação empregando-se ZrO_2 como catalisador.....	57
Figura 3. 15. Cromatogramas referente às amostras: (a) de óleo de soja e (b) e biodiesel obtido sob condição homogênea: palmitato de metila (1), estereato de metila (2), oleato de metila (3), linoleato de metila (4) e linolenato de metila (5).....	59
Figura 3. 16. Cromatograma do produto da reação de transesterificação utilizando-se a ZrO_2 como catalisador heterogêneo, em que os picos podem ser atribuídos aos ésteres: palmitato de metila (1), estereato de metila (2), oleato de metila (3), linoleato de metila (4) e linolenato de metila (5).	60

Capítulo 4

Figura 4. 1. Curvas TG/DTG-DTA do $CaCO_3$	74
--	----

Figura 4. 2. Curvas TG/DTG-DTA do $2\text{NiCO}_3 \cdot 3\text{Ni}(\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	75
Figura 4. 3. Curvas TG/DTG-DTA do $\text{CaSeO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	76
Figura 4. 4. Curvas TG/DTG-DTA do $\text{NiSeO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	78
Figura 4. 5. Curvas TG/DTG-DTA do $(\text{CaSeO}_4 \cdot \text{NiSeO}_4) \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	80
Figura 4. 6. Curvas TG/DTG-DTA (a) $(\text{CaSeO}_4 \cdot \text{NiSeO}_4) \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ em atmosfera de N_2 e (b) mistura física entre NiSeO_4 e $\text{CaSeO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	85
Figura 4. 7. Curva DSC do $\text{CaSeO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	87
Figura 4. 8. Imagens foto-DSC obtidas para o $\text{CaSeO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ nas temperaturas de (a) 25 °C, (b) 115 °C, (c) 150 °C, (d) 183 °C, (e) 212 °C e (f) 250 °C.....	87
Figura 4. 9. Curvas DSC do $\text{NiSeO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (a) em pó e (b) em cristal.	88
Figura 4. 10. Imagens foto-DSC obtidas para o $(\text{NiSeO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$ em pó nas temperaturas de (a) 25 °C, (b) 105 °C, (c) 115 °C, (d) 135 °C, (e) 190 °C e (f) 250 °C.	89
Figura 4. 11. Imagens foto-DSC obtidas para o $(\text{NiSeO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$ em pó nas temperaturas de (a) 25 °C, (b) 90 °C, (c) 100 °C, (d) 107 °C, (e) 133 °C, (f) 148 °C, (g) 155 °C, (h) 232 °C e (i) 350 °C.....	89
Figura 4. 12. Reações de desidratação do $\text{NiSeO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ com o aumento da temperatura.	90
Figura 4. 13. Curva DSC do $(\text{CaSeO}_4 \cdot \text{NiSeO}_4) \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	91
Figura 4. 14. Imagens foto-DSC obtidas para o $(\text{CaSeO}_4 \cdot \text{NiSeO}_4) \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ nas temperaturas de (a) 25 °C, (b) 105 °C, (c) 115 °C, (d) 135 °C (e) 190 °C e (f) 250 °C.....	92
Figura 4. 15. Difratogramas do CaSeO_4 nas temperaturas de (a) 25 °C: $\text{CaSeO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, (b) 250° C: CaSeO_4 , (c) 420 °C, (d) 750 °C: $\text{CaSeO}_4 \cdot \text{CaSeO}_3$ e (e) 860 °C: CaSeO_3	94
Figura 4. 16. Difratogramas do NiSeO_4 nas temperaturas de (a) 25 °C: $\text{NiSeO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, (b) 150° C: $\text{NiSeO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, (c) 315 °C: $\text{NiSeO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$, (d) 420 °C: NiSeO_4 , (e) 550 °C: NiSeO_3 e (f) 700 °C: NiO	95
Figura 4. 17. Difratogramas do $(\text{CaSeO}_4 \cdot \text{NiSeO}_4)$ nas temperaturas de (a) 25 °C: $(\text{CaSeO}_4 \cdot \text{NiSeO}_4) \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, (b) 420° C: $\text{CaSeO}_4 \cdot \text{NiSeO}_4$, (c) 650 °C: $\text{CaSeO}_4 \cdot \text{NiO}$, (d) 880 °C: $\text{CaSeO}_3 \cdot \text{NiO}$	97
Figura 4. 18. Espectros FTIR das amostras (a) $\text{CaSeO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, (b) CaSeO_4 (250 °C), (c) $\text{NiSeO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, (d) NiSeO_4 (250 °C), (e) $(\text{CaSeO}_4 \cdot \text{NiSeO}_4) \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, (f) $\text{CaSeO}_4 \cdot \text{NiSeO}_4$ (250 °C) e (g) H_2SeO_4	99
Figura 4. 19. Imagens obtidas no MEV dos compostos (a) $\text{CaSeO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (300x), (b) $\text{NiSeO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (300x), (c) $(\text{CaSeO}_4 \cdot \text{NiSeO}_4) \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (300x), (d) $\text{CaSeO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (1000x), (e) $\text{NiSeO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (1000x), (f) $(\text{CaSeO}_4 \cdot \text{NiSeO}_4) \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (1000x).....	100
Figura 4. 20. Imagens FEG-MEV do $(\text{CaSeO}_4 \cdot \text{NiSeO}_4) \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ obtidas em diferentes magnificações.....	101
Figura 4. 21. Imagens FEG-MEV utilizando-se (a) elétrons secundários e (b) elétrons retroespalhados.....	101
Figura 4. 22. Curvas TG/DTG-DTA dos produtos da reação de transesterificação (a) BCaSeO_4 , (b) BNiSeO_4 e (c) $\text{BCaSeO}_4 \cdot \text{NiSeO}_4$	103
Figura 4. 23. Espectros FTIR dos produtos da reação de transesterificação (a) BCaSeO_4 , (b) BNiSeO_4 e (d) $\text{BCaSeO}_4 \cdot \text{NiSeO}_4$	104
Figura 4. 24. Cromatogramas dos produtos da reação de transesterificação (a) BH , (b) BCaSeO_4 , (c) BNiSeO_4 e (d) $\text{BCaSeO}_4 \cdot \text{NiSeO}_4$, em que os picos podem ser atribuídos aos ésteres: palmitato de metila (1), estereato de metila (2), oleato de metila (3), linoleato de metila (4) e linolenato de metila (5).	105

Capítulo 5

- Figura 5. 1.** Curvas TG/DTG-DTA referente as amostras de (a) $\text{ZrO}_2/\text{CaSeO}_4$ (b) $\text{ZrO}_2/\text{NiSeO}_4$ e (c) $\text{ZrO}_2/\text{CaSeO}_4\cdot\text{NiSeO}_4$ calcinadas a 420 °C por uma hora. 117
- Figura 5. 2.** Difrátogramas obtidos para as amostras de (a) $\text{ZrO}_2/\text{CaSeO}_4$ (b) $\text{ZrO}_2/\text{NiSeO}_4$ e (c) $\text{ZrO}_2/\text{CaSeO}_4\cdot\text{NiSeO}_4$ calcinadas a 420 °C por uma hora. 119
- Figura 5. 3.** Imagens MEV dos compostos (a) $\text{ZrO}_2/\text{CaSeO}_4$ (300 x), (b) $\text{ZrO}_2/\text{CaSeO}_4$ (500 x), (c) $\text{ZrO}_2/\text{NiSeO}_4$ (300 x), (d) $\text{ZrO}_2/\text{NiSeO}_4$ (500 x), (e) $\text{ZrO}_2/\text{CaSeO}_4\cdot\text{NiSeO}_4$ (300 x) e (f) $\text{ZrO}_2/\text{CaSeO}_4\cdot\text{NiSeO}_4$ (500 x) calcinadas a 420 °C por uma hora. 121
- Figura 5. 4.** Espectros de EDS para as amostras de (a) $\text{ZrO}_2/\text{CaSeO}_4$, (b) $\text{ZrO}_2/\text{NiSeO}_4$ e (c) $\text{ZrO}_2/\text{CaSeO}_4\cdot\text{NiSeO}_4$ calcinadas a 420 °C por uma hora. 122
- Figura 5. 5.** Curvas TG/DTG-DTA dos produtos da reação de transesterificação (a) $\text{BZrO}_2/\text{CaSeO}_4$, (b) $\text{BZrO}_2/\text{NiSeO}_4$ e (c) $\text{BZrO}_2/\text{CaSeO}_4\cdot\text{NiSeO}_4$ 123
- Figura 5. 6.** Espectros dos produtos da reação de transesterificação (a) $\text{BZrO}_2/\text{CaSeO}_4$, (b) $\text{BZrO}_2/\text{NiSeO}_4$ e (c) $\text{ZrO}_2/\text{CaSeO}_4\cdot\text{NiSeO}_4$ 124
- Figura 5. 7.** Cromatogramas dos produtos da reação de transesterificação (a) $\text{BZrO}_2/\text{CaSeO}_4$, (b) $\text{BZrO}_2/\text{NiSeO}_4$ e (c) $\text{ZrO}_2/\text{CaSeO}_4\cdot\text{NiSeO}_4$, em que os picos podem ser atribuídos aos ésteres: palmitato de metila (1), estereato de metila (2), oleato de metila (3), linoleato de metila (4) e linolenato de metila (5). 125
- Figura 5. 8.** Conversão relativa de cada ácido graxo a monoéster obtidos no emprego de cada catalisador heterogêneo. 127

Capítulo 6

- Figura 6. 1.** Difrátogramas dos (a) NiO e (b) CaNiO_3 135
- Figura 6. 2.** Imagens MEV do (a) NiO e (b) CaNiO_3 136
- Figura 6. 3.** Curvas TG/DTG-DTA dos produtos da reação (a) BNiO e (b) BCaNiO_3 137
- Figura 6. 4.** Espectros FTIR dos produtos da reação de transesterificação (a) BNiO e (b) CaNiO_3 138
- Figura 6. 5.** Cromatogramas dos produtos da reação de transesterificação (a) BNiO e (b) CaNiO_3 , em que os picos podem ser atribuídos aos ésteres: palmitato de metila (1), estereato de metila (2), oleato de metila (3), linoleato de metila (4) e linolenato de metila (5). 139

Lista de Tabelas

Capítulo 2

Tabela 2. 1. Principais características da catálise heterogênea perante a homogênea. ...	31
---	----

Capítulo 3

Tabela 3. 1. Parâmetros instrumentais utilizados na CG-FID.....	41
Tabela 3. 2. Relação entre as temperaturas de pico (T_p) e o diâmetro da partícula (D_p) obtidos em cada ciclo térmico.....	51
Tabela 3. 3. Intervalos de temperatura ($\theta^\circ\text{C}$), perdas de massa (Δm) e temperatura do pico (T_p) observados em cada etapa nas curvas TG/DTG-DTA do óleo de soja e dos biodieseis obtidos sob condições homogênea e heterogênea utilizando-se o ZrO_2	55
Tabela 3. 4. Equações das curvas analíticas obtidas através das soluções-padrão dos ésteres em estudo.....	57
Tabela 3. 5. Composição do óleo utilizado como matéria-prima na reação de transesterificação.....	58
Tabela 3. 6. Variação do tamanho de cristalito (D) e porcentagem da fase tetragonal ($\%T$) na ZrO_2 em função da temperatura de calcinação.	61

Capítulo 4

Tabela 4. 1. Intervalos de temperatura ($\theta^\circ\text{C}$), perdas de massa (Δm) e temperatura do pico (T_p) observados em cada etapa nas curvas TG/DTG-DTA dos selenatos de cálcio, níquel e duplo de cálcio e níquel	84
Tabela 4. 2. Intervalos de temperatura ($\theta^\circ\text{C}$), perdas de massa (Δm) e temperatura do pico (T_p) observados em cada etapa nas curvas TG/DTG-DTA dos produtos da reação BCaSeO_4 , BNiSeO_4 e $\text{BCaSeO}_4\cdot\text{NiSeO}_4$	103

Capítulo 5

Tabela 5. 1. Intervalos de temperatura ($\theta^\circ\text{C}$), perdas de massa (Δm) e temperatura do pico (T_p) observados em cada etapa nas curvas TG/DTG-DTA da zircônia e dos selenatos impregnados em zircônia: cálcio, níquel e duplo de cálcio e níquel. ...	118
Tabela 5. 2. Intervalos de temperatura ($\theta^\circ\text{C}$), perdas de massa (Δm) e temperatura do pico (T_p) observados em cada etapa nas curvas TG/DTG-DTA dos produtos da reação BCaSeO_4 , BNiSeO_4 e $\text{BCaSeO}_4\cdot\text{NiSeO}_4$	123
Tabela 5. 3. Valores de conversões relativas e totais de ácidos graxos a monoésteres obtidos no emprego de cada catalisador durante 4 horas.	126

Capítulo 6

Tabela 6. 1. Valores de conversões relativas e totais de ácidos graxos a monoésteres obtidos no emprego de cada catalisador durante 4 horas.	126
Tabela 6. 2. Perda de massa até $312,1^\circ\text{C}$ (Δm) e grau de conversão obtido para cada sistema (GC).	138

SUMÁRIO

1. Capítulo 1: Enunciado do Problema.....	21
Objetivos.....	25
Referências	26
2. Capítulo 2:	28
Revisão da Literatura.....	28
2.1. Biodiesel e Reação de Transesterificação	29
2.2. Catálises Homogênea e Heterogênea.....	30
2.3. Catalisadores Heterogêneos	32
Referências	33
3. Capítulo 3:	34
Catalisadores Heterogêneos I: Zircônia.....	34
3.1. Introdução	35
3.2. Objetivos.....	36
3.3. Materiais e Métodos.....	37
3.3.1. Materiais.....	37
3.3.1.1. <i>Síntese do catalisador</i>	37
3.3.1.2. <i>Síntese do biodiesel</i>	37
3.3.2. Métodos.....	37
3.3.2.1. <i>Síntese do catalisador</i>	37
3.3.2.2. <i>Síntese do biodiesel</i>	37
3.3.3. Caracterização	38
3.3.3.1. <i>Termogravimetria/Termogravimetria Derivada- Análise Térmica Diferencial Simultâneas (TG/DTG-DTA)</i>	38
3.3.3.2. <i>Difratometria de Raios-X (DRX)</i>	39
3.3.3.3. <i>Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)</i>	40
3.3.3.4. <i>Microscopia Eletrônica de Varredura com Emissão de Campo (FEG-MEV) e Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)</i>	40
3.3.3.5. <i>Espectroscopia por Dispersão em Energia de Raios-X (EDS)</i>	40
3.3.3.6. <i>Cromatografia em Fase Gasosa (CG-FID)</i>	40
3.4. Resultados e discussão.....	42
3.4.1. Caracterização do catalisador e seu precursor.....	42
3.4.1.1. <i>Termogravimetria/ Termogravimetria Derivada- Análise Térmica Diferencial Simultâneas (TG/DTG-DTA)</i>	42
3.4.1.2. <i>Difratometria de Raios-X (DRX)</i>	44

3.4.1.3.	<i>Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)</i>	45
3.4.1.4.	<i>Microscopia Eletrônica de Varredura com Emissão de Campo (FEG-MEV) e Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)</i>	47
3.4.1.5.	<i>Espectroscopia por Dispersão em Energia de Raios-X (EDS)</i>	50
3.4.1.6.	<i>Efeito do tamanho das partículas na transição sólido-sólido da zircônia</i> 50	
3.4.2.	Caracterização do produto da reação de transesterificação.....	52
3.4.2.1.	<i>Termogravimetria/Termogravimetria Derivada- Análise Térmica Diferencial Simultâneas (TG/DTG-DTA)</i>	52
3.4.2.2.	<i>Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)</i>	55
3.4.2.3.	<i>Cromatografia em Fase Gasosa (CG-FID)</i>	57
3.4.3.	Efeito da temperatura de calcinação do catalisador e do tempo reacional na produção de biodiesel	60
4.4.	Conclusão	63
	Referências	64
4.	Capítulo 4: Catalisadores Heterogêneos II: Selenatos.....	68
4.1.	Introdução	69
4.2.	Objetivos.....	70
4.3.	Materiais e Métodos.....	71
4.3.1.	Materiais.....	71
4.3.1.1.	<i>Síntese dos catalisadores</i>	71
4.3.1.2.	<i>Síntese do biodiesel</i>	71
4.3.2.	Métodos.....	71
4.3.2.1.	<i>Síntese dos catalisadores</i>	71
4.3.2.2.	<i>Síntese do biodiesel</i>	72
4.3.3.	Caracterização	72
4.3.3.1.	<i>Termogravimetria/Termogravimetria Derivada- Análise Térmica Diferencial Simultâneas (TG/DTG-DTA)</i>	72
4.3.3.2.	<i>Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)</i>	72
4.3.3.3.	<i>Difratometria de Raios-X (DRX)</i>	72
4.3.3.4.	<i>Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)</i>	73
4.3.3.5.	<i>Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)</i>	73
4.3.3.6.	<i>Espectroscopia por Dispersão em Energia de Raios-X (EDS)</i>	73
4.3.3.7.	<i>Cromatografia em Fase Gasosa (CG-FID)</i>	73
4.4.	Resultados e discussão	74
4.4.1.	Caracterização dos catalisadores e seus precursores.....	74
4.4.1.1.	<i>Termogravimetria/ Termogravimetria Derivada- Análise Térmica</i>	

<i>Diferencial Simultâneas (TG/DTG-DTA)</i>	74
4.4.1.2. <i>Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)</i>	86
4.4.1.3. <i>Difratometria de Raios-X (DRX)</i>	93
4.4.1.4. <i>Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)</i>	98
4.4.1.5. <i>Microscopia Eletrônica de Varredura com Emissão de Campo (FEG-MEV) e Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)</i>	100
4.4.1.6. <i>Espectroscopia por Dispersão em Energia de Raios-X (EDS)</i>	101
4.4.2. <i>Caracterização do produto da reação de transesterificação</i>	102
4.4.2.1. <i>Termogravimetria/Termogravimetria Derivada- Análise Térmica Diferencial Simultâneas (TG/DTG-DTA)</i>	102
4.4.2.2. <i>Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)</i>	104
4.4.2.3. <i>Cromatografia em Fase Gasosa (CG-FID)</i>	104
4.3.3. <i>Efeito do tempo reacional na produção de biodiesel</i>	106
4.4. <i>Conclusão</i>	107
<i>Referências</i>	109
5. <i>Capítulo 5</i>	112
<i>Catalisadores Heterogêneos III:</i>	112
<i>Sistemas impregnados</i>	112
5.1. <i>Introdução</i>	113
5.2. <i>Objetivos</i>	114
5.3. <i>Materiais e Métodos</i>	115
5.3.1. <i>Materiais</i>	115
5.3.1.1. <i>Síntese dos catalisadores</i>	115
5.3.1.2. <i>Síntese do biodiesel</i>	115
5.3.2. <i>Métodos</i>	115
5.3.2.1. <i>Síntese dos catalisadores</i>	115
5.3.2.2. <i>Síntese do biodiesel</i>	115
5.3.3. <i>Caracterização</i>	115
5.4. <i>Resultados e discussão</i>	116
5.4.1. <i>Caracterização dos catalisadores</i>	116
5.4.1.1. <i>Termogravimetria/ Termogravimetria Derivada- Análise Térmica Diferencial Simultâneas (TG/DTG-DTA)</i>	116
5.4.1.2. <i>Difratometria de Raios-X (DRX)</i>	119
5.4.1.3. <i>Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)</i>	120
5.4.1.4. <i>Espectroscopia por Dispersão em Energia de Raios-X (EDS)</i>	121
5.4.2. <i>Caracterização do produto da reação de transesterificação</i>	122

5.4.2.1. Termogravimetria/Termogravimetria Derivada- Análise Térmica Diferencial Simultâneas (TG/DTG-DTA)	122
5.4.2.2. Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	124
5.4.2.3. Cromatografia em Fase Gasosa (CG-FID)	124
5.5. Conclusão	128
Referências	129
6. Capítulo 6	130
Catalisadores Heterogêneos III:	130
Resíduos térmicos dos selenatos	130
6.1. Introdução	131
6.2. Objetivos	132
6.3. Materiais e Métodos	133
6.3.1. Materiais	133
6.3.1.1. Síntese dos catalisadores	133
6.3.1.2. Síntese do biodiesel	133
6.3.2. Métodos	133
6.3.2.1. Síntese dos catalisadores	133
6.3.2.2. Síntese do biodiesel	133
6.3.3. Caracterização	134
6.3.3.1. Termogravimetria/Termogravimetria Derivada- Análise Térmica Diferencial Simultâneas (TG/DTG-DTA)	134
6.3.3.2. Difractometria de Raios-X (DRX)	134
6.3.3.3. Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	134
6.3.3.4. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	134
6.3.3.5. Espectroscopia por Dispersão em Energia de Raios-X (EDS)	134
6.3.3.6. Cromatografia em fase Gasosa (CG-FID)	134
6.4. Resultados e discussão	135
6.4.1. Caracterização do catalisador	135
6.4.1.1. Difractometria de Raios-X (DRX)	135
6.4.1.2. Microscopia Eletrônica de Varredura com Emissão de Campo (FEG-MEV) e Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)	136
6.4.2. Caracterização do produto da reação de transesterificação	136
6.4.2.1. Termogravimetria/Termogravimetria Derivada- Análise Térmica Diferencial Simultâneas (TG/DTG-DTA)	136
6.4.2.2. Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	138
6.4.2.3. Cromatografia em Fase Gasosa (CG-FID)	139

6.5. Conclusão.....	140
Referências	141
APÊNDICE A- Figuras e Tabelas suplementares.....	143
APÊNDICE B- Trabalho- <i>Utilização da Termogravimetria como alternativa à Cromatografia Gasosa na determinação do grau de conversão para biodiesel.....</i>	154
Os autores gostariam de agradecer a CAPES (proc. 024/2012 Pro-equipamentos), FAPESP (processos: 2012/21450-1 e 2013/09022-7) pelo suporte financeiro e a POSMAT/ UNESP.....	158
Referências	158

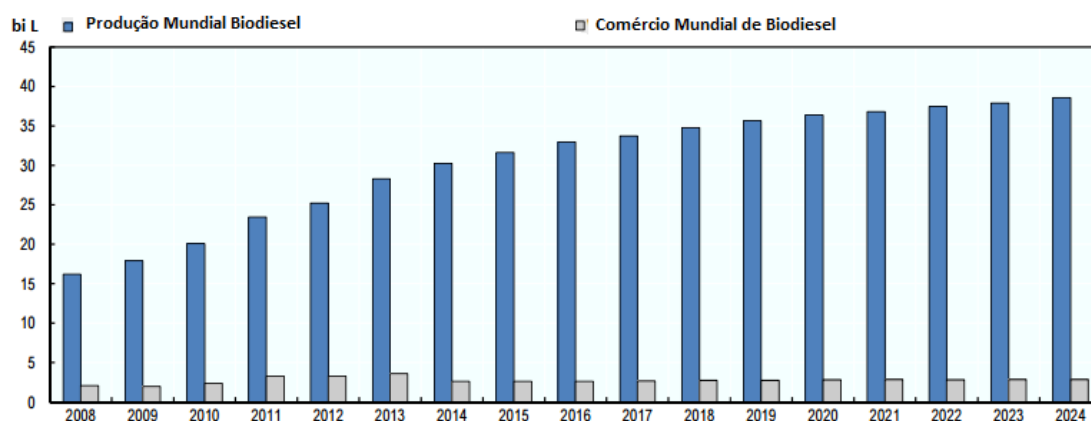
Capítulo 1:

Enunciado do Problema

O biodiesel surgiu como uma fonte alternativa ao diesel, este por sua vez, assim como os demais combustíveis fósseis, é considerado um recurso finito.^{1,2} Tais fatores contribuíram para que no Brasil, atualmente, ocorra a adição de 8% (v/v) de biodiesel ao diesel comercial (com previsão de 10% ainda em 2018), como estabelecido na Lei nº 13.263 que passou a vigorar a partir de 23 de março de 2016.³ Além do que, estudos apontam que esta adição ou substituição, na maioria dos casos, não altera a durabilidade, confiabilidade e a conversão real de energia em potência de um motor.^{1,4}

A crescente demanda por biodiesel proporcionou um aumento em sua produção mundial,^{5,6} consequentemente a produção global deve aumentar aproximadamente 24% até 2024 em relação ao ano de 2014. Uma projeção deste aumento da produção, realizada pela parceria entre a *Organization and Economic Co-operation and Development Food and Agriculture Organization of the United Nations* (OECD-FAO) no último ano, pode ser visualizada na Figura 1.1:⁷

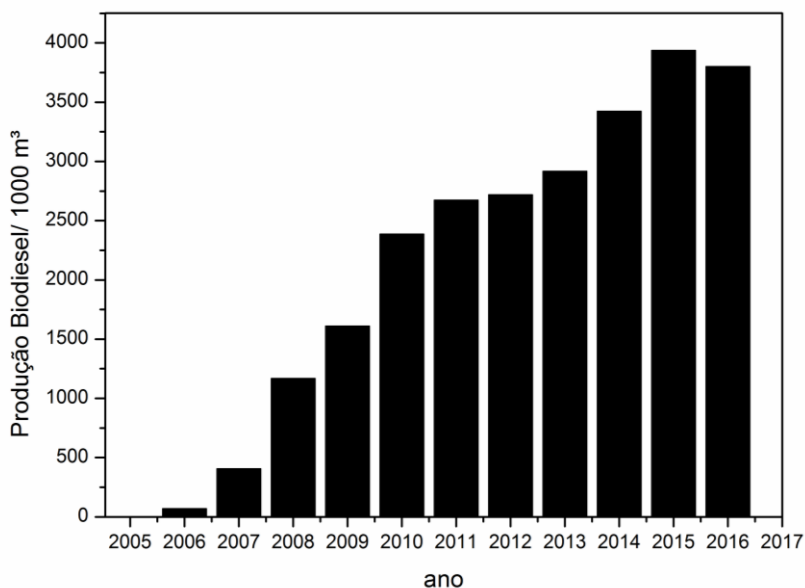
Figura 1. 1. Projeção da produção e do comércio mundial de Biodiesel até 2024.



Fonte: Adaptado de OECD/FAO (2015).⁷

No Brasil o comportamento da produção de biodiesel não é diferente. De acordo com o Boletim divulgado em nov./ 2017 pela ANP (Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e B combustíveis),⁸ a produção deste aumentou em aproximadamente 30% entre 2013 e 2016, como observado na Figura 1.2. Ainda de acordo com este boletim, até a data do mesmo, o Brasil produziu aproximadamente 3500 mil m³ de biodiesel no ano de 2017. O aumento na produção e consumo levam a uma constante busca por melhores condições aplicadas ao processo que otimizem a produção do biodiesel.

Figura 1. 2. Produção de Biodiesel no Brasil entre 2006 e 2016.



Fonte: adaptada de ANP (2017)⁸

O biodiesel é um dos produtos, juntamente com o glicerol, da reação de transesterificação; tal reação ocorre entre triglicerídeos e um monoálcool de cadeia curta, na presença de um catalisador.¹ A escolha deste catalisador, interfere diretamente na qualidade do produto final, devido ao subproduto formado e também nas demais etapas subsequentes da reação de transesterificação na produção de biodiesel.^{1,9}

Atualmente a maioria das plantas industriais utilizam a catálise básica homogênea na reação de transesterificação para a obtenção do biodiesel.^{10,11} Este tipo de catálise apresenta conversões maiores quando realizada e comparada sob mesmas condições que a catálise homogênea ácida.¹¹ No entanto, o processo homogêneo proporciona difícil separação das fases na recuperação do catalisador, além dos seguintes problemas provocados pelo seu caráter básico ou ácido: formação de emulsão/sabão e ataque corrosivo aos equipamentos industriais, respectivamente.^{10,12} Como tentativa de solucionar estes problemas, busca-se desenvolver catalisadores heterogêneos altamente eficientes.¹² Na literatura encontra-se diversos estudos que demonstram a crescente busca por catalisadores heterogêneos aplicados à reação de transesterificação utilizando-se a combinação ou aplicação de inúmeros materiais, que apresentam, em sua composição metais alcalinos terrosos, metais de transição, lantanídeos e diversos tipos de óxidos.¹³⁻²²

O aumento do interesse por pesquisas nessa área se deve ao fato de que a obtenção de um catalisador heterogêneo aplicado na produção do biodiesel poderia proporcionar

as seguintes melhorias no processo industrial:

- ✓ Maior facilidade na recuperação do catalisador;
- ✓ Eliminação de uma das etapas de produção (lavagem). Logo, a diminuição do consumo de água utilizada no processo e consequente diminuição na geração de efluentes líquidos;
- ✓ Possibilidade de reutilização dos catalisadores recuperados em novas sínteses de biodiesel.

A combinação de todos estes fatores poderia proporcionar não só a obtenção de um produto final com maior pureza, mas também uma possível redução do custo associado à produção do biodiesel.

Objetivos

O presente trabalho teve como objetivo principal preparar um catalisador heterogêneo de selenato de Cálcio e Níquel, $(\text{CaSeO}_4 \cdot \text{NiSeO}_4)$, não suportado e suportado em nanopartículas de zircônia (ZrO_2), bem como testar os selenatos de Cálcio (CaSeO_4) e de Níquel (NiSeO_4) na formas individuais e também suportados, e caracterizá-los utilizando-se as técnicas termoanalíticas Termogravimetria-Análise Térmica Diferencial Simultânea (TG-DTA) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), Difractometria de Raios-X (DRX), Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia por Dispersão em Energia de Raios-X (EDS).

A partir dos compostos caracterizados foi verificada a atividade catalítica dos mesmos, comparando-se com sínteses previamente descritas na literatura, quando houve. Os produtos obtidos na reação de transesterificação foram caracterizados pelas técnicas termoanalíticas Termogravimetria-Análise Térmica Diferencial Simultânea (TG-DTA), Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho (FTIR) e Cromatografia em fase Gasosa (CG-FID).

Referências

1. KNOTHE, G. *et. al. Manual do Biodiesel*. Tradução de Luiz Pereira Ramos. São Paulo: Edgard Blücher, 2006;
2. BAIRD, C.; CANN, M. *Environmental chemistry*. 4 ed. New York: W. F. Freeman and Company, 2008;
3. BRASIL. Constituição (2016). Lei nº 13.263, de 23 de março de 2016. *Lei nº 13.263, de 23 de Março de 2016*;
4. DABDOUB, M.J.; BRONZEL, J.L.; RAMPIN, M.A. Biodiesel: visão crítica do status atual e perspectivas na academia e na indústria. *Química Nova*, v. 32, p. 776-792, 2009;
5. CREMONEZ, P.A. Biodiesel production in Brazil: current scenario and perspectives. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. v. 42, p. 415-428, 2015;
6. LAMERS, P. (Alemanha). *International biodiesel markets: Developments in production and trade*. Berlin: German Union For The Promotion of Oils and Protein Plants (ufop), 2011. 26 p.
7. OECD/FAO (2015), “*Biofuels*”, in OECD-FAO Agricultural Outlook 2015, OECD Publishing, Paris;
8. BRASIL. Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biodiesel. *Dados estatísticos*: Novembro de 2017. ANP, 2017. Disponível em: <
<http://www.anp.gov.br/WWANP/dados-estatisticos> > Acesso: 16 dez. 2017;
9. LEE, A. F. *et. al.* Heterogeneous catalysis for sustainable biodiesel production via esterification and transesterification. *Chemical Society Reviews*. v. 43, p. 7887-7916, 2014;
10. BART, J. C. J.; PALMERI, N.; CAVALLARO, S. *Biodiesel Science and Technology: from soil to oil*. Boca Raton: CRC Press LLC, 2010;
11. PANDEY, A.. *Handbook of plant-based biofuels*. Nova York: CRC Press, 2009;
12. ALMERINDO, G.I. *et. al.* Magnesium oxide prepared via metal-chitosan complexation method: application as catalyst transesterification of soybean oil and catalyst deactivation studies. *Journal of Power Sources*. v.196, p. 8057-8063, 2011;
13. KWONG, T.; YUNG, K. Heterogeneous alkaline earth metal-transition metal bimetallic catalyst for synthesis from low grade unrefined feedstock. *Royal Society of Chemistry*. v.5, p. 83748-83756, 2015;
14. LAU, P., KWONG, T., YUNG, K. Effective heterogeneous transition metal glycerolates catalysts for one-step biodiesel production from low grade non-refined *Jatropha* oil and crude aqueous bioethanol. *Scientific Reports*, v. 6, p- 23822-23832;
15. DEHKORDI, A. M.; GHASEMI, M. Transesterification of waste cooking oil to

biodiesel using Ca and Zr heterogeneous base catalysts. *Fuel Processing Technology*. v. 97, p. 45-51, 2012;

16. MUTREJA, V.; SINGH, S.; ALI, A. Potassium impregnated nanocrystalline mixed oxides of La and Mg as heterogeneous catalysts for transesterification. *Renewable Energy*. v. 62, p. 226-233, 2014;

17. ZHOU, Q. *et. al.* Nano La_2O_3 as a heterogeneous catalyst for biodiesel synthesis by transesterification of *Jatropha curcas* L. oil. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. v. 31, p. 385-392, 2015;

18. YAN, S.; SALLEY, S. O.; NG, S. Simultaneous transesterification and esterification of unrefined or waste oils over $\text{ZnO}-\text{La}_2\text{O}_3$ catalysts. *Applied Catalysis A: General*. v. 353, p. 203-212, 2009;

19. SUN, H. *et. al.* Transesterification of sunflower oil to biodiesel on ZrO_2 supported La_2O_3 catalyst. *Bioresource Technology*, v.101, p. 953-958, 2010;

20. KIM, M. *et. al.* A new generation of zirconia supported metal oxide catalysts for converting low grade renewable feedstocks to biodiesel. *Bioresource Technology*. v. 118, p. 37-42, 2012;

21. da SILVA, R.B.; *et. al.* Catalysts of Cu (II) and Co(II) ions adsorbed in chitosan used in transesterification of soy bean and babassu oils- A new route for biodiesel synthesis. *Bioresource Technology*. v. 99, p. 6793-6798, 2008;

22. FOROUGH, M.; *et. al.* Application of CaO-based/Au nanoparticles as heterogeneous nanocatalysts in biodiesel production. *Fuel*, v. 164, p. 119-127, 2016.

Capítulo 2:

Revisão da Literatura

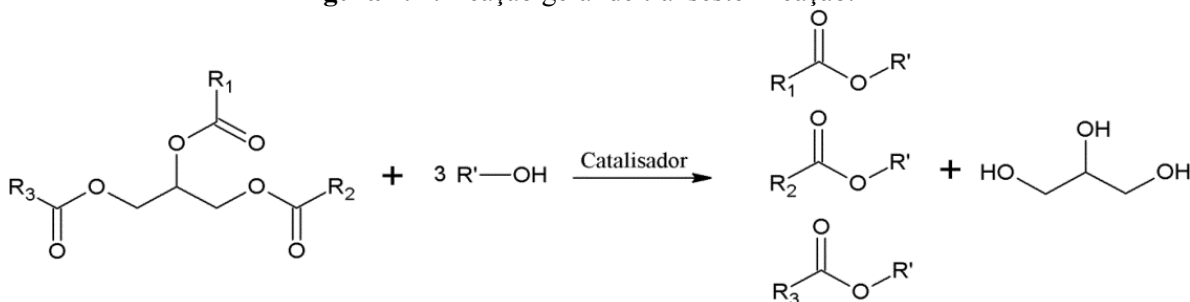
2.1. Biodiesel e Reação de Transesterificação

Diversas definições são atribuídas ao biodiesel, uma delas encontra-se na Lei nº 11.097,¹ que classifica o biodiesel como "um combustível para uso em motores a combustão interna com ignição por compressão, renovável e biodegradável, derivado de óleos vegetais ou de gorduras animais que possa substituir parcial ou totalmente o óleo diesel de origem fóssil". Outras definições encontradas na literatura são: o biodiesel é um conjunto de ésteres alquílicos de óleos e gorduras provenientes unicamente de reações de transesterificações¹ e ainda, complementar as anteriores: estes ésteres alquílicos de ácidos graxos precisam atender alguns parâmetros de qualidade para serem considerados biodiesel.^{2,3}

Dentre os parâmetros de qualidade que devem ser analisados para a comercialização do biodiesel estão: teor de água, índice de acidez, estabilidade de oxidação, ponto de fulgor, teor de éster, viscosidade, glicerol livre, teor de etanol e metanol,¹ o que demonstra a complexidade dos processos que envolvem o biodiesel, desde sua transformação até a sua comercialização.^{3,4} O processo de obtenção de biodiesel é composto por diversas etapas e requer vários cuidados para que a reação de transesterificação tenha um rendimento máximo e o produto final atenda aos parâmetros analíticos e físicos para ser considerado biodiesel.^{2,3,5}

A reação de transesterificação consiste na reação decorrente entre triglicerídeos de óleos ou gorduras, com álcoois, normalmente de cadeia curta, em biodiesel e glicerol.⁵⁻⁸ É uma reação orgânica, que pode ser chamada de alcoólise e ocorre na presença de um catalisador, que pode ser de caráter ácido ou básico e pode ser classificado de acordo com sua miscibilidade na reação: homogêneo ou heterogêneo.⁸ A Figura 2.1 mostra de maneira geral a reação de transesterificação:

Figura 2. 1. Reação geral de transesterificação.



Fonte: da autora.

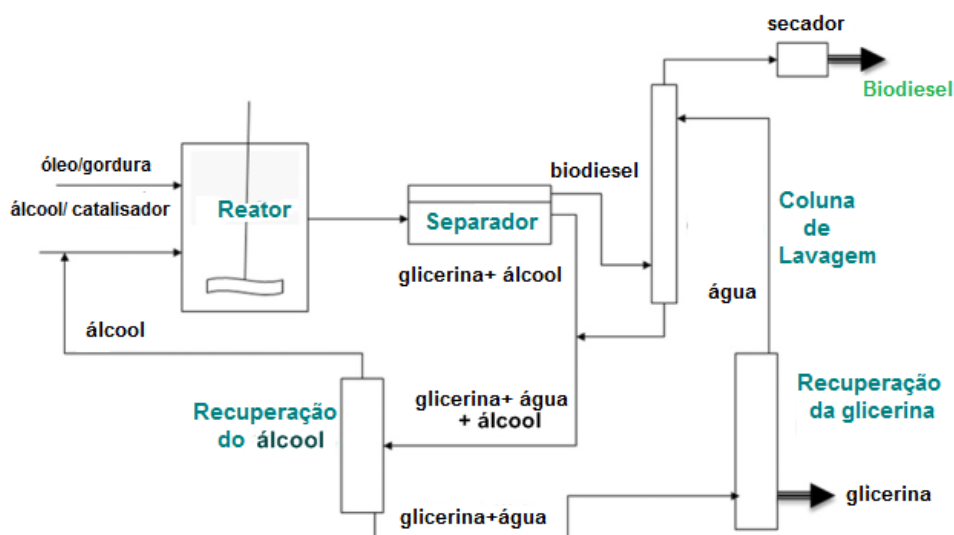
Os fatores relevantes em uma reação de transesterificação e que devem ser controlados são: o tipo de catalisador e do álcool, razão molar entre o óleo e o álcool, temperatura, tempo reacional e velocidade de agitação do sistema.⁵

2.2. Catálises Homogênea e Heterogênea

Um dos maiores desafios de pesquisadores na atualidade, ao se tratar do processo de produção de biodiesel, consiste na busca do catalisador ideal. A catálise compreende a ocorrência, estudo e o uso dos catalisadores bem como de processo catalíticos e pode ser classificada como homogênea ou heterogênea.^{3,9,10} Os catalisadores ainda podem ser subdivididos em ácidos, bases ou ácidos-bases bifuncionais.¹⁰

Um catalisador é uma substância que atua na alteração da velocidade de uma reação, não deslocando o equilíbrio da mesma, nem alterando suas propriedades termodinâmicas, logo sua utilização não favorece uma reação não espontânea.¹¹⁻¹³ Quando a reação química ocorre na presença de um catalisador, e este se encontra na mesma fase que os reagentes, ela é chamada de homogênea.^{12,13}

Figura 2. 2. Esquema da produção de biodiesel utilizando-se a catálise homogênea.



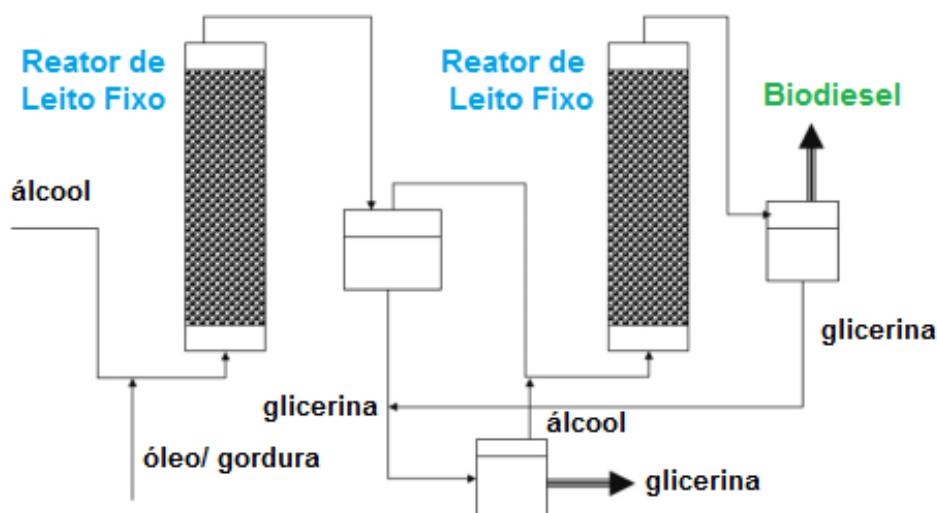
Fonte: Adaptado de Abbaszaadeh, A. *et. al* (2015).⁴

Os ácidos sulfúrico, clorídrico e sulfônico são amplamente utilizados na produção de biodiesel via condição homogênea ácida; enquanto que na catálise básica empregam-se preferencialmente o metóxido de sódio e também os hidróxidos alcalinos: de sódio e de potássio, devido à facilidade de aquisição e aos seus baixos custos.¹⁰ As

vantagens da catálise homogênea básica em relação a ácida é que sob mesmas condições ela apresenta maiores conversões e menor risco de corrosão aos equipamentos.^{5,14} Um esquema geral da reação de produção do biodiesel, sob condições homogêneas, é mostrado na Figura 2.2.⁴

Já na catálise heterogênea o catalisador apresenta-se em fase distinta na reação,^{11,12} e é uma opção à catálise homogênea perante alguns fatos, mas especialmente devido a maior facilidade de recuperação e em proporcionar uma maior vida útil ao catalisador sem que o mesmo perca sua atividade.^{2,4,15} Além disso, a utilização de um sistema heterogêneo pode eliminar as etapas de lavagem do biodiesel e recuperação do catalisador, como pode ser observado na Figura 2.3.

Figura 2. 3. Esquema da produção de biodiesel utilizando-se a catálise heterogênea.



Fonte: Adaptado de Abbaszaadeh, A. *et. al* (2015).⁴

Na Tabela 2.1 estão dispostas algumas características favoráveis, bem como desvantagens da catálise heterogênea perante a homogênea sob as mesmas condições.

Tabela 2. 1. Principais características da catálise heterogênea perante a homogênea.

Vantagens	Desvantagens
Fácil separação do catalisador	Dificuldade em preparar o catalisador
Sem perda de catalisador	Custo maior
Produto com maior pureza	Taxa de reação menor
Baixa corrosão	Necessário altas temperaturas e pressão

Fonte: Adaptado de Bart; Palmeri; Cavallaro (2010).¹⁵

2.3. Catalisadores Heterogêneos

Uma reação catalítica heterogênea ocorrerá na interface entre as distintas fases. Portanto a área superficial do catalisador é uma característica importante, visto que *a priori* a velocidade da reação é proporcional a esta característica.¹¹⁻¹³

A utilização deste catalisador na produção de biodiesel pode proporcionar uma pureza maior ao glicerol, sub produto da reação de transesterificação, e também facilita a separação e a reutilização do catalisador.^{4,16} De acordo com a literatura a aplicação de catalisadores heterogêneos de caráter ácido está em desenvolvimento, visto que o impacto sofrido por estes em relação à contaminantes na matéria-prima é menor do que o sofrido por catalisadores básicos.¹⁶

Diversas classes de catalisadores heterogêneos apresentam potencial para serem aplicados à produção de biodiesel, dentre elas encontram-se as zeólitas, compostos de coordenação, líquidos iônicos, óxidos estruturados, óxidos e sais inorgânicos.^{8,17} A composição e a aplicação destes catalisadores vem sendo amplamente estudadas, como a utilização de diferentes metais em diferentes suportes, quando há necessidade deste.

Nos próximos quatro capítulos serão demonstrados os catalisadores utilizados neste trabalho; alguns já foram previamente reportados na literatura como catalisadores na produção de biodiesel (óxido de zircônio e óxido de níquel), mas em condições diferentes de obtenção dos catalisadores e de sínteses do biodiesel. A literatura não reporta nenhuma informação sobre a aplicação na produção de biodiesel dos demais catalisadores.

Referências

1. BRASIL. Constituição (2005). Lei nº 11097, de 13 de janeiro de 2005. *Lei Nº 11.097, de 13.1.2005 Dou 14.1.2005*.
2. DABDOUB, M.J.; BRONZEL, J.L.; RAMPIN, M.A. Biodiesel: visão crítica do status atual e perspectivas na academia e na indústria. *Química Nova*, v. 32, n 3, p. 776-792, 2009.
3. ANP. Constituição (2008). Lei nº 7, de 2008. *Resolução ANP nº 7, de 19.3.2008 - Dou 20.3.2008*.
4. ABBASZADEH, A.; *et. al.* Current biodiesel production technologies: A comparative review. *Energy Conversion and Management*, v. 63, p. 138-148, 2012.
5. KNOTHE, G. *et. al.* *Manual do Biodiesel*. Tradução de Luiz Pereira Ramos. São Paulo: Edgard Blücher, 2006.
6. LÔBO, I. P; FERREIRA, S. L. C. Biodiesel: parâmetros de qualidade e métodos analíticos. *Química Nova*, v. 32, n 6, p. 1596-1608, 2009.
7. CLAYDEN, J.; *et. al.* *Organic Chemistry*. 1sted. New York: Oxford University Press Inc, 2001.
8. CORDEIRO, C. S. *et. al.* Catalisadores Heterogêneos para a Produção de Monoésteres Graxos (Biodiesel). *Química Nova*, v. 34, n. 3, p.477-486, 2011.
9. LAU, P., KWONG, T., YUNG, K. Effective heterogeneous transition metal glycerolates catalysts for one-step biodiesel production from low grade non-refined *Jatropha* oil and crude aqueous bioethanol. *Scientific Reports*. v. 6, p- 23822- 23832.
10. AVHAD, M.R.; MARCHETTI, J.M. A review on recent advancement in catalytic materials for biodiesel production. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 50, p. 696- 718, 2015.
11. CARDOSO, D. *Introdução à catálise heterogênea*. UFSCar, São Carlos: Editora USP, 1987.
12. FOGLER, H. S. *Elementos de engenharia das reações químicas*. 4. ed. Rio de Janeiro, Rio de Janeiro: LTC, 2012.
13. LEVENSPIEL, O. *Engenharia das reações químicas*. 3^o ed. São Paulo: Ed. Edgar Blucher, 2000.
14. PANDEY, A. *Handbook of plant-based biofuels*. Nova York: CRC Press, 2009.
15. BART, J. C. J.; PALMERI, N.; CAVALLARO, S. *Biodiesel Science and Technology: from soil to oil*. Boca Raton: CRC Press LLC, 2010.
16. LEE, A. F. *et. al.* Heterogeneous catalysis for sustainable biodiesel production via esterification and transesterification. *Chemical Society Reviews*. v. 43, p. 7887-7916, 2014.
17. SUN, H. *et. al.* Transesterification of sunflower oil to biodiesel on ZrO₂ supported La₂O₃ catalyst. *Bioresource Technology*. v.101, p. 953-958, 2010.

Capítulo 3:

Catalisadores Heterogêneos I: Zircônia

3.1. Introdução

A zircônia (ZrO_2), ou dióxido de zircônio, é um material cerâmico, refratário e considerado um importante material funcional.^{1,2} Este óxido pode ser encontrado em três fases cristalinas: monoclinica, tetragonal e cúbica, sendo que os principais fatores que determinam a formação das mesmas são temperatura e pressão.³⁻⁵ Sob pressão ambiente a zircônia é encontrada, na maioria dos casos, na fase monoclinica (*m*), a qual é termicamente estável até 1170 °C, quando ocorre a transição para a fase tetragonal (*m*→*t*). Próximo a 2370 °C ocorre à transição para a fase cúbica (*t*→*c*), e em aproximadamente 2680 °C ocorre a fusão do material.⁴

A utilização deste material depende da fase cristalina em que o mesmo se encontra: na fase cúbica a zircônia é utilizada na determinação de parâmetros termodinâmicos; a forma tetragonal pode ser aplicada como ferramenta de corte. Já a monoclinica vem sendo utilizada na adsorção de CO.^{4,5} Diversas aplicações deste material, dentre elas a catálise em geral, são provenientes da sua alta área superficial, quando comparada com outros materiais cerâmicos.¹ No entanto a fase tetragonal apresenta número de coordenação igual à 8, enquanto que na fase monoclinica este número é reduzido para 4.⁴ Esta é uma propriedade de alto interesse na catálise, seja para ser utilizada como suporte ou como fase ativa (FA).

Em reações de transesterificação a zircônia tem sido empregada como catalisador em sua forma sulfatada⁶⁻⁹ ou pura como suporte catalítico.¹⁰⁻¹³

3.2. Objetivos

O presente capítulo tem como objetivo preparar o óxido de zircônia e caracterizá-lo utilizando-se as técnicas Termogravimetria-Análise Térmica Diferencial Simultâneas (TG-DTA); Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), Difratometria de Raios-X (DRX), Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), Microscopias Eletrônicas de Varredura com Emissão de Campo (FEG- MEV) e de Transmissão (TEM) e Espectroscopia por Dispersão em Energia de Raios-X (EDS). Após a caracterização o material foi aplicado como catalisador heterogêneo na produção do biodiesel, os produtos obtidos na reação de transesterificação foram caracterizados pelas técnicas termoanalíticas Termogravimetria-Análise Térmica Diferencial Simultâneas (TG-DTA), Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) e Cromatografia em Fase Gasosa (CG-FID) e então comparados com o produto da reação obtido em condições homogênea básica.

Objetivo Secundário

Verificar os efeitos da temperatura de calcinação do catalisador e do tempo reacional durante o processo de conversão do óleo de soja (OS) a biodiesel (B).

3.3. Materiais e Métodos

3.3.1. Materiais

3.3.1.1. Síntese do catalisador

O precursor butóxido de zircônio (IV) $[\text{Zr}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_4]$ (80 % m/m em 1-butanol) foi obtido da Sigma Aldrich, enquanto que o peróxido de hidrogênio (H_2O_2), foi proveniente da Merck (pureza superior a 99,9%).

3.3.1.2. Síntese do biodiesel

O óleo utilizado nas sínteses foi o óleo de soja Liza®, enquanto que o álcool foi o metanol (CH_3OH) proveniente da Merck (99,9 %). Para a caracterização do biodiesel utilizou-se o solvente n-heptano 99,9 % (Vetec) e os padrões internos palmitato de metila, estereato de metila, oleato de metila, linoleato de metila e linolenato de metila todos com pureza superior a 99,99 % (Sigma Aldrich).

3.3.2. Métodos

3.3.2.1. Síntese do catalisador

As nanopartículas de ZrO_2 foram preparadas baseando-se na metodologia proposta por Padovini e colaboradores:¹⁴ utilizou-se o processo oxidativo avançado em que 10 mL de butóxido de zircônio (IV), seguido da adição de 30 mL de água destilada e 10 mL de peróxido de hidrogênio, foram submetidos a agitação em um béquer por 24 horas a temperatura ambiente; posteriormente a solução foi submetida a um tratamento hidrotermal (200 °C por 2 horas) em um reator. O material resultante foi então seco na estufa a 80 °C por 12 horas.

3.3.2.2. Síntese do biodiesel

As amostras de biodiesel foram preparadas sob sistema de refluxo (Figura 3.1) aplicando-se condições baseadas em um trabalho previamente realizado,¹⁵ alterando-se apenas as variáveis tempo (4 horas) e proporção do catalisador (5 % m/m) nas reações heterogêneas. Exceto o tempo reacional e a proporção do catalisador (1 hora e 1 5 % m/m) adotados na catálise homogênea, as demais condições foram mantidas em ambos

os tipos de reações: temperatura igual a 60°C, razão molar óleo: álcool de 1:6. O óleo utilizado foi o de soja, e o álcool o metanol. A temperatura adotada e a ausência de pressão foram escolhidas a fim de simular as condições experimentais utilizadas nas indústrias de produção de biodiesel.

Figura 3. 1. Montagem do sistema utilizado nas reações de transesterificação.



Fonte: da autora.

Sob condição homogênea empregou-se como catalisador o hidróxido de sódio (NaOH), e na heterogênea foram testados os sistemas citados anteriormente. Para retirada do catalisador heterogêneo, o produto da reação e os reagentes sem reagir foram centrifugados por 5 min a 3500 rpm. Posteriormente o biodiesel foi purificado, quando necessário (condição homogênea), através da lavagem com água destilada e posteriormente com ácido clorídrico (HCl) diluído (0,1 mol L⁻¹). A secagem foi realizada em um sistema rota evaporador sob a temperatura de 80 °C. Ao término desta etapa o produto foi armazenado em frasco âmbar.

3.3.3. Caracterização

3.3.3.1. Termogravimetria/Termogravimetria Derivada- Análise Térmica Diferencial Simultâneas (TG/DTG-DTA)

Esta técnica foi utilizada para caracterizar o catalisador (ZrO₂) e seu precursor butóxido de zircônio (IV), bem como o óleo de soja vegetal e os produtos da reação de transesterificação.

As curvas TG-DTA foram obtidas no equipamento Netzsch modelo STA 449 F3, utilizando cadinhos de 70 μL de α -alumina abertos e massa de amostra de aproximadamente 10 mg para o catalisador e 27 mg para o óleo de soja e biodiesel, sob atmosfera de ar seco com uma vazão de 50,0 mL min^{-1} . A razão de aquecimento utilizada foi de 10 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$ e o intervalo de temperatura variaram de acordo com a amostra. A derivada primeira da curva TG (DTG) foi utilizada como auxílio na determinação dos intervalos de perdas de massa observados nas curvas TG.

3.3.3.2. Difratometria de Raios-X (DRX)

Os difratogramas de Raios-X foram obtidos pelo método do pó, as medidas foram realizadas no Difratometro Rigaku, modelo MiniFlex 600, utilizando-se tubo de cobre, submetido a 40 kV e corrente de 15 mA, $\text{Cu } \kappa\alpha$, $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$, no intervalo compreendido entre $10^{\circ} \leq 2\theta \leq 80^{\circ}$. O passo utilizado foi de $10^{\circ} \text{ min}^{-1}$.

A distância interplanar (d_{hkl}) e o tamanho do cristalito (D) foram calculados pelas Equações (3.1) e (3.2), as quais se referem a Lei de Bragg e à Equação de Scherrer, respectivamente:^{16,17}

$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta \quad \text{Equação (3.1)}$$

$$D = \frac{k\lambda}{\beta\cos\theta} \quad \text{Equação (3.2)}$$

Em que k é uma constante ($k = 0,9$), λ é o comprimento de onda utilizado na difração de Raios-X, β é a largura a meia altura do pico, θ é o ângulo de Bragg referente ao pico analisado, n é a ordem de reflexão ($n=1$) e d_{hkl} é a distância interplanar.^{16,17}

A quantificação da fase tetragonal para a zircônia (T%) foi realizada utilizando-se a Equação (3.3):^{18,19}

$$T(\%) = \left[\frac{I_{T(101)}}{I_{T(101)} + (I_{M(\bar{1}11)} + I_{M(111)})/2} \right] \times 100 \quad \text{Equação (3.3)}$$

Onde I_T é a intensidade do pico referente à fase tetragonal em $2\theta = 30,15^{\circ}$ e I_M corresponde a intensidade dos picos atribuídos a fase monoclinica em $2\theta = 28,2^{\circ}$ e $31,4^{\circ}$. Tais valores de 2θ são atribuídos aos índices de Miller: (011), ($\bar{1}11$) e (111) respectivamente.

3.3.3.3. *Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)*

As análises foram realizadas na região do infravermelho médio usando o espectrômetro Vertex 70, da Bruker. Os espectros foram obtidos através do método de refletância total atenuada (ATR), com faixa de varredura entre 4000 cm^{-1} e 400 cm^{-1} (32 scans e resolução de 4 cm^{-1}) com cristal de diamante como suporte.

3.3.3.4. *Microscopia Eletrônica de Varredura com Emissão de Campo (FEG-MEV) e Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)*

As imagens FEG foram obtidas no microscópio FE-SEM, JEOL 7500F; enquanto que as imagens TEM foram obtidas no microscópio TEM, Philips, modelo CM200. Para ambos os casos as amostras foram preparadas a partir de uma suspensão alcóolica e então algumas gotas foram depositadas em fita de carbono, sob um substrato de silício (FEG MEV) e em uma grade de cobre revestida com carbono (MET).

3.3.3.5. *Espectroscopia por Dispersão em Energia de Raios-X (EDS)*

As análises de EDS foram realizadas também no microscópio eletrônico de transmissão Philips, modelo CM200.

3.3.3.6. *Cromatografia em Fase Gasosa (CG-FID)*

O preparo das amostras do óleo de soja foi realizado seguindo-se a metodologia descrita na literatura.²⁰ Já para as amostras de biodiesel seguiu-se a norma ABNT NBR 15764.²¹ As análises foram realizadas no cromatógrafo modelo CG-Claurus da Perkin Elmer, utilizando-se a coluna ZEBRON ZB WAX CAPILAR (30 m/ 0,25 mm/ 0,25 μm), com sistema de detecção por chama (FID). As condições experimentais dispostas na Tabela 3.1 foram baseadas em um trabalho previamente reportado.²²

Tabela 3. 1. Parâmetros instrumentais utilizados na CG-FID.

Parâmetros cromatográficos	
Equipamento	Sistema GC Clarus 600, Perkin Elmer
Coluna capilar	ZEBRON ZB WAX CAPILAR (30 m/ 0,25 mm/ 0,25 μ m) polietilenoglicol
Gás de arraste	Nitrogênio (1,0 mL min ⁻¹)
Modo de injeção	Split 1:20
Volume de injeção	2,0 μ L
Deteção	Ionização de chama
Temperatura detector	300 °C
Temperatura injetor	250 °C
Temperatura inicial	100°C
Tempo inicial	1,5 min
Razão de aquecimento	32,3°C min ⁻¹ /220°C
Temperatura final	223°C/3,2 min
Tempo final	10:01 min

Fonte: da autora.

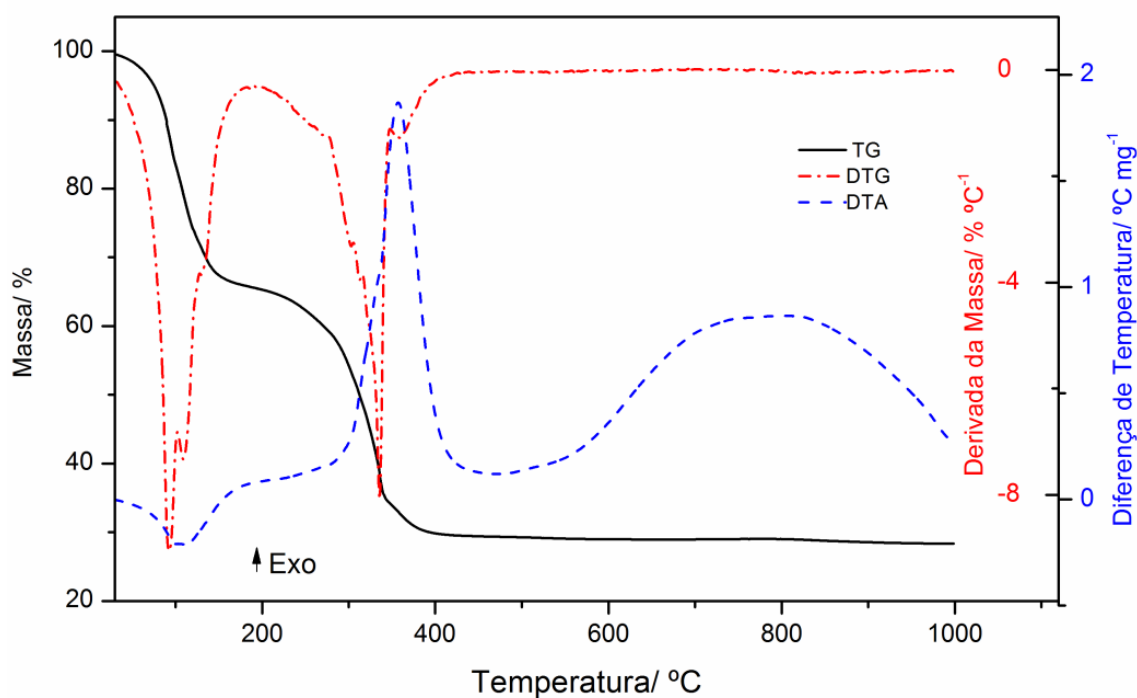
3.4. Resultados e discussão

3.4.1. Caracterização do catalisador e seu precursor

3.4.1.1. Termogravimetria/ Termogravimetria Derivada- Análise Térmica Diferencial Simultâneas (TG/DTG-DTA)

Para determinar-se a estabilidade térmica, bem como os intervalos de perda de massa e os eventos térmicos como decomposição, oxidação e transição de fase das amostras, utilizou-se as técnicas TG-DTA, auxiliadas pela derivada primeira da curva TG (DTG). Como mencionado anteriormente o precursor para a síntese hidrotermal da zircônia foi o butóxido de zircônio (IV). Não se encontrou na literatura nenhuma discussão sobre o comportamento térmico do mesmo, logo, como análise preliminar realizou-se o estudo térmico deste precursor. As curvas TG/DTG-DTA do composto são mostradas na Figura 3.2.

Figura 3. 2. Curvas TG/DTG-DTA do butóxido de zircônio (IV).



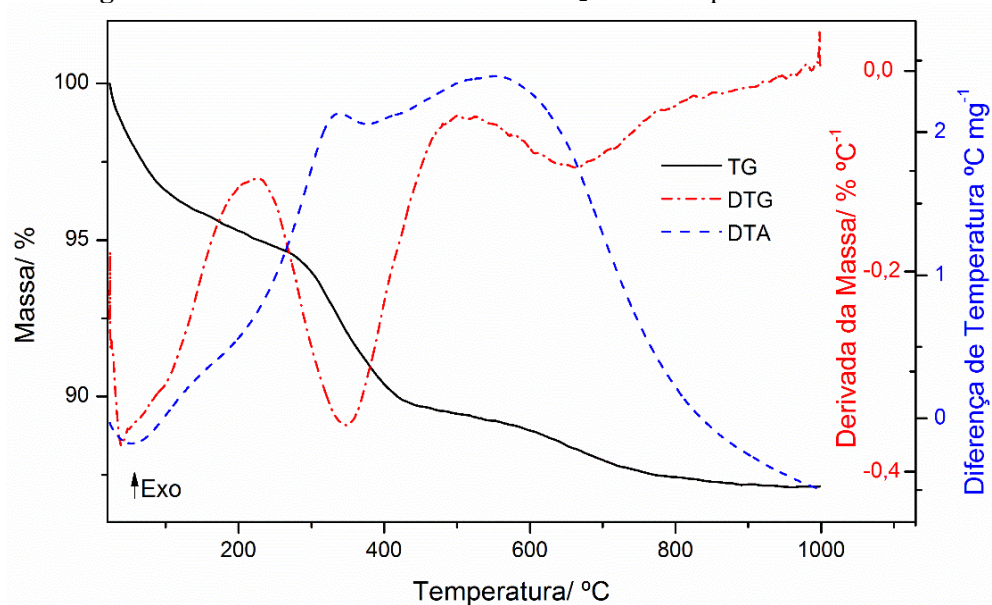
Fonte: da autora.

O butóxido de zircônio (IV) apresentou três etapas de perda de massa de acordo com a curva DTG, sendo que as duas primeiras estão sobrepostas na curva TG. Considerando-se o precursor como uma solução 80 % m/m de butóxido de zircônio (IV)

em butanol, a primeira etapa de perda de massa ($\Delta m = 16,89\%$) ocorre entre 30-101 °C e está associada à evaporação do solvente butanol ($\Delta m_{\text{teórico}} = 20,00\%$). As etapas seguintes, segunda (101-186 °C) e terceira (186-422 °C), estão associadas à decomposição do material orgânico do butóxido de zircônio e juntas resultam em $\Delta m = 54,76\%$ ($\Delta m_{\text{teórico}} = 54,32\%$).

O primeiro pico endotérmico em 110 °C na curva DTA corresponde as primeira e segunda etapas de perdas de massa. Já o pico exotérmico em 357 °C na curva DTA corresponde à oxidação da matéria orgânica (terceira perda de massa). O teor de resíduo final (ZrO_2) obtido pela curva TG foi de 28,35 %, um pouco distante do valor teórico (25,69 %); no entanto está de acordo com as informações fornecidas no rótulo do reagente informado pelo fornecedor (27-29 %).²³ Além disso, o resíduo térmico foi confirmado, por DRX, ZrO_2 na fase monoclinica, o difratograma obtido pode ser visualizado na Figura A.1 (Apêndice A).

Figura 3. 3. Curvas TG/DTG-DTA da ZrO_2 obtida no processo de síntese.



Fonte: da autora.

As curvas TG/DTG-DTA da zircônia obtida diretamente da síntese estão dispostas na Figura 3.3. Como observado pela curva DTG o material apresentou ao menos três etapas de perdas de massa. A primeira ($\Delta m = 5,02\%$) ocorreu no intervalo de 30-230 °C e foi associada à evaporação de água e butanol residual, conforme evidenciado pela endoterma na curva DTA (30-132 °C). As segunda e terceira perdas de

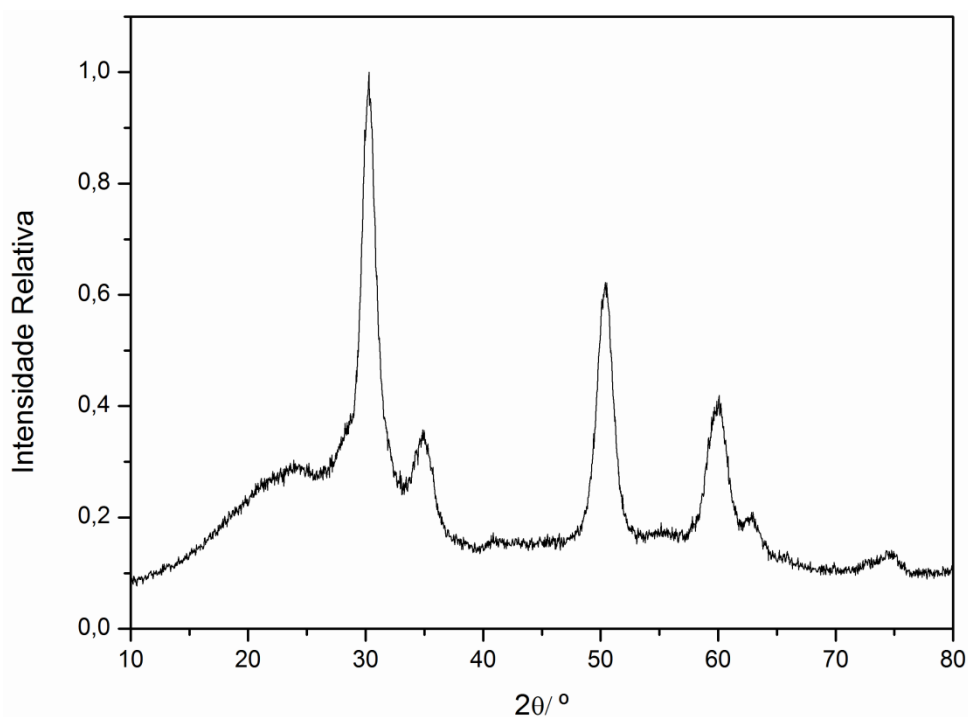
massas ocorreram nos intervalos de 230-495 °C e 495-798 °C ($\Delta m = 7,55\%$) e como mostrado pela curva DTA são eventos exotérmicos, que ocorrem entre 388-864 °C, associados à oxidação da matéria orgânica residual proveniente da síntese. O resíduo, de coloração branca (87,53 %), foi termicamente estável até 1000 °C.

3.4.1.2. Difratometria de Raios-X (DRX)

Esta técnica foi utilizada para verificar a cristalinidade das amostras, bem como distinguir as fases do material obtidas na síntese. A determinação da fase é de extrema importância visto que algumas propriedades de interesse na aplicação do material podem variar de acordo com sua estrutura cristalina.^{24,25}

O difratograma da ZrO_2 obtida diretamente da síntese está disposto na Figura 3.4, nota-se que o material apresenta uma cristalinidade relativamente alta, além disso, os picos apresentam-se largos, propriedade característica de nanomateriais.

Figura 3. 4. Difratograma da amostra ZrO_2 obtida na síntese.



Fonte: da autora.

Utilizando-se as intensidades (I) obtidas de cada pico associada a cada 2θ , foi possível obter-se os seguintes dados: θ , intensidades (I), intensidades relativas (I/I_0) e

utilizando-se a Lei de Bragg (Eq. 3.1) foi possível calcular-se os d_{hkl} .^{16,17} Os valores de I , I/I_0 , θ e d_{hkl} estão dispostos na Tabela A.1 (os valores mostrados estão com apenas dois algarismos após a vírgula, mas para os cálculos todas as casas decimais foram consideradas).

Inserindo os valores das distâncias interplanares ou de 2θ nas bases de dados CRYSTMET e/ou ICSD (Inorganic Crystal Structure Database), encontrou-se difratogramas que comprovam a estrutura, um deles está descrito na literatura por Pazhani e colaboradores.²⁶

Além destas informações, foi possível estimar o tamanho do cristalito (D) e calcular a porcentagem de fase tetragonal (%T) formada na síntese usando as Equações (3.2) e (3.3) respectivamente. Obteve-se 75,91% de ZrO_2 na fase tetragonal, um valor considerado relativamente alto, visto que as fases da ZrO_2 são difíceis de se encontrarem separadas e que a maioria dos trabalhos na literatura obtêm a fase tetragonal por aquecimento e é necessário estabilizar a mesma com algum dopante.²⁷⁻²⁹ Já o tamanho do cristalito foi de aproximadamente 13 nm. A equação de Scherrer foi utilizada como uma estimativa prévia para a determinação do tamanho da partícula, considerando-se as diversas incertezas associadas a equação.³⁰ A confirmação do tamanho das partículas foi realizada utilizando-se as imagens obtidas por Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) e será discutida posteriormente.

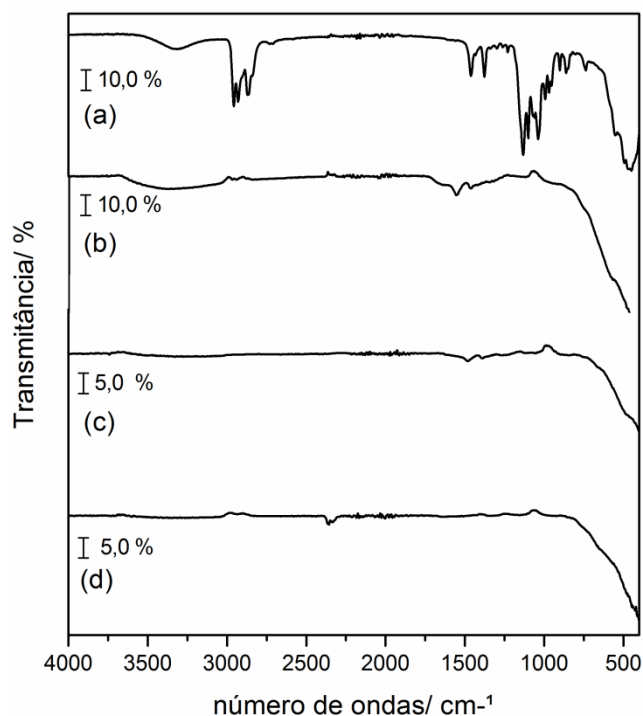
3.4.1.3. *Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)*

Está técnica é utilizada para identificar a presença de grupos funcionais devido a energia de vibração molecular, quantizadas para cada ligação química.^{31,32}

O espectro obtido no MIR (infravermelho médio) para o butóxido de zircônio (IV) e da zircônia são mostrados nas Figuras 3.5.a e 3.5.b respectivamente. O espectro do butóxido de zircônio (IV) apresenta uma banda larga entre $3570-3138\text{ cm}^{-1}$ associada aos grupos $-OH$ livres do solvente 1-butanol que participa de interações intermoleculares.^{32,32} As bandas em 2956 , 2871 e 2929 cm^{-1} são associados ao estiramento C-H, sendo os dois primeiros referente ao grupamento metila e o último ao metileno.³¹

A banda em 1462 cm^{-1} é proveniente da deformação angular simétrica no plano C-H do grupo CH_2 , que pode estar sobrepondo a banda de deformação angular assimétrica do C-H do grupo metila, visto que as duas bandas são muito próximas, 1450 e 1465 cm^{-1} . Este grupo também apresenta uma deformação angular simétrica em 1377 cm^{-1} .³¹

Figura 3. 5. Espectros FTIR (a) butóxido de zircônio (IV), (b) zircônia, (c) zircônia calcinada à 200 °C e (d) zircônia calcinada a 420 °C .



Fonte: da autora.

As deformações angular simétrica e assimétrica do grupo CH_2 fora do plano são responsáveis pelas bandas em 1338 , 1298 , 1259 e 1228 cm^{-1} ; nota-se que elas são menos intensas do que as mesmas deformações do grupo que ocorre no plano (1462 cm^{-1}), observação característica nos alcanos. A banda em 1037 cm^{-1} pode ser atribuída à deformação axial C-C-O do 1-butanol, proveniente da deformação axial C-O acoplada a vibração adjacente C-C no álcool primário.³¹ A banda de cadeia longa, característica de cadeias abertas que apresentem no mínimo quatro carbonos, é observada em 736 cm^{-1} e é atribuída aos grupos CH_2 do butóxido de zircônio (IV) e também do solvente butanol.³²

A banda proveniente do estiramento Zr-O ocorre a partir de 993 cm^{-1} , observa-se que quando comparadas às demais bandas, a mesma é larga e muito intensa.^{14,33-36}

No espectro da zircônia também é observado a banda larga entre 3660 e 2990 cm^{-1} , estas bandas são associadas aos grupos OH da água e também aos grupos hidroxilas coordenados a zircônia.³

Alguns trabalhos na literatura tratam as bandas em 1554 e 1461 cm^{-1} referentes à ligação Zr-O-C;^{33,35,36} outros que atribuem a banda em 1550 cm^{-1} à vibrações de dobramento do grupo OH^{14,27} e ainda aos grupos metila e CH₂.³⁷ A banda na região de 1460 cm^{-1} também aparece no espectro do butóxido de zircônio, referente aos grupos metileno e metila como discutido anteriormente, no entanto a banda em 1550 cm^{-1} não é observada. Para indicar de quais grupos estas bandas são provenientes, a zircônia foi calcinada a 200 °C (30 min) e a 420 °C (1 hora), os espectros das mesmas estão dispostos nas Figuras 3.5.c e 3.5.d, respectivamente.

Nota-se que na Figura 3.5.c as bandas ainda aparecem em 1548 e 1469 cm^{-1} , com intensidade menor, mas quando calcinadas a 420 °C ambas desaparecem, esta observação está de acordo com o observado por Atik e Aegerter.³⁶ Estes resultados indicam que estas bandas são provenientes do material orgânico residual do butóxido de zircônio (IV) da síntese, mas não somente devido às deformações C-H dos grupos metileno e metila, mas também a ligação Zr-O-C, como descrito por algumas das referências.^{33,35,36} Sugere-se que a banda em 1550 cm^{-1} não é observada no espectro do butóxido de zircônio devido ao fato de ser proveniente exclusivamente da interação intermolecular do oxigênio do óxido com o carbono do material orgânico.

De acordo com as curvas TG/DTG-DTA da zircônia (Figura 3.3) o material orgânico é completamente degradado apenas em 798 °C, mas a isoterma de 1 hora durante a calcinação da zircônia foi suficiente para a eliminação da matéria orgânica, como observado na Figura A.2 (Apêndice A) em que são mostradas as curvas TG-DTA da zircônia calcinada a 420 °C por 1 hora.

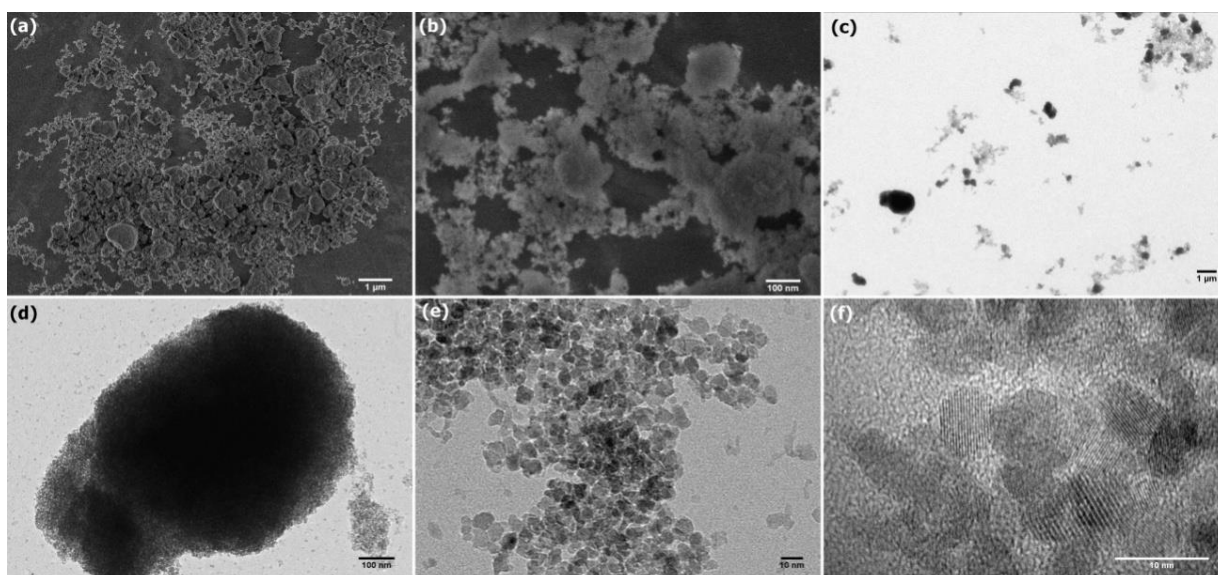
Por fim, assim como no espectro do butóxido de zircônio (IV) a forte banda observada a partir de 920 cm^{-1} para todas as amostras de zircônia, é característico do estiramento Zr-O.^{14,33-36}

3.4.1.4. *Microscopia Eletrônica de Varredura com Emissão de Campo (FEG-MEV) e Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)*

As imagens das nanopartículas de zircônia obtidas na síntese estão dispostas na

Figura 3.6. Utilizando-se a Microscopia Eletrônica de Varredura com Emissão de Campo (FEG-MEV) nota-se que as nanopartículas encontram-se aglomeradas em grandes blocos (Figura 3.6.a), parecendo um material maciço fragmentado; no entanto com uma magnificação maior (Figura 3.6.b) é visível que o material não é maciço, mas não é possível determinar onde começa e termina uma partícula. Logo a resolução deste equipamento não permitiu maiores detalhes da morfologia das nanopartículas. Para isto recorreu-se a Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET).

Figura 3. 6. Imagens obtidas por: Microscopia Eletrônica de Varredura por Emissão de Campo: (a) visão geral das partículas de ZrO_2 , (b) aproximação das partículas e (c), (d), (e) Microscopia Eletrônica de Transmissão (c), (d), (e) e (f) TEM de alta resolução.



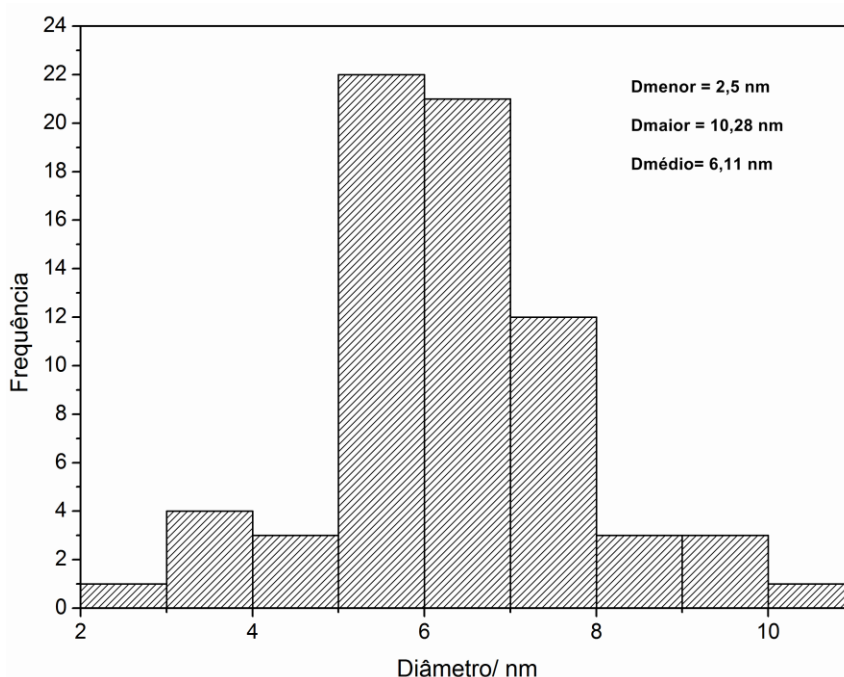
Fonte: da autora.

A Figura 3.6.c apresenta uma visão geral de como as nanopartículas ficaram dispersas no suporte, nota-se a formação de aglomerados. Aumentando-se a magnificação em uma região específica é possível visualizar que estes aglomerados são compostos de inúmeras nanopartículas, como mostrado na Figura 3.6.d; na Figura 3.6.e as partículas ainda encontram-se aglomeradas, mas é possível visualizar onde começa e termina a maioria das nanopartículas. A Figura 3.6.f mostra a imagem de alta resolução obtida para a amostra de ZrO_2 , a partir desta imagem foi possível calcular a distância interplanar referente ao plano (101), que é o mais intenso no difratograma de Raios-X (Figura 3.4), o resultado obtido foi de aproximadamente 2,92 Å; enquanto que o obtido utilizando-se a Lei de Bragg (Eq. 3.1), disposto na Tabela 3.1 foi 2,94 Å, os resultados

apresentaram uma diferença menor que 1,0% (0,68%).

Analisando as imagens obtidas por transmissão, aquelas em que é possível determinar o início e o fim de cada nanopartícula e com mesma magnificação, foi determinado a distribuição do tamanho médio de partículas obtidas na síntese (Figura 3.7), o diâmetro das mesmas variou entre (2,5-10,2) nm. Pelo histograma nota-se que as nanopartículas diâmetro com maior frequência entre 5,0 nm e 8,0 nm, sendo considerado o diâmetro médio igual a $(6,1 \pm 1,1)$ nm.

Figura 3. 7. Histograma para a distribuição do tamanho das partículas obtidas na síntese.



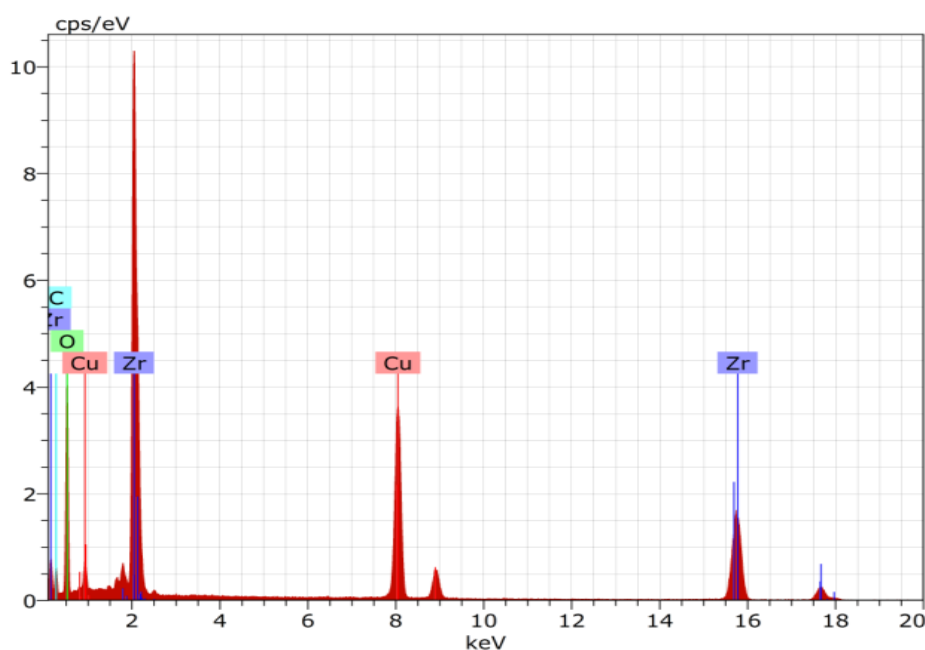
Fonte: da autora.

Comparando-se com o valor obtido pela Equação de Scherrer (13,0 nm), nota-se que os valores do diâmetro de partícula estão na mesma ordem de grandeza, a diferença é considerada pequena, levando-se em conta que a determinação do tamanho do cristalito por difratometria de Raios-X apresenta algumas incertezas, tais como a consideração que todas as partículas são esferas perfeitas.³⁰ Mas como a técnica TEM apresenta menores distorções, o valor médio das partículas foi considerado $(6,1 \pm 1,1)$ nm.

3.4.1.5. Espectroscopia por Dispersão em Energia de Raios-X (EDS)

O espectro resultante para a amostra de ZrO_2 proveniente da síntese, sem nenhum tratamento térmico está disposto na Figura 3.8. Como esperado a amostra apresenta picos referentes aos elementos Zr, O e C proveniente do precursor orgânico. Os picos referentes ao elemento Cu é devido ao substrato amostral utilizado na análise.

Figura 3. 8. Espectro EDS referente à amostra ZrO_2 .



Fonte: Da autora.

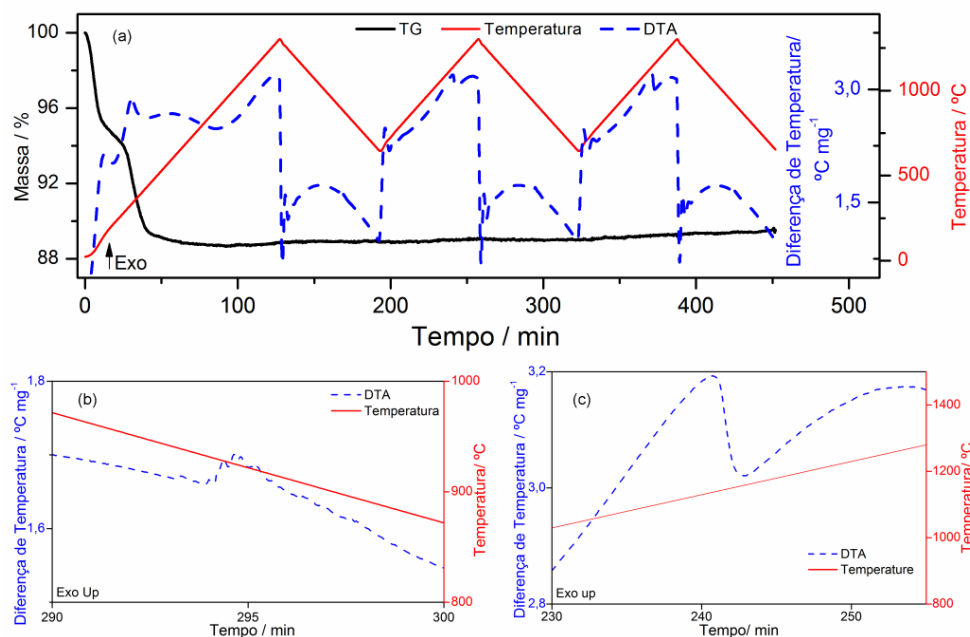
3.4.1.6. Efeito do tamanho das partículas na transição sólido-sólido da zircônia

De acordo com Padovini e colaboradores a fase obtida utilizando-se esta síntese é a tetragonal,¹⁴ tal informação foi confirmada pela técnica DRX, conforme discutido no tópico 3.3.1.2. A fim de confirmar a estabilidade térmica desta fase realizou-se um estudo cíclico da zircônia utilizando as técnicas TG-DTA, FEG-MEV e MET. As condições adotadas foram as mesmas utilizadas anteriormente na caracterização da zircônia, com exceção do intervalo de temperatura na análise térmica: 30-1300 °C (no primeiro aquecimento) e de 1300-650 °C (no primeiro resfriamento e no segundo ciclo). A Figura 3.9.a mostra o TG-DTA cíclico da ZrO_2 .

No primeiro aquecimento nenhum evento térmico é observado na curva DTA referente à transição sólido-sólido ($m \rightarrow t$) na ZrO_2 . No entanto no primeiro resfriamento

é observado um pico exotérmico na curva DTA em 902 °C, referente à transição ($t \rightarrow m$). Nos demais ciclos, são observados os picos endotérmicos e exotérmicos durante os aquecimento e resfriamento respectivamente.

Figura 3. 9. (a) Curvas TG-DTA cíclico no intervalo de 30-1300-650-1300-650-1300-650-1300 °C, (b) aumento do evento exotérmico ($t \rightarrow m$), e (c) aumento do evento endotérmico ($m \rightarrow t$) na curva DTA.



Fonte: da autora.

Tabela 3. 2. Relação entre as temperaturas de pico (T_p) e o diâmetro da partícula (D_p) obtidos em cada ciclo térmico.

Ciclo	T_p ($t \rightarrow m$) / °C	T_p ($m \rightarrow t$) / °C	D / nm
1º	-	902 ↑	2,5-10,2
2º	1158 ↓	923 ↑	300,0-450,0
3º	1158 ↓	934 ↑	475,0- 700,0

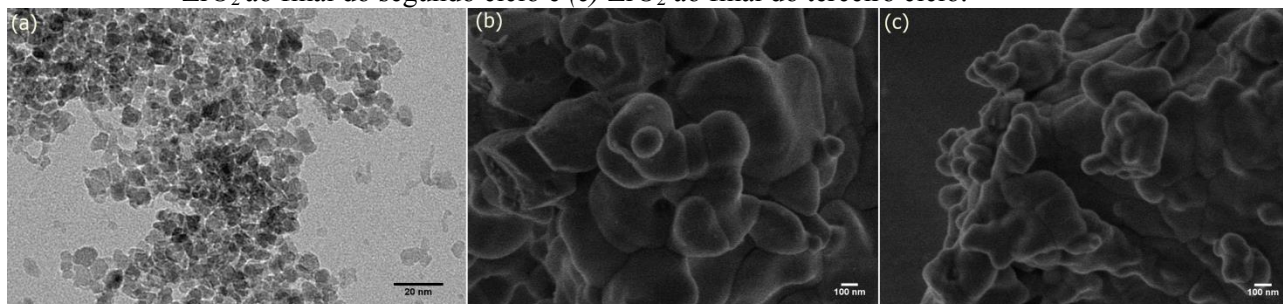
↓: pico endotérmico; ↑: pico exotérmico.

Fonte: da autora.

Nota-se que a cada aquecimento o pico exotérmico é deslocado para temperaturas maiores, enquanto que o pico endotérmico não é deslocado nos diferentes resfriamentos. Essa variação na temperatura de pico na transição ($t \rightarrow m$) pode estar

associada ao crescimento das partículas a cada ciclo, visto que uma partícula maior requer mais energia e consequentemente o evento seria deslocado para maiores temperaturas.³⁸ Enquanto que o não deslocamento do pico endotérmico é devido ao fato de que este evento ocorre de forma gradativa, não sendo dependente do tamanho das partículas. Os eventos foram ampliados para melhor visualização e estão dispostos na Figura 3.9.b ($t \rightarrow m$) e 3.9.c ($m \rightarrow t$).

Figura 3. 10. (a) Imagens MET das nanopartículas de ZrO_2 obtidas na síntese, (b) FEG-MEV da ZrO_2 ao final do segundo ciclo e (c) ZrO_2 ao final do terceiro ciclo.



Fonte: da autora.

Como discutido no tópico 3.3.1.4 as nanopartículas de ZrO_2 obtidas no processo de síntese apresentam diâmetro entre 2,5 e 10,2 nm, no entanto analisando-se as imagens obtidas por MEV (Figura 3.10) ao final de cada ciclo as partículas forma se aglomerando e consequentemente aumentando de tamanho, confirmando-se a teoria do porque os picos referente a transição ($t \rightarrow m$) foram deslocados para temperaturas superiores. Tais resultados também podem ser observados na Ref. [39]. A Tabela 3.2 mostra a relação do tamanho da partícula com as temperaturas de pico observadas na curva DTA.

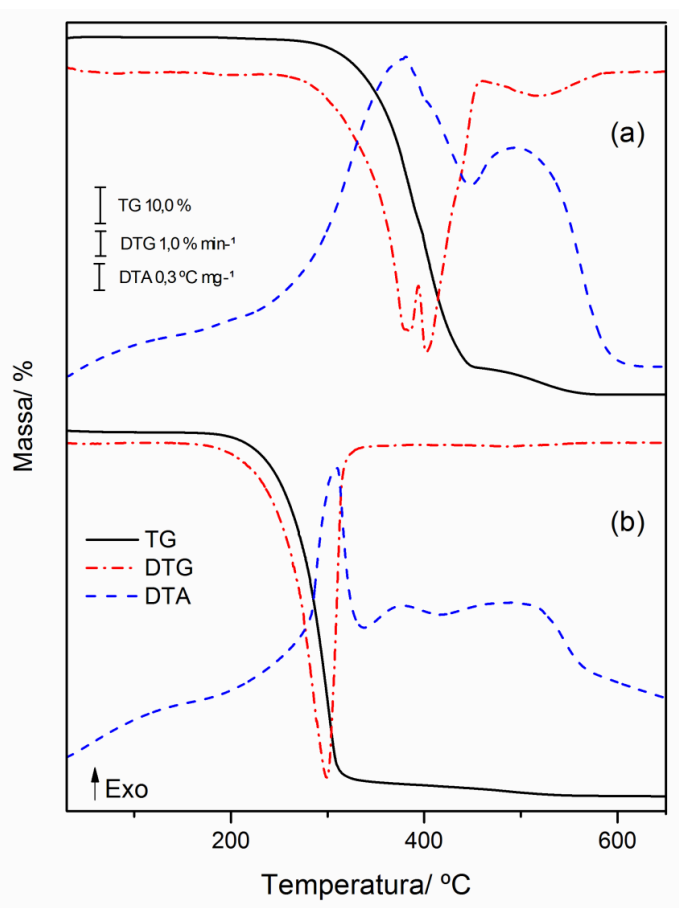
3.4.2. Caracterização do produto da reação de transesterificação

3.4.2.1. Termogravimetria/Termogravimetria Derivada- Análise Térmica Diferencial Simultâneas (TG/DTG-DTA)

Analisando-se as curvas TG/DTG-DTA do óleo de soja (OS) dispostas na Figura 3.11.a, é possível afirmar que o OS foi estável até 266 °C, temperatura a qual se inicia a primeira perda de massa. O óleo vegetal apresentou três etapas de decomposição, sendo que as duas primeiras ocorrem sobrepostas conforme evidenciado pela curva DTG. Todas as perdas de massa estão associadas à degradação da matéria, conforme evidenciado pelos eventos exotérmicos na curva DTA, no entanto a primeira etapa pode

ser associada à decomposição dos ácidos graxos poli-insaturados, enquanto que a segunda e terceira são associados aos ácidos graxos monoinsaturados e saturados, respectivamente.⁴⁰ Este perfil de decomposição também é observado em outros óleos vegetais.^{41,42} Os principais ácidos poli-insaturados encontrados no OS são: linoleico (51,8-53,0 %) e linolênico (6,5-7,0 %), o oleico (16,5-24,8 %) é considerado como o principal ácido monoinsaturado, enquanto que os saturados são os ácidos esteárico (2,5-4,7 %) e palmítico (10,4-24,8 %);⁴³ estes valores médios estão de acordo com as porcentagens de perda de massa observadas na curva TG do OS utilizado (Figura 3.11.a), visto que os valores das perdas de massa vão decrescendo: 50,81 %, 39, 83 % e 7,30 %.

Figura 3. 11. Curvas TG/DTG-DTA (a) do óleo de soja utilizado como matéria-prima nas sínteses e (b) do biodiesel obtido em condições homogêneas.

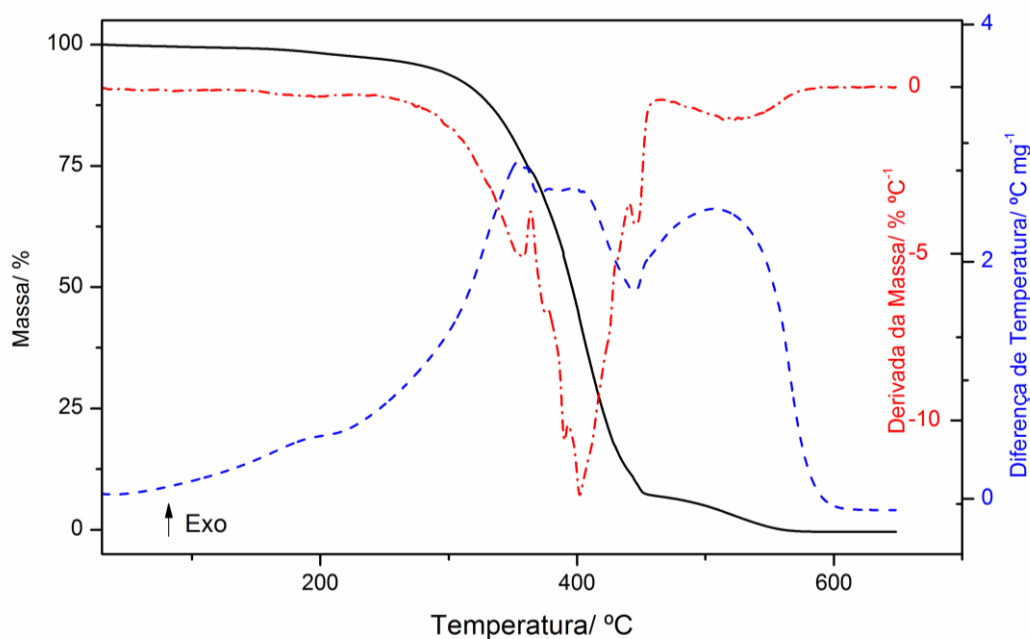


Fonte: da autora.

As curvas TG/DTG-DTA da amostra de biodiesel obtida em condição homogênea (BH) são mostradas na Figura 3.11.b, nota-se que o biodiesel é estável até a

temperatura de 161 °C, a qual é menor do que a observada para o OS (266 °C). Esta variação se deve a quebra das cadeias triglicerídeas, formando-se os monoésteres durante a reação de transesterificação. A curva DTG mostra apenas um pico agudo, referente à primeira perda de massa associada a evaporação e degradação do biodiesel.^{44,45} No entanto, pela curva TG nota-se que nem todo material foi degradado na primeira etapa. Esta última perda de massa, associada à degradação do material carbonáceo do biodiesel, ocorre de forma sutil e contínua até a temperatura de 533 °C e pode ser atribuída ao formato do cadinho utilizado na análise (tulipa). Os valores experimentais obtidos para cada perda de massa, os intervalos de temperaturas, bem como as temperaturas de picos observadas na curva DTA para o OS e BH estão dispostos na Tabela 3.3.

Figura 3. 12. Curvas TG/DTG-DTA do produto da reação utilizando-se ZrO_2 como catalisador.



Fonte: da autora.

A curva TG do produto da reação de transesterificação utilizando-se o ZrO_2 como catalisador ($BZrO_2$) estão dispostas na Figura 3.12. Nota-se que o material apresentou estabilidade térmica até 162 °C, muito próximo do valor da BH (161 °C). No entanto a primeira perda de massa ($\Delta m = 25,46 \%$) ocorreu entre 162-365 °C, praticamente na mesma faixa de temperatura do que o BH, mas com um valor de perda de massa menor. Além disso, o $BZrO_2$ apresentou mais intervalos de perda de massa do

que o OS e o BH. Tais observações indicam que o produto formado pode apresentar uma mistura de produtos, dentre eles o OS e o biodiesel. As etapas de perda de massa, os intervalos das mesmas, bem como os eventos na curva DTA estão dispostos na Tabela 3.3.

Tabela 3. 3. Intervalos de temperatura ($\theta^{\circ}\text{C}$), perdas de massa (Δm) e temperatura do pico (T_p) observados em cada etapa nas curvas TG/DTG-DTA do óleo de soja e dos biodieseis obtidos sob condições homogênea e heterogênea utilizando-se o ZrO_2

Material		1ª etapa	2ª etapa	3ª etapa	4ª etapa	5ª etapa
OS	$\theta/ ^{\circ}\text{C}$	266 -395	395-459	459-588	-	-
	$\Delta m/\%$	50,81	39,83	7,30	-	-
	$T_p/^{\circ}\text{C}$	(144- 256)* 380 ↑		495 ↑	-	-
BH	$\theta/ ^{\circ}\text{C}$	160-344	344-533	-	-	-
	$\Delta m/\%$	96,41	3,65	-	-	-
	$T_p/^{\circ}\text{C}$	309 ↑	378 ↑ 491 ↑	-	-	-
BZrO ₂	$\theta/ ^{\circ}\text{C}$	162- 365	365- 380	380- 438	438- 460	460- 585
	$\Delta m/\%$	25,46	9,68	51,01	5,89	7,41
	$T_p/^{\circ}\text{C}$	354 ↑ 360 ↑	378 ↑	398 ↑	506 ↑	

↑pico exoérmico; * endoterma; ** exoterma

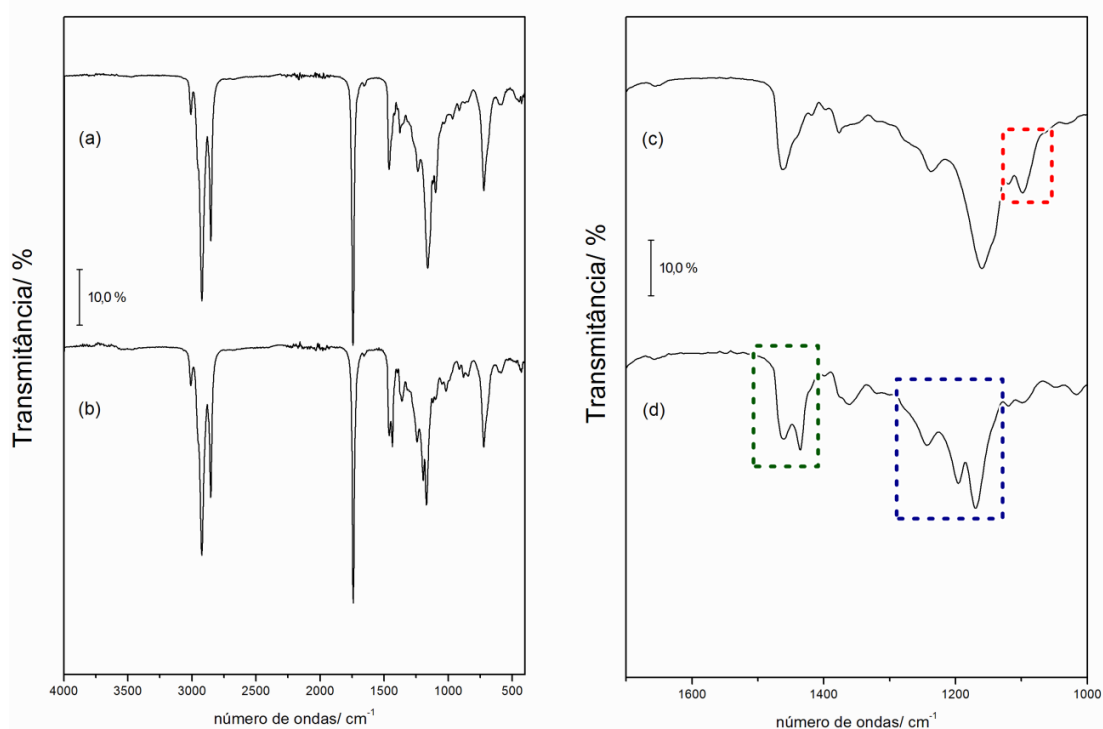
Fonte: da autora.

3.4.2.2. Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros obtidos para o OS e o BH estão dispostos na Figura 3.13. As principais bandas observadas no espectro do óleo de soja (Figura 3.13.a) estão dispostas em 1101 e 1160 cm^{-1} associadas ao estiramento O-C dos grupos O-CH₂ e do estiramento antissimétrico dos ésteres C-C(=O)-O. As duas bandas indicam a presença de mono, di e triglicerídeos na cadeia do óleo vegetal.⁴⁶ A banda em 1743 cm^{-1} é referente ao estiramento vibracional da ligação C=O dos triglicerídeos.⁴⁷ As bandas em 2844, 2921 e 3008 cm^{-1} são associadas ao estiramento da ligação C-H.³¹ Algumas bandas observadas no espectro do biodiesel (Figura 3.13.b) são comuns as citadas anteriormente, exceto as bandas em 1101 e 1160 cm^{-1} . No entanto observa-se uma sequência de três bandas em 1168, 1194 e 1245 cm^{-1} , sendo a primeira mais intensa, as quais são características de ésteres de metila de ácidos graxos de cadeia longa.³¹ Além desta sequência outras duas bandas, associadas ao estiramento antissimétrico da ligação O-CH₃, são observadas em

1435 e 1461 cm^{-1} , indicando também a presença de ésteres metílicos de cadeia longa.^{46,47} Nas Figuras 3.13.c e 3.13.d estão dispostas uma ampliação desta região de alteração no espectro do óleo de soja para o biodiesel. As bandas que se diferenciam nas amostras estão marcadas em azul (1101 e 1160 cm^{-1}), vermelho (1168, 1194 e 1245 cm^{-1}) e verde (1435 e 1461 cm^{-1}).

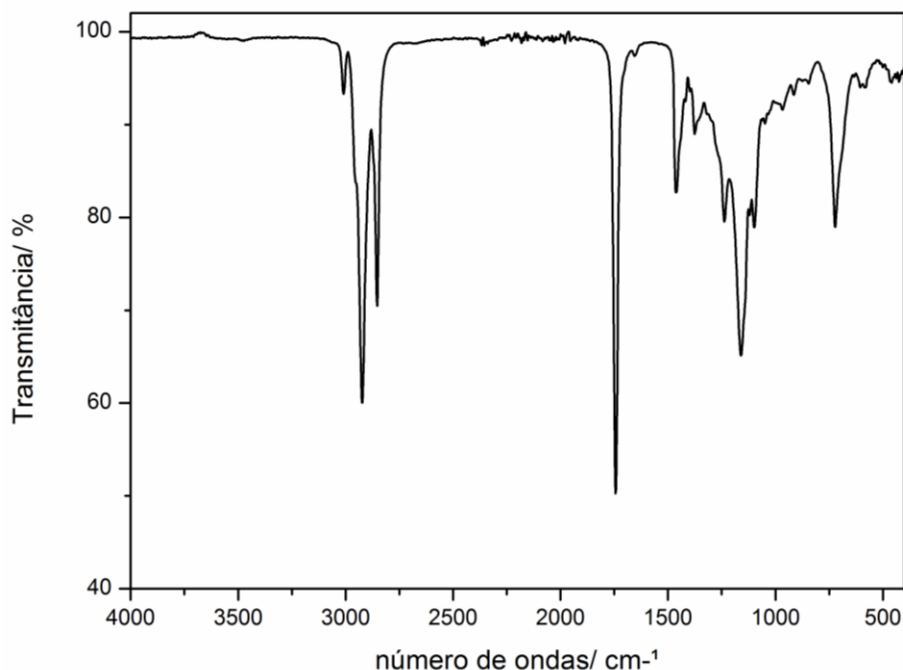
Figura 3. 13. Espectros FTIR obtidos para as amostras de (a) óleo de soja e (b) biodiesel. Aumento na região entre 1800- 1000 cm^{-1} no espectro de (c) óleo de soja e (d) biodiesel.



Fonte: da autora.

Os espectros do BZrO₂ é mostrado na Figura 3.14, nenhuma das bandas características do biodiesel, citadas anteriormente (1168, 1194, 1245, 1435 e 1461 cm^{-1}), foram observadas no espectro, sendo este muito similar ao espectro obtido para o óleo de soja. No entanto, apenas com o FTIR não é possível confirmar se ocorreu a reação de transesterificação com pequenas conversões devido a semelhança dos espectros.

Figura 3. 14. Espectro FTIR do produto da reação empregando-se ZrO_2 como catalisador.



Fonte: da autora.

3.4.2.3. Cromatografia em Fase Gasosa (CG-FID)

A quantificação da concentração dos ésteres foi realizada empregando-se curvas de calibração previamente preparadas com padrões externos, os cromatogramas obtidos podem ser visualizados na Figura A.3 (Apêndice A). A metodologia apresentou valores de R^2 muito próximos de 1, indicando uma excelente linearidade do método; tais valores de coeficiente de regressão linear, bem como as curvas analíticas de calibração podem ser visualizadas na Tabela 3.4.

Tabela 3. 4. Equações das curvas analíticas obtidas através das soluções-padrão dos ésteres em estudo

Componente	Curva analítica	R^2
Palmitato de metila	$y = 1901,02 x + 205,32$	0,999996
Estereato de metila	$y = 1721,21 x + 5799,74$	0,997488
Oleato de metila	$y = 2044,34 x + 7799,28$	0,997642
Linoleato de metila	$y = 1657,32 x - 1989,77$	0,996811
Linolenato de metila	$y = 1840,15 x + 5471,36$	0,999135

Fonte: da autora

O cromatograma referente ao óleo de soja utilizado como matéria-prima está disposto na Figura 15.a. Os ésteres presentes são: palmitato de metila, estereato de metila, oleato de metila, linoleato de metila e linolenato de metila, representados pelos algarismos 1, 2, 3, 4 e 5 respectivamente. A quantificação dos ésteres mostra que a amostra apresentou composição próxima as reportadas pela literatura.^{45,48} Os valores obtidos estão dispostos na Tabela 3.5.

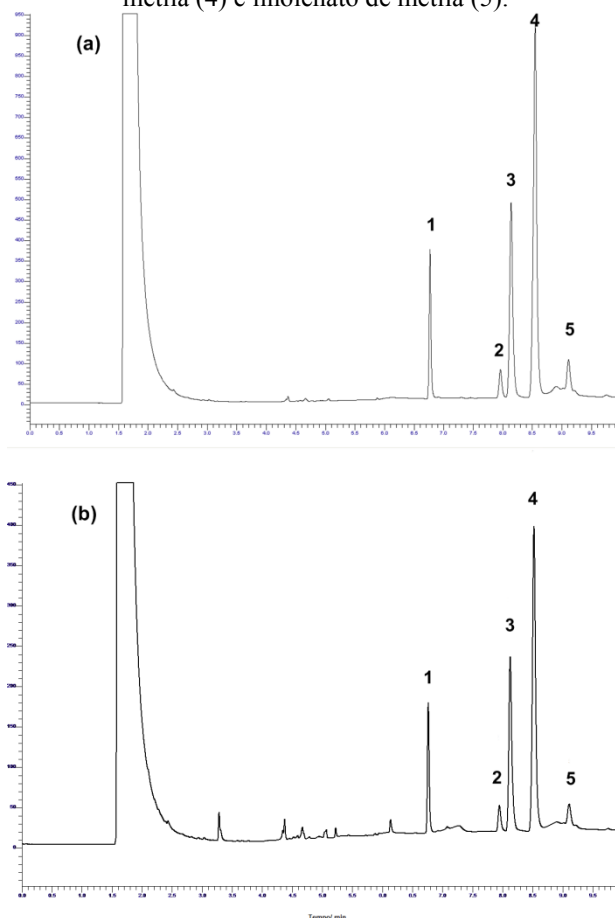
Tabela 3. 5. Composição do óleo utilizado como matéria-prima na reação de transesterificação.

Ácido graxo	(m/m)%
Palmítico (C16:0)	8,92
Esteárico (C18:0)	2,77
Oleico (C18:1)	18,79
Linoleico (C18:2)	43,92
Linolênico (C18:2)	3,47
demais	22,13

Fonte: da autora

A amostra de biodiesel obtido sob condição homogênea (Figura 15.b) apresentou um cromatograma muito semelhante ao do óleo de soja, com os picos referentes aos ácidos graxos metílicos bem definidos. A conversão a biodiesel obtida sob condição homogênea foi de 99,01 %.

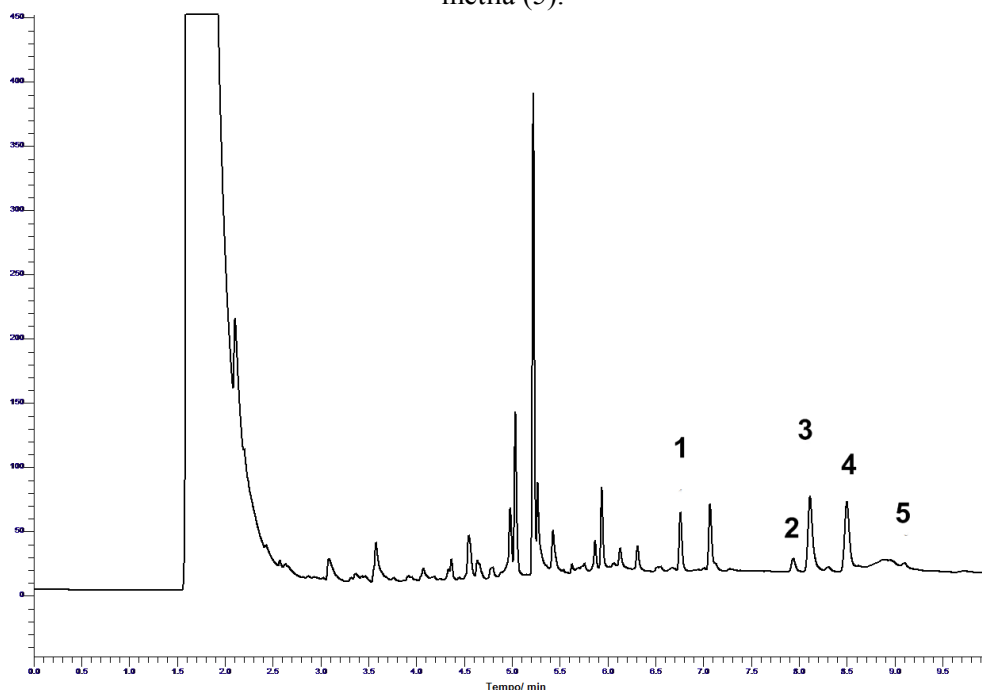
Figura 3. 15. Cromatogramas referente às amostras: (a) de óleo de soja e (b) e biodiesel obtido sob condição homogênea: palmitato de metila (1), estereato de metila (2), oleato de metila (3), linoleato de metila (4) e linolenato de metila (5).



Fonte: da autora.

O cromatograma obtido utilizando-se a amostra de ZrO_2 como catalisador heterogêneo na reação de transesterificação pode ser visualizado na Figura 3.16. A conversão para biodiesel obtida neste sistema foi de 25,06 %, valor relativamente baixo, quando comparado ao valor exigido pela ANP (> 96,0 %). No entanto, nota-se a presença de demais picos além dos cinco principais citados anteriormente, isto pode ser um indicativo que a utilização deste catalisador pode proporcionar reações em série ou paralelas em relação à reação de transesterificação, formando outros compostos derivados dos ácidos graxos.

Figura 3. 16. Cromatograma do produto da reação de transesterificação utilizando-se a ZrO_2 como catalisador heterogêneo, em que os picos podem ser atribuídos aos ésteres: palmitato de metila (1), estereato de metila (2), oleato de metila (3), linoleato de metila (4) e linolenato de metila (5).



Fonte: da autora.

3.4.3. Efeito da temperatura de calcinação do catalisador e do tempo reacional na produção de biodiesel

A temperatura de calcinação e o tempo de reação influencia diretamente na atividade do catalisador.^{9,10,12,49-51} Considerando-se que a zircônia foi calcinada inicialmente a 420 °C e que a conversão a biodiesel foi de 25 %, foram testados como catalisadores a ZrO_2 sem calcinar (ZrO_2 TA) e calcinadas nas temperaturas de 500 °C (ZrO_2 500) e 600 °C (ZrO_2 600). O tempo de reação adotado foi de 24 h, a fim de se verificar se a amostra calcinada a 420 °C (ZrO_2 420) pode alcançar uma conversão maior com um tempo maior de reação.

A fim de verificar se ocorreu alguma variação na estrutura cristalina da ZrO_2 realizou-se a Difratometria de Raios-X em cada amostra. Os difratogramas resultantes podem ser visualizados na Figura A.4 (Apêndice A).

Nota-se que a amostra calcinada a 420 °C (Figura A.4.b) quase não sofre nenhuma alteração cristalográfica quando comparada a amostra obtida na síntese (Figura A.4.a). Quando o óxido é calcinado a 500 °C (Figura A.4.c) observa-se o

aumento do pico em $2\theta = 28,28^\circ$, o surgimento do pico em $2\theta = 24,48^\circ$ e também o indicativo de novos picos (com baixa intensidade relativa), como os posicionados em $2\theta = 41,04^\circ$, $54,16^\circ$, $55,84^\circ$ e $65,84^\circ$; todos esses picos são característicos da fase monoclinica.⁴⁷ Estes novos picos tem as intensidades relativas aumentadas quando o óxido é calcinado a 600°C (Figura A.4.d). Estas variações indicam que conforme se aumenta a temperatura de calcinação, a fase monoclinica começa a aparecer, diminuindo a porcentagem da fase tetragonal na amostra.⁵²

Utilizando-se as Equações 3.2 e 3.3 foi possível calcular o tamanho do cristalito (visto que para a ZrO_2 a Equação de Scherrer não apresentou grande distorção nos valores obtidos no capítulo 3) e a porcentagem da fase tetragonal; os resultados obtidos podem ser visualizados na Tabela 3.6. Nota-se que quando a amostra foi calcinada a 420°C , a porcentagem de fase tetragonal aumentou, enquanto o tamanho do cristalito na amostra diminuiu: 7,5 % e 11,7 %, respectivamente.

Tabela 3. 6. Variação do tamanho de cristalito (D) e porcentagem da fase tetragonal (%T) na ZrO_2 em função da temperatura de calcinação.

Amostra	D (nm)	% T
ZrO_2 TA	13,02	75,91
ZrO_2 420	11,49	83,42
ZrO_2 500	13,71	79,41
ZrO_2 600	20,57	68,72

Fonte: da autora.

Estas variações podem estar associadas ao fato de toda matéria orgânica residual da síntese ter sido eliminada no tratamento térmico (como observado nas curvas Tg-DTA no Apêndice A, Figura A.2). Esta perda de massa representa uma quantidade menor de impurezas na amostra e consequentemente um aumento na porcentagem de fase tetragonal.

Após a eliminação da matéria orgânica a temperatura de calcinação é diretamente proporcional ao tamanho do cristalito e inversamente proporcional a porcentagem de fase tetragonal na amostra. A diminuição da fase tetragonal com o aumento da temperatura de calcinação está em acordo com as Ref. [50] e [52].

Na Figura A.5 (Apêndice A) estão dispostos os cromatogramas obtidos utilizando-se as diferentes amostras de ZrO_2 . Quando a ZrO_2 TA foi empregada como

catalisador heterogêneo, a conversão final (13,00 %) foi aproximadamente metade do valor obtido com a amostra ZrO_2 420 (25,04 %); enquanto que, a amostra ZrO_2 420 aplicada por 24 horas na reação, apresentou uma conversão um pouco maior do que as duas primeiras: 29,06 %. Este resultado mostra que calcinar a amostra a 420 °C produz uma conversão maior do que aplicar a amostra sem calcinar em um tempo seis vezes menor. Os valores de conversão obtidos utilizando-se as amostras ZrO_2 500 e ZrO_2 600 foram de 31,60 % e 14,93 %, respectivamente. Nota-se que quando calcinada a 600 °C a conversão diminui consideravelmente. Esta variação pode estar relacionada à maior quantidade da fase monoclinica na amostra, que nas condições adotadas neste trabalho reduz a conversão do óleo de soja a biodiesel. Resultado semelhante foi observado por Ahmed e colaboradores no emprego da zircônia sulfatada na desidratação do etanol.⁵⁰

Os valores obtidos de conversão do óleo de soja a biodiesel são menores do que o estipulado pela ANP (>96 %), no entanto não se encontra na literatura muitos trabalhos empregando-se a ZrO_2 sem nenhuma modificação. Um dos trabalhos que aplica o material puro não obteve conversão na produção do biodiesel.⁵³ Aplicando-se 5 % (m/m) de catalisador, o resultado obtido neste trabalho foi melhor até mesmo de alguns trabalhos utilizando-se a zircônia sulfatada.^{8,53,54} Tais resultados mostram que sob as condições adotadas neste trabalho, os resultados foram relativamente eficientes.

4.4. Conclusão

As curvas TG/DTG-DTA do precursor utilizado butóxido de zircônio (IV) mostraram resultados não descritos na literatura: três etapas de perda de massa e o resíduo final da curva TG de coloração branca foi o ZrO_2 na fase monoclinica, como identificado por DRX. As curvas termoanalíticas da ZrO_2 obtida na síntese deste trabalho mostraram que o material resultante apresentou pouco material orgânico quando comparado a outras sínteses descritas na literatura. Além disso, por DRX, a fase cristalina obtida na síntese foi a tetragonal. Os espectros de FTIR da ZrO_2 confrontaram a literatura, em que havia uma divergência na atribuição das bandas em 1554 e 1461 cm^{-1} , neste trabalho os resultados obtidos pela combinação entre os espectros FTIR e as curvas TG-DTA, sugeriram que ambas as bandas são provenientes do material orgânico residual da síntese; mais especificamente às deformações C-H dos grupos metileno e metila (1461 cm^{-1}) e da interação intermolecular do oxigênio do óxido com o carbono do material orgânico (1554 cm^{-1}). As imagens de MET mostraram que as partículas obtidas na síntese podem ser consideradas na escala nano, com diâmetro médio de $6,11\text{ nm}$.

A aplicação da ZrO_2 mostrou que quando utilizada por 24 horas, sem calcinação, a conversão alcançada (13,00%) é quase metade quando a amostra calcinada a $420\text{ }^\circ\text{C}$ na síntese de 4 horas (25,04 %). Quando o tempo é aumentado para 24 horas a conversão aumenta muito pouco (29,96 %), o mesmo acontece quando a amostra é calcinada a $500\text{ }^\circ\text{C}$ (31,60 %), sendo esta a maior conversão obtida. O aumento da fase monoclinica proporcionou a diminuição da conversão (14,93 %), indicando que a fase tetragonal é mais reativa na reação de transesterificação do que a monoclinica.

Referências

1. GUAN, S.; ZHANG, X.; LIU, Z. Energy Landscape of Zirconia Phase Transitions. *Journal of The American Chemical Society*. v.137, p. 8010-8013. 2015.
2. KISI, E. H.; HOWARD, C.J. Crystal Structures of Zirconia Phases and their Inter-Relation. *Key Engineering Materials*, v. 153-154, p.1-36, 1998.
3. KOUVA, S. *et. al.* Review: monoclinica zircônia, its surface sites and their interaction with carbon monoxide. *Catalysis Science & Technology*, v. 5, p. 3473-4390, 2015.
4. JIM, X. Martensitic transformation in zirconia containing ceramics and its applications. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, v. 9, p. 313-318, 2005.
5. BRESSIANI, J.C.; BRESSIANI, A.H.A. Zirconia based ceramics, *INT*. v. 20, p. 24-27, 1988.
6. RATTANAPHRA, D. *et. al.* Simultaneous transesterification and esterification for biodiesel production with and without a sulphated zirconia catalyst. *Fuel*, v. 97, p.467-475, 2012.
7. RAI, R. Z. *et. al.* Biodiesel production from *Jatropha curcas* L. oil by simultaneous esterification and transesterification using sulphated zirconia. *Catalysis Today*, v. 289, p. 105-114, 2016.
8. PATEL, A.; BRAHMKHATRI, V.; SINGH, N. Biodiesel production by esterification on free fatty acid over sulfated zirconia. *Renewable Energy*, v. 51, p. 227-233, 2013.
9. SHI, G. *et. al.* A novel one-pot synthesis of tetragonal sulfated zirconia catalyst with high activity for biodiesel production from the transesterification of soybean oil. *Renewable Energy*, v. 92, p. 22-29, 2016.
10. SUN, H. *et. al.* Transesterification of sunflower oil to biodiesel on ZrO₂ supported La₂O₃ catalyst. *Bioresource Technology*. v.101, p. 953-958, 2010.
11. KIM, M. *et. al.* A new generation of zirconia supported metal oxide catalysts for converting low grade renewable feedstocks to biodiesel. *Bioresource Technology*. v. 118, p. 37-42, 2012.
12. TAKASE, M. *et. al.* Application of zirconia modified with KOH as heterogeneous solid base catalyst to new non-edible oil for biodiesel. *Energy Conversion and Management*, v. 80, p. 117-125, 2014.
13. GULDHE, A. *et. al.* Biodiesel synthesis from microalgal lipids using tungstated zirconia as a heterogeneous acid catalyst and its comparison with homogeneous acid and enzyme catalysts. *Fuel*, v. 187, p. 180-188, 2017.
14. PADOVINI, D.S.S. *et. al.* Facile synthesis and characterization of ZrO₂ nanoparticles prepared by AOP/ hydrothermal route. *RSC Advances*, v. 4, p. 38483-

38490, 2014.

15. GAGLIERI, C.; *et. al.* Synthesis, thermal behaviour and catalytic study of Ni-chitosan in transesterification reaction using soybean oil. *Brazilian Journal of Thermal Analysis*, v. 6, p. 1-6, 2017.

16. CULLITY, B.D. *Elements of X-Ray Diffraction*. 2 ed. Nova York. Addison-Wesley Publishing Company, Inc, 1978.

17. KLUG, H.P., ALEXANDER, L.E. *X-Ray Diffraction Procedures: for polycrystalline and amorphous materials*. 2 ed. Nova York: J. Wiley & Sons, 1974.

18. ALVES-ROSA, M.A. *et. al.* Structure and catalytic properties of surfated zirconia foams. *Journal Sol-Gel Science Technology*, v. 72, p. 252-259.

19. TORAYA, H.; YOSHIMURA, M.; SOMIYA, S. Calibration curve for quantitative analysis of the monoclinic-tetragonal. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 67, p. C-19-C-21, 1984.

20. HARTMAN, L.; LAGO, R.C.A. Rapid preparation of fatty acid methyl esters from lipids. *Laboratory Practice*, v. 22, p. 475-476, 1973.

21. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. *NBR 15764: Biodiesel — Determinação do teor total de ésteres por cromatografia gasosa*, 2015.

22. MENEZES, M.L.; LOPES, L.F.S.; PASSARETTI FILHO, J. Síntese de biodiesel empregando óleo de abacate. *Revista analytica*, v. 44, p. 68-78, 2009.

23. SIGMA ALDRICH. Disponível em:
<http://www.sigmaaldrich.com/Graphics/COFAInfo/SigmaSAPQM/SPEC/33/333948/333948-BULK_____ALDRICH_.pdf> Acesso: 17 mar. 2017.

24. NORTIER, AB.; FOURRE, P. Effects of cristallinity and morphology on the surface properties of alumina. *Applied Catalysis*, v. 61, p. 141-160, 1990.

25. SHI, M.*et. al.* Influence of crystal of Fe₂O₃ in magnetism and activity of nanoparticle CaO@Fe₂O₃ for biodiesel production. *Fuel*, v. 197, p. 343-347, 2017.

26. PAZHANI, R.; *et. al.* Synthesis, vacuum, and dielectric sintering and dielectric characterization of zirconia (t-ZrO₂). *Journal of Alloys and Compounds*, v. 509, p. 6819-6823, 2011.

27. LI, P.; CHEN, I. Effect of dopants on zirconia stabilization – an X-ray absorption study: I- trivalent dopants, v. 77, p. 118-129, 1994.

28. GUPTA, T.K.; *et. al.* Stabilization of tetragonal phase in polycrystalline zirconia. *Journal of materials science*, v. 12, p. 2421-2426, 1977.

29. ZHANG, Y. Making yttria-stabilized tetragonal zirconia translucent. *Dental Materials*, v. 30, p. 1195-1203, 2014.

30. TOMASZEWSKI, P. E. The uncertainty in the grain size calculation from X-ray diffraction data. *Phase Transitions: A Multinacional Journal*, v. 86, p. 260-266, 2013.
31. SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D. J. *Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos*. 7ª ed. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos Editora; 2007.
32. PAVIA, D.L.; *et. al.* *Introdução a Espectroscopia*. 4ª ed. Rio de Janeiro: Cengage Learning, 2010.
33. de LA ROSA, J. R.; *et. al.* Sol-gel synthesis and characterization of novel La, Mn and Fe doped zirconia: Catalytic combustion activity of trichloroethylene. *Colloids and Surface A: Physicochem. Eng. Aspects*, v. 315, p. 147-155, 2008.
34. ARRECHE, R.; *et. al.* Synthesis and characterization of zirconium oxides for use as antimicrobial additives in paints. *Procedia Materials Science*, v. 9, p. 627-634, 2015.
35. KIM, JE- D.; HOMMA, I. Synthesis and proton conducting properties of zirconia ridged hydrocarbon/phosphotungstic acid hybrid materials. *Eletrochimica Acta*, v. 49, p. 3179-3183, 2004.
36. AEGERTER, M.A.; ATIK, M. Corrosion resistant sol-gel ZrO₂ coatings on stainless steel. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 147&158, p. 813-819, 1992.
37. AGOUDJIL, N.; KERMADI, S.; LABORT, A. Synthesis of inorganic membrane by sol-gel process. *Desalination*, v. 223, p. 417-424, 2008.
38. R. C. GARVIE. The Occurrence of Metastable Tetragonal Zirconia as a Crystallite Size Effect. *The Journal of Physical Chemistry*, v. 69, p. 1238-1243, 1965.
39. GAGLIERI, C.; *et. al.* Thermal study of ZrO₂ nanoparticles: Effect of heating and cooling cycles on solid-solid transition. *Thermochimica Acta*, v. 653, p. 59-61, 2017.
40. SANTOS, J.C.O.; *et. al.* Thermal Stability and kinetic study of thermal decomposition of commercial edible oils by thermogravimetry. *Journal of Food Science*, v. 67, p. 1393- 1398, 2002.
41. VECCHIO, S.; *et. al.* Kinetic study of thermal breakdown of triglycerides contained in extra-virgin olive oil. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, v. 91, p. 51-56, 2008.
42. de SOUZA, A.G.; *et. al.* A thermoanalytic and kinetic study of sunflower oil. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, v. 21, p. 265- 273, 2004.
43. SHARMA, M.P.; VERMA, PUNEET. Review of process parameters for biodiesel production from different feedstocks. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 62, p. 1063-1071, 2016.
44. DANTAS, M.B.; *et. al.* Evaluation of the oxidative stability of corn biodiesel. *Fuel*, v. 90, p. 773-778, 2011.

45. SHARMA, M.P.; JAIN, S. Thermal stability of biodiesel and its blends: a review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 15, p. 438-448, 2011.
46. ZHANG, F.; *et. al.* Real-time monitoring of the transesterification of soybean oil and methanol by Fourier Transform infrared spectroscopy. *Energy Fuels*, v. 27, p. 5957-5961, 2013.
47. NATALELLO, A., SASSO, F., SECUNDO, F. Enzymatic transesterification monitored by an easy-to-use Fourier transform infrared spectroscopy method. *Biotechnology Journal*, v. 8, p. 133-138, 2013.
48. FROEHNER, S.; LEITHOLD, J.; LIMA JÚNIOR, L.F. Transesterificação de óleos vegetais: caracterização por cromatografia em camada delgada e densidade. *Química Nova*, v. 30, p. 2016-2019, 2007.
49. CARDOSO, D. *Introdução à catálise heterogênea* UFSCar, São Carlos: Editora USP, 1987.
50. AHMED, A.I. *et. al.* Structural characterization of sulfated zirconia and their catalytic activity in dehydration of ethanol. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, v. 317, p. 62-70, 2008.
51. XINHUA, Q. *et. al.* Sulfated zirconia as a solid acid catalyst for the dehydration of fructose to 5-hydroxymethylfurfural. *Catalysis Communications*, v. 10, p. 1771-1775, 2009.
52. SANTOS, V. *et. al.* Correlation between thermal treatment and tetragonal /monoclinic nanostructured zirconia powder obtained by sol-gel process. *Revista Advanced Materials Science*, v. 17, p. 62-70, 2008.
53. GARCIA, C.M. *et. al.* Transesterification of soybean oil catalyzed by sulfated zirconia. *Bioresource Technology*, v. 99, p. 6608-6613, 2008.
54. GUO-LIANG, S. *et. al.* Synthesis of tetragonal sulfated zirconia via a novel route for biodiesel production. *Journal of fuel chemistry and technology*, v. 45, p. 311-316, 2017.

Capítulo 4:

Catalisadores

Heterogêneos II: Selenatos

4.1. Introdução

Além de atuar como antioxidante e em processos enzimáticos no organismo humano, os selenatos são aplicados em diversas áreas, das quais se podem destacar o melhoramento de nano fios, em microbiologia, na síntese de materiais fotoluminescentes, na atenuação de arsenito das plantações de arroz, na prevenção da adiposidade e aumento da sensibilidade à insulina e na sensibilização das células com câncer resistentes a medicação anticâncer.¹⁻⁷

Na área de catalisadores o ácido selênico foi utilizado na modificação da zircônia e empregados na condensação do hexano à benzeno e na oxidação do propan-2-ol à acetona.^{8,9} Já os selenatos metálicos vem sendo recentemente pesquisados nas sínteses: do tetra hidro benzeno pirano; do 3,4-dihidro-2(1H)-pirimidinonas e tionas e em Reações de Henry.¹⁰⁻¹²

4.2. Objetivos

O presente capítulo tem como objetivo preparar o selenato de cálcio e selenato de níquel, e a partir destes sintetizar o selenato de cálcio e níquel e caracterizá-los utilizando-se as técnicas Termogravimetria-Análise Térmica Diferencial Simultâneas (TG-DTA) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), Difratomia de Raios-X (DRX), Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia por Dispersão em Energia de Raios-X (EDS). Após a caracterização o material foi aplicado como catalisador heterogêneo na produção do biodiesel, os produtos obtidos na reação de transesterificação foram caracterizados pelas técnicas termoanalíticas Termogravimetria-Análise Térmica Diferencial Simultâneas (TG-DTA), Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) e Cromatografia em Fase Gasosa (CG-FID).

4.3. Materiais e Métodos

4.3.1. Materiais

4.3.1.1. Síntese dos catalisadores

Os precursores carbonato de cálcio (CaCO_3) (>99,0 %), carbonato básico de níquel [$\text{NiCO}_3 \cdot 2\text{Ni}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$] e dióxido de selênio (SeO_2) foram obtidos da Sigma Aldrich. Enquanto que os reagentes: peróxido de hidrogênio (H_2O_2) e etanol ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$) foram provenientes da Merck.

4.3.1.2. Síntese do biodiesel

Os materiais utilizados na síntese do biodiesel, bem como os padrões usados na caracterização do biodiesel são os mesmos descritos no capítulo anterior, no tópico 3.2.1.

4.3.2. Métodos

4.3.2.1. Síntese dos catalisadores

Para a preparação dos selenatos individuais, preparou-se o ácido selênico (H_2SeO_4) seguindo-se a literatura previamente descrita.¹³ Este ácido foi então padronizado com carbonato de sódio utilizando-se o alaranjado de metila como indicador.¹⁴ A solução de H_2SeO_4 resultou em uma concentração molar igual a 1,855 mol L⁻¹.

Os selenatos de cálcio (CaSeO_4) e níquel (NiSeO_4) foram preparados por neutralização.^{15,16} Para preparação do selenato de cálcio utilizou-se o carbonato de cálcio como precursor, enquanto que o carbonato básico hidratado de níquel foi o precursor para o selenato de níquel. Preparou-se uma suspensão aquosa (0,1 mol L⁻¹) dos respectivos carbonatos e então sob agitação constante para ambas as suspensões e com aquecimento para a o carbonato de cálcio (~ 80 °C) gotejou-se a solução diluída de H_2SeO_4 (0,1 mol L⁻¹). As soluções então foram filtradas, seguido da evaporação em banho maria. Após evaporação da água, obteve-se os precipitados de coloração branca (CaSeO_4) e verde (NiSeO_4); os quais foram mantidos em dessecador com pressão reduzida até atingirem massa constante.

Para o preparo do selenato duplo de cálcio e níquel ($\text{CaSeO}_4 \cdot \text{NiSeO}_4$) seguiu-se

o procedimento previamente descrito na literatura utilizado na preparação de outros selenatos duplos de cálcio.¹⁷ Realizou-se a mistura equimolar dos selenatos individuais ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) sob agitação constante. Assim como anteriormente, a evaporação da água foi realizada em banho maria e o sólido obtido de coloração verde claro também foi mantido no dessecador até atingir massa constante.

4.3.2.2. *Síntese do biodiesel*

Assim como citado no tópico 3.3.2.2 realizou-se a síntese em condição homogênea utilizando-se o OS. Esta síntese, bem como as realizadas em condição heterogênea seguiram as mesmas condições descritas no capítulo anterior, empregando as amostras dos selenatos calcinados a 420°C por uma hora.

4.3.3. Caracterização

4.3.3.1. *Termogravimetria/Termogravimetria Derivada- Análise Térmica Diferencial Simultâneas (TG/DTG-DTA)*

O equipamento utilizado, bem como as condições adotadas foram as mesmas que descritas no tópico 3.3.3.1.

4.3.3.2. *Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)*

As curvas DSC foram obtidas no equipamento Mettler-Toledo modelo DSC 1 Star^e System. Utilizou-se cadinhos fechados (tampas perfuradas) de alumínio com capacidade de $40 \mu\text{L}$, massas de amostra próximas a 5 mg e razão de aquecimento de $10^\circ\text{C min}^{-1}$ em atmosfera de ar seco com vazão de 50 mL min^{-1} , o intervalo de temperatura variou entre as amostras.

As imagens foram obtidas no DSC-Fotovisual1Star^e System, com sistema de câmera digital SC 30 3.3 Megapixel e ampliação de 6,5x. As condições experimentais foram as mesmas citadas anteriormente, com exceção dos cadinhos: α -alumina abertos, $40 \mu\text{L}$.

4.3.3.3. *Difratometria de Raios-X (DRX)*

As condições foram as mesmas descritas no capítulo anterior, no tópico 3.3.3.2.

4.3.3.4. *Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)*

O equipamento utilizado, bem como as condições experimentais foram as mesmas citadas no capítulo anterior, no tópico 3.3.3.3.

4.3.3.5. *Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)*

As imagens MEV foram obtidas no microscópio de varredura Zeiss, modelo EVO LS15 com alto vácuo.

4.3.3.6. *Espectroscopia por Dispersão em Energia de Raios-X (EDS)*

Os espectros de EDS foram obtidos no mesmo equipamento utilizado para fazer MEV: microscópio de varredura Zeiss, modelo EVO LS15 com alto vácuo.

4.3.3.7. *Cromatografia em Fase Gasosa (CG-FID)*

Foram utilizadas as mesmas condições e equipamento descritos no tópico 3.3.3.7.

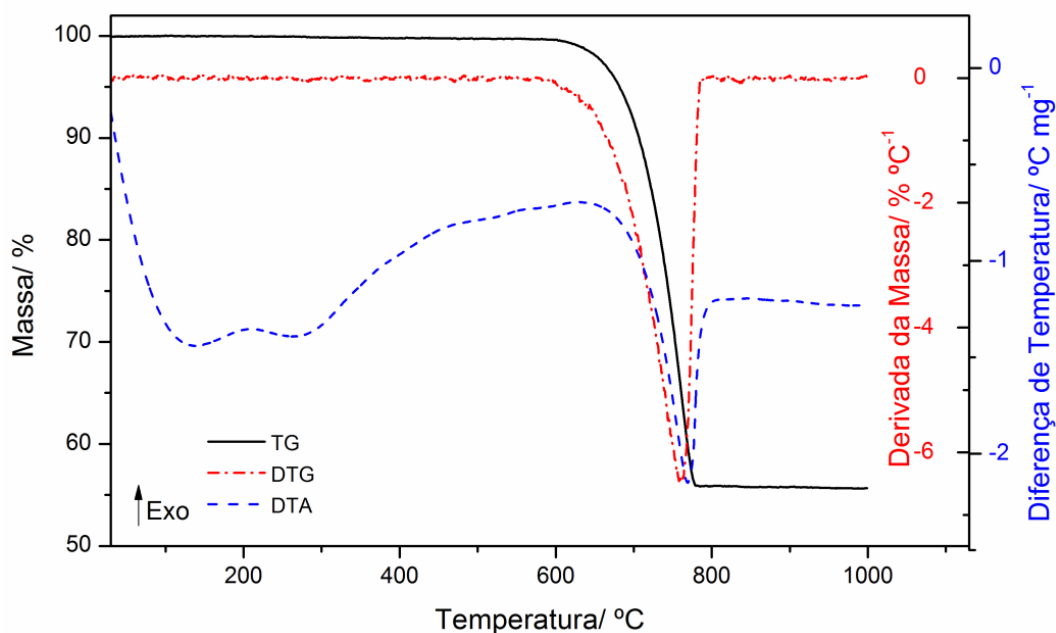
4.4. Resultados e discussão

4.4.1. Caracterização dos catalisadores e seus precursores

4.4.1.1. Termogravimetria/ Termogravimetria Derivada- Análise Térmica Diferencial Simultâneas (TG/DTG-DTA)

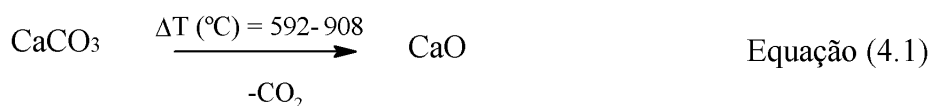
As curvas TG/DTG-DTA dos precursores carbonato de cálcio e carbonato básico de níquel (II) tetratratado, utilizados nas sínteses dos selenato de cálcio e selenato de níquel respectivamente, são mostradas nas Figuras 4.1 e 4.2.

Figura 4. 1. Curvas TG/DTG-DTA do CaCO_3 .



Fonte: da autora.

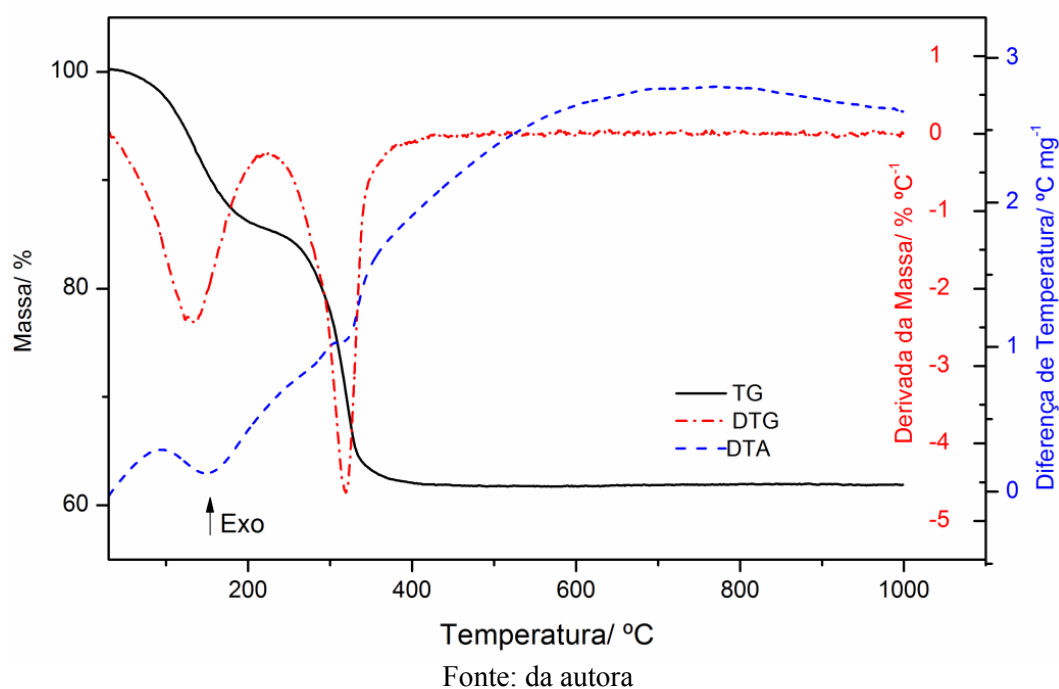
A curva TG do CaCO_3 mostra que a perda de massa deste material ocorre em uma única etapa, conforme visualizado pela curva DTG, no intervalo de 592 a 785 °C. Essa perda de massa foi de 44,13 % ($\Delta m_{\text{teórico}} = 43,97$ %), correspondendo ao pico endotérmico em 769 °C na curva DTA, atribuído a decomposição térmica do composto com liberação de CO_2 . O resíduo formado (CaO), de coloração branca, foi estável termicamente até 1000 °C e apresentou um teor de Ca igual a 39,78 % ($\text{Ca}_{\text{teórico}} = 40,04$ %). Um esquema da decomposição térmica do CaCO_3 é mostrado na Equação 4.1:



Esquema de Reação 1. Decomposição térmica do CaCO_3 em atmosfera de ar.
Fonte: da autora

Henmi e colaboradores afirmam que existem diversos tipos de carbonatos básicos de níquel, como $\text{NiCO}_3 \cdot 3\text{Ni(OH)}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $3\text{NiCO}_3 \cdot 4\text{Ni(OH)}_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, $5\text{NiCO}_3 \cdot 2\text{Ni(OH)}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ dentre outras fórmulas mínimas.¹⁸ A termogravimetria foi utilizada para confirmar a fórmula mínima e também a pureza indicada pelo fornecedor.

Figura 4. 2. Curvas TG/DTG-DTA do $2\text{NiCO}_3 \cdot 3\text{Ni(OH)}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

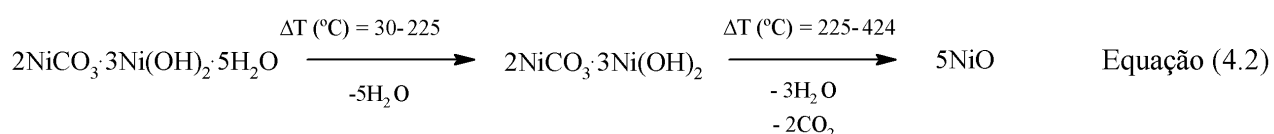


Fonte: da autora

As curvas TG/DTG-DTA do $2\text{NiCO}_3 \cdot 3\text{Ni(OH)}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ estão dispostas na Figura 4.2, observa-se que a sua decomposição ocorreu em duas etapas. A primeira perda de massa ($\Delta m = 14,69\%$) ocorre no intervalo entre 30-225 °C e é referente à desidratação do carbonato básico conforme evidenciado pelo pico endotérmico em 149 °C na curva DTA. Entretanto, realizando-se os cálculos teóricos esta perda está associada à liberação de cinco moléculas de água ($\Delta m_{\text{teórico}} = 14,87\%$) e não a quatro ($\Delta m_{\text{teórico}} = 12,26\%$), como indicado no rótulo do reagente. A segunda perda de massa ($\Delta m = 23,52\%$) ocorreu entre 225-425 °C e é proveniente da degradação do material, liberando água e gás carbônico ($\Delta m_{\text{teórico}} = 23,45\%$), gerando a endoterma na curva DTA entre 298-340

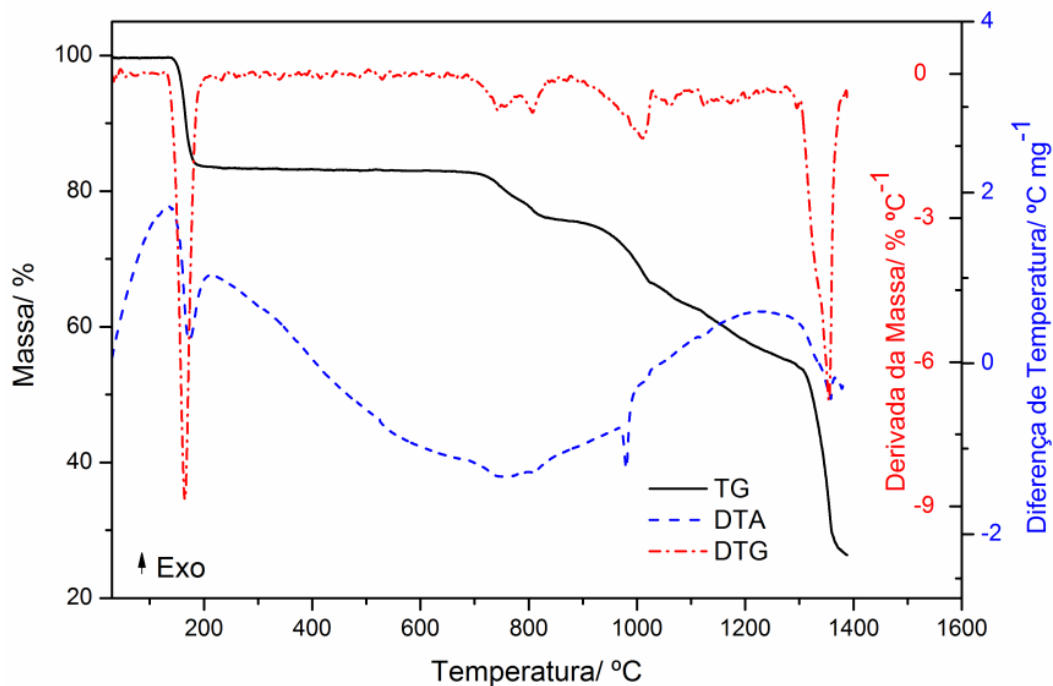
°C. O resíduo de coloração verde foi associado ao óxido de níquel (resíduo= 61,79 % e resíduo_{teórico}= 61,68 %) apresentando um teor de metal igual a 48,56 % (Ni_{teórico}= 48,47 %), valor dentro do intervalo indicado pelo fornecedor do reagente (45,0-52,5 %).¹⁹

Os produtos liberados da decomposição térmica do carbonato básico de níquel estão de acordo com os reportados pela literatura para outras fórmulas mínimas do composto.^{19,20} Desta forma a decomposição térmica do carbonato básico de níquel pentahidratado ocorre como descrito na Equação 4.2.



Esquema de Reação 2. Decomposição térmica do $2\text{NiCO}_3 \cdot 3\text{Ni}(\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ em atmosfera de ar.
Fonte: da autora

Figura 4.3. Curvas TG/DTG-DTA do $\text{CaSeO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

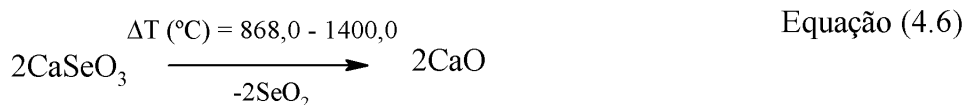
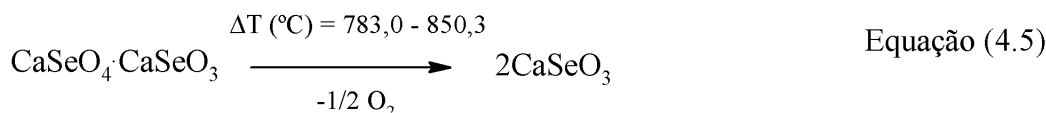
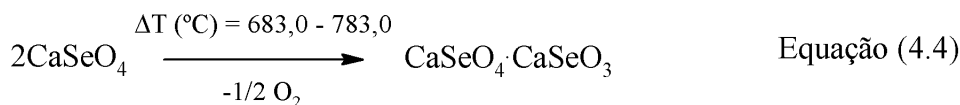
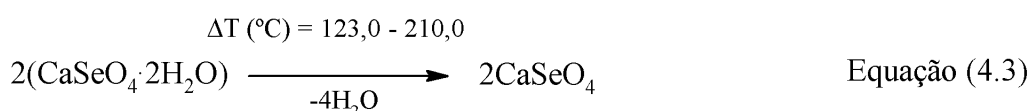


Fonte: da autora

As curvas TG/DTG-DTA do selenato de cálcio dihidratado ($\text{CaSeO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) estão dispostas na Figura 4.3. Observa-se que o composto apresentou ao menos seis etapas de perdas de massa, como demonstrado pela curva DTG, sendo a primeira associada à desidratação do composto como evidenciado pelo pico endotérmico na curva DTA. A

decomposição térmica do $\text{CaSeO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ é mostrado no Esquema 3, a desidratação do material é mostrada na Equação 4.3.

O material anidro foi termicamente estável até 683 °C, temperatura a qual se inicia a segunda perda de massa, associada à redução parcial do íon selenato para selenito formando o intermediário da reação $\text{CaSeO}_4 \cdot \text{CaSeO}_3$ (Equação 4.4); a terceira perda de massa ocorre imediatamente após o término da segunda, em que o restante do íon selenato é reduzido à selenito (Equação 4.5). As demais etapas de perdas de massa, quarta ($\Delta m = 9,46 \%$), quinta ($\Delta m = 11,11 \%$), e sexta ($\Delta m = 29,68 \%$), foram associadas à decomposição do selenito de cálcio (CaSeO_3) a óxido de cálcio (CaO), sendo o resíduo final da decomposição térmica (Equação 4.6). Todas as etapas de perda de massa citadas anteriormente estão associadas a picos endotérmicos na curva DTA.



Esquema de Reação 3. Decomposição térmica do $\text{CaSeO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ em atmosfera de ar.
Fonte: da autora

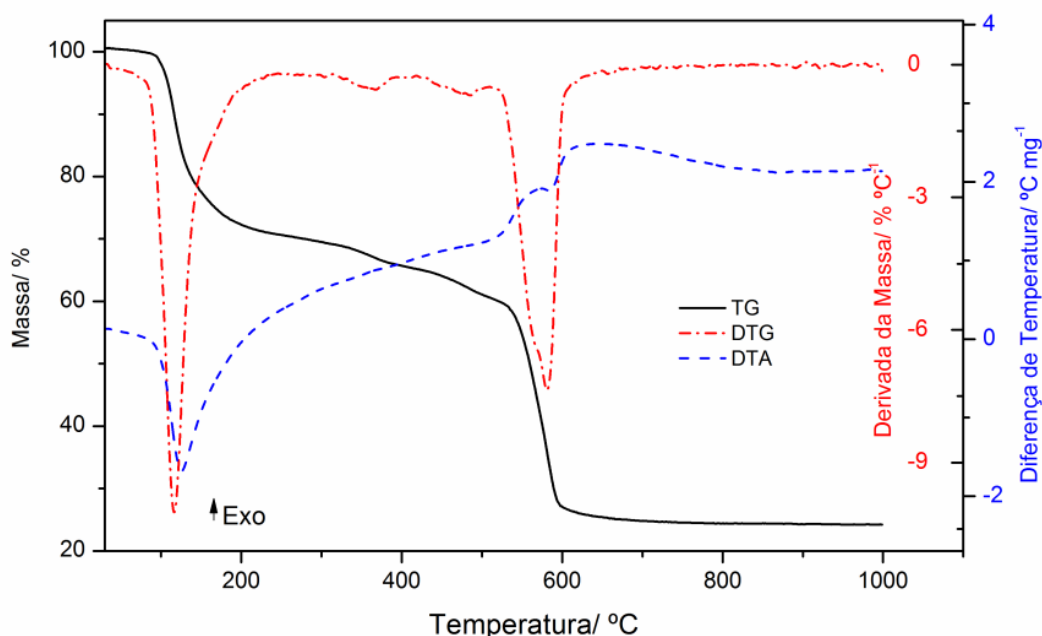
Nota-se que até 1400 °C (limite de temperatura do forno) a curva TG não apresentou um patamar de estabilidade; para tanto foi realizada a titulação complexométrica para determinar-se o teor de cálcio na amostra de $\text{CaSeO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. O indicador utilizado foi o calcon, seguindo-se a metodologia descrita na literatura.¹⁴ Os teores de Ca^{2+} obtidos por titulação; pela curva termogravimétrica (assumindo-se que o $\text{CaSeO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ decompôs-se completamente em CaO); e o valor teórico foram: 19,95 %, 19,95 %, e 19,95 %, respectivamente.

18,87 % e 18,29 %, respectivamente. Tais resultados indicam que mesmo não formando um patamar na curva TG, pode-se considerar o resíduo na curva a 1400 °C como CaO.

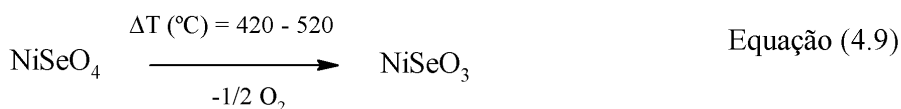
Os intervalos de temperatura, as porcentagens de perda de massa (experimentais e teóricas), bem como a temperatura de pico associados a cada evento térmico são mostrados na Tabela 4.1. Os resultados da decomposição térmica do $\text{CaSeO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ estão de acordo com o reportado pela literatura.¹⁵

As curvas TG/DTG-DTA do selenato de níquel hexahidratado ($\text{NiSeO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) estão dispostas na Figura 4.4; a curva TG indica que a decomposição térmica do material ocorreu em quatro etapas, e em temperaturas menores do que quando comparado com o selenato de cálcio dihidratado, como observado na Figura 4.3 e na Tabela 4.1. A primeira perda de massa, associada a um pico endotérmico na curva DTA, é atribuída à perda de cinco moléculas de água de cristalização. Assim como realizado anteriormente, o Esquema de Reação 4 mostra as reações de decomposição térmica do $\text{NiSeO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, enquanto que as demais informações como temperatura de pico, valores teóricos e experimentais das perdas de massa, bem como o intervalo em que estas ocorrem podem visualizados na Tabela 4.1.

Figura 4. 4. Curvas TG/DTG-DTA do $\text{NiSeO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.



Fonte: da autora



Esquema de Reação 4. Decomposição térmica do $\text{NiSeO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ em atmosfera de ar.
Fonte: da autora

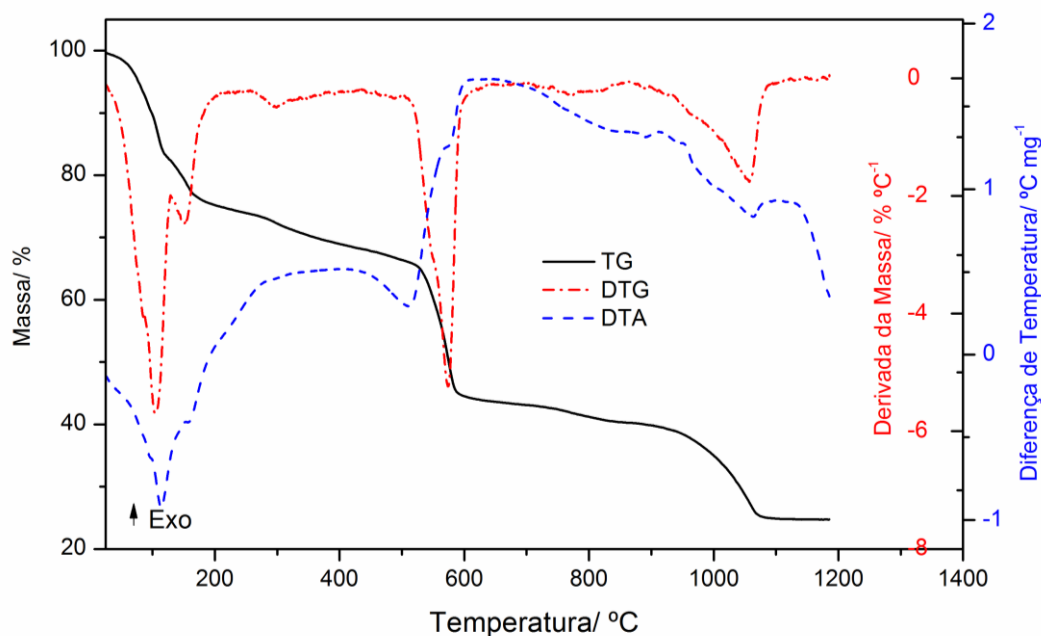
A segunda perda de massa também está associada à perda de uma molécula de água, mas de coordenação (Equação 4.8), no entanto nenhum evento térmico é observado na curva DTA. A redução do íon selenato para selenito ocorre na terceira perda de massa (Equação 4.9), distinta da última etapa de decomposição, conforme evidenciado pela curva DTG.

Na quarta e última perda de massa (Equação 4.10) o intermediário NiSeO_3 é convertido à NiO . O resíduo, de coloração verde, foi estável termicamente até 1000 °C e o difratograma do mesmo (Figura A.6.c) está de acordo com o reportado pela literatura.²¹ Ambas as perdas de massa, citadas anteriormente, estão relacionadas a eventos endotérmicos na curva DTA. Todas as etapas de decomposição térmica do $\text{NiSeO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ estão de acordo com as apresentadas pela literatura.¹⁶

As curvas TG/DTG-DTA do selenato de cálcio e níquel ($\text{CaSeO}_4 \cdot \text{NiSeO}_4$) estão dispostas na Figura 4.5. Nota-se que a curva TG do material apresenta todas as etapas de decomposição térmica dos respectivos selenatos individuais, praticamente nos mesmos intervalos de temperatura (exceto pela última); como pode ser visualizado e comparado na Tabela 4.1. As mesmas totalizam sete etapas de perda de massa de acordo com a curva DTG. Realizando-se os cálculos teóricos é possível sugerir que a primeira e a segunda perdas de massa estão associadas à desidratação do composto (Equação 4.11), que juntas resultam na perda de oito moléculas de água de cristalização (considerando-se a estequiometria molar de 1:1 $\text{CaSeO}_4 \cdot \text{NiSeO}_4$), os eventos estão associados aos

picos endotérmicos na curva DTA no mesmo intervalo de temperatura.

Figura 4. 5. Curvas TG/DTG-DTA do $(\text{CaSeO}_4 \cdot \text{NiSeO}_4) \cdot 10\text{H}_2\text{O}$



Fonte: da autora.

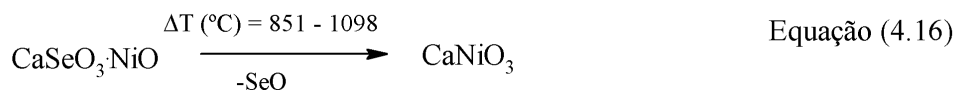
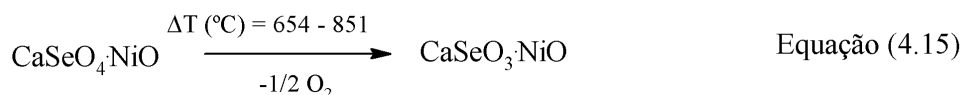
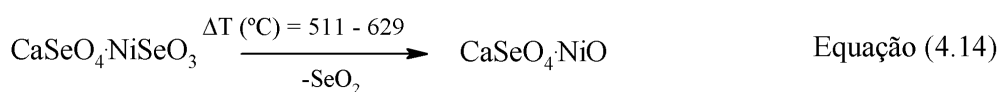
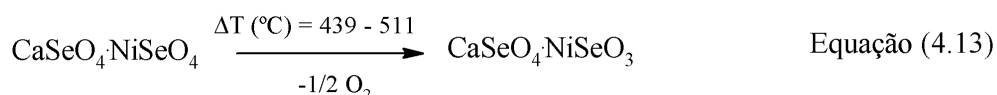
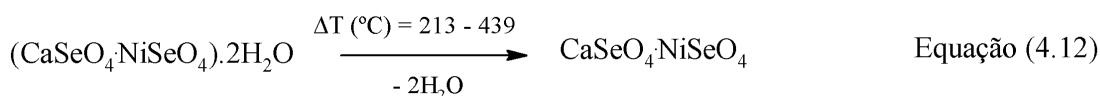
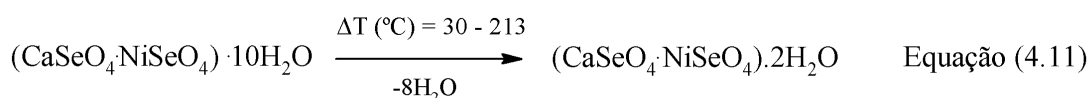
A terceira etapa é referente à perda de duas moléculas de água de coordenação (Equação 4.12). A decomposição do selenato de níquel anidro em óxido de níquel ocorre na quarta e quinta etapa, em que o íon selenato é reduzido a selenito (Equação 4.13) e seguido da liberação do dióxido de selênio (Equação 4.14), respectivamente. Ao fim da quinta perda obteve-se o intermediário de decomposição $\text{CaSeO}_4 \cdot \text{NiO}$, como visualizado na Equação 4.14 no Esquema 5. A decomposição referente ao CaSeO_4 iniciou-se apenas em 654 °C (sexta etapa), em que o intermediário $\text{CaSeO}_3 \cdot \text{NiO}$ é obtido (Equação 4.15).

Na sétima etapa de decomposição nota-se que a temperatura final (1069 °C) foi menor do que a observada na curva referente ao $\text{CaSeO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (1400 °C); tal fato poderia estar associado a presença do NiO , que atuaria como catalisador na decomposição térmica do CaSeO_4 . Isto é observado na decomposição térmica do CaSO_4 na presença de pequenas quantidades de óxido de metais de transição.²² Porém, para que isso ocorresse, esperava-se uma perda de massa teórica ($\Delta m_{\text{teórico}}$) de 19,64 % proveniente da liberação de SeO_2 (considerando que a amostra era apenas uma mistura física); no entanto o valor experimental (Δm) foi de 16,66 %. Claramente ocorreu algum

evento térmico diferente de apenas uma aceleração na decomposição do CaSeO_4 proporcionada pelo NiO .

A fim de investigar melhor esta etapa de decomposição térmica, outras propostas foram consideradas. Todas elas foram baseadas em trabalhos na literatura que reportaram algum evento térmico semelhante ao NiO na presença de algum sal alcalino, ou ao CaSO_4 na presença de algum sal ou óxido de metais de transição.

A primeira foi considerar como resíduo da decomposição térmica os óxidos dos respectivos metais: $\text{CaO} \cdot \text{NiO}$ ou $\text{CaO} \cdot \text{NiO}_2$ ou ainda $(2\text{CaO}) \cdot \text{Ni}_2\text{O}_3$, que apresentam valores teóricos residuais de 23,15 %, 25,98 % e 24,57% respectivamente, não muito distantes do valor obtido experimentalmente (25,74 %). Como técnica auxiliar na identificação do resíduo, utilizou-se a difratometria de Raios-X, o difratograma obtido está disposto na Figura A.6.a.



Esquema de Reação 5. Decomposição térmica do $(\text{CaSeO}_4 \cdot \text{NiSeO}_4) \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ em atmosfera de ar.
Fonte: da autora

No entanto quando comparado aos difratogramas dos óxidos, levados em consideração nos cálculos (CaO , NiO , NiO_2 e Ni_2O_3), relatados na literatura^{21,23,24}

(Figuras A.6.b, A.6.c e A.6.d, anexo A) alguns picos difratados não correspondem. Em especial o pico em $2\theta = 22,2^\circ$ (marcado com um * vermelho na Figura A.6.a) o qual não é observado nos difratogramas referentes ao CaO (Figura A.6.b) e NiO (Figura A.6.c). No difratograma referente ao NiO₂ (Figura A.6.d) existe um pico em $2\theta = 19,6^\circ$, mas é considerado muito distante do pico citado anteriormente. Logo pela associação das técnicas TG-DTA e DRX, exclui-se a formação de resíduos mistos entre CaO e os óxidos mais comuns de níquel: CaO·NiO ou CaO·NiO₂ ou ainda Ni₂O₃.

A segunda hipótese foi a formação de um resíduo que apresentasse em sua composição NiSe proveniente de um processo chamado corrosão a quente do NiO, que foi adaptado de um processo que pode ocorrer em altas temperaturas quando este óxido é aquecido na presença de sulfato de sódio (Na₂SO₄).^{25,26} Para isto acontecer os cálculos teóricos indicavam $\Delta m_{\text{teórico}} = 16,81\%$. Realizou-se dois testes qualitativos, que indicam a presença de selênio:²⁷ o primeiro consistiu na diluição do resíduo em ácido sulfúrico concentrado, seguido da diluição com água. O segundo foi um teste a seco: o resíduo umedecido foi colocado sobre uma moeda de prata. Para ambos os testes não foi possível concluir se há ou não selênio no resíduo, visto que a coloração verde da solução ácida e a nódoa preta observados nos testes qualitativos podem ser provenientes do níquel. Para corroborar com os resultados, realizou-se o EDS na amostra, o espectro obtido pode ser visualizado na Figura A.7 (Anexo). Nota-se que a técnica não detectou a presença de selênio, indicando que não existe NiSe no resíduo da decomposição térmica do (CaSeO₄·NiSeO₄)·10H₂O. Este resultado excluiu também a terceira possibilidade: formação de CaSe, que pode ser proveniente da decomposição do CaSeO₄ e depende da pressão parcial dos gases no sistema.²⁸

Com estas possibilidades descartadas, considerou-se a formação do niquelato de cálcio (CaNiO₃), que é considerado um tipo de perovisquita. Os cálculos teóricos relacionados à curva TG indicam que a $\Delta m_{\text{teórico}} = 16,81\%$ e o $\text{resíduo}_{\text{teórico}} = 25,72\%$, valores muito próximos dos experimentais ($\Delta m = 16,66\%$ e $\text{resíduo} = 25,72\%$ respectivamente). Esta hipótese está coerente com o EDS, que mostra apenas os elementos Ni, Ca e O e também com os resultados de DRX. A Tabela A.2 mostra uma comparação entre a posição dos picos difratados pelo resíduo da decomposição térmica do (CaSeO₄·NiSeO₄)·10H₂O, e a posição dos picos reportados pela literatura,²⁹ considerando-se o resíduo térmico o CaNiO₃; além dessa comparação exibe os valores

I/I_0 , e d_{hkl} calculados a partir do difratograma obtido neste trabalho.

Tabela 4. 1. Intervalos de temperatura ($\theta^{\circ}\text{C}$), perdas de massa (Δm) e temperatura do pico (T_p) observados em cada etapa nas curvas TG/DTG-DTA dos selenatos de cálcio, níquel e duplo de cálcio e níquel .

Material		1ª etapa	2ª etapa	3ª etapa	4ª etapa	5ª etapa	6ª etapa	7ª etapa	Resíduo	
									m/%	m _{teor.} / %
CaSeO₄·2H₂O	$\theta/ ^{\circ}\text{C}$	123-210	683-783	783-850	868-1033	1033-1276	1276-1400			
	$\Delta m/\%$	16,20	4,01	3,12	9,46	11,11%	29,68			
	$\Delta m_{\text{teor.}}/\%$	16,44	3,65	3,65		50,66		-	26,42	25,60
	$T_p/^{\circ}\text{C}$	172 ↓	(673-840)*		980,2 ↓ (1000-1024)*	1109 ↓	1305 ↓ 1358 ↓ 1378 ↓			
NiSeO₄·6H₂O	$\theta/ ^{\circ}\text{C}$	30-230	230-420	420-520	520-665					
	$\Delta m/\%$	29,47	6,62	4,39	35,82					
	$\Delta m_{\text{teor.}}/\%$	29,07	5,81	5,17	35,72	-	-	-	23,70	24,23
	$T_p/^{\circ}\text{C}$	125 ↓	-	(480-533)*	586 ↓					
(CaSeO₄·NiSeO₄) ·10H₂O (Ar)	$\theta/ ^{\circ}\text{C}$	30-129	129-213	213-439	439-511	511-629	654-851	851-1098		
	$\Delta m/\%$	17,30	7,44	6,09	2,96	20,72	3,09	16,66		
	$\Delta m_{\text{teor.}}/\%$		25,51	6,38	2,83	19,66	2,83	16,81	25,74	25,98
	$T_p/^{\circ}\text{C}$	98 ↓ 113 ↓	147-184	-	(433-530)*	574 ↓	(717-849)*	(717-1089)*		
(CaSeO₄·NiSeO₄) ·10H₂O (N₂)	$\theta/ ^{\circ}\text{C}$	30-132	132-223	223-440	440-514	514-658	681-865	865-1100		
	$\Delta m/\%$	17,10	7,16	6,02	3,05	21,64	2,97	16,3	25,76	25,98
	$T_p/^{\circ}\text{C}$	114 ↓	(136-188)	(266-389)*	(488-534)*	576 ↓	(770,0-867,0)*	971 ↓ 1069 ↓		

↓ pico endotérmico; * endoterma

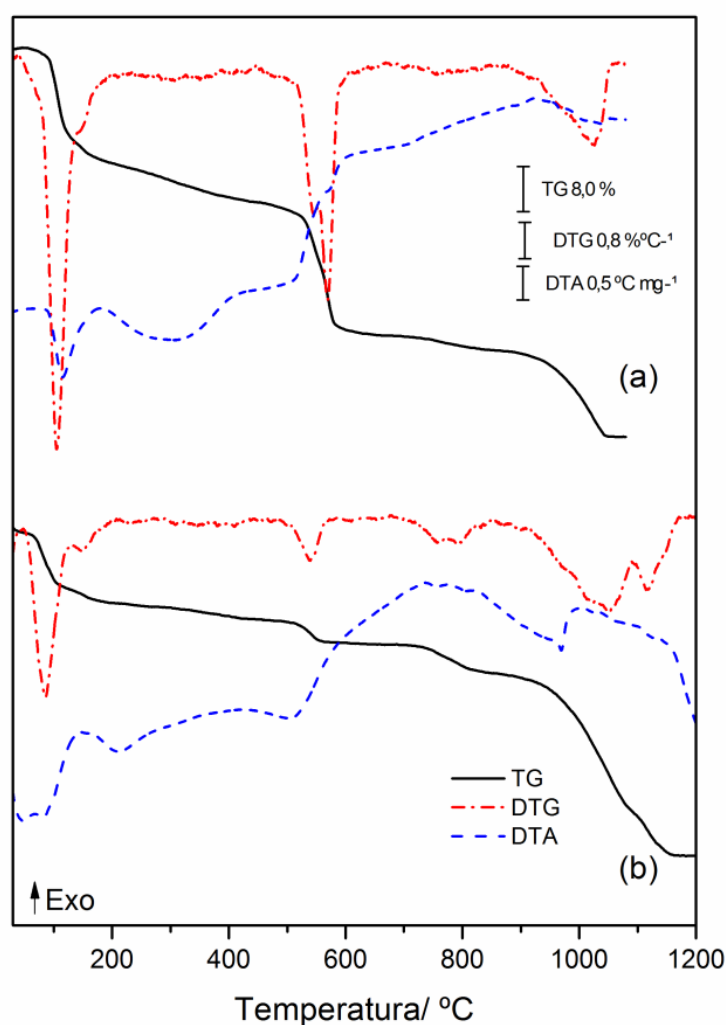
Fonte: da autora.

Outro indicativo da formação do CaNiO_3 é que a imagem MEV deste material, disposta na Figura A.8, mostra a homogeneidade na superfície da amostra, indicando que a fase formada é uma só.

Com o auxílio das três técnicas (TG-DTA, DRX e EDS) na identificação do resíduo, é possível propor a Equação 4.16, disposta no Esquema 5 e referente a sétima etapa de decomposição do $(\text{CaSeO}_4 \cdot \text{NiSeO}_4) \cdot 10\text{H}_2\text{O}$.

A fim de verificar o comportamento do $(\text{CaSeO}_4 \cdot \text{NiSeO}_4) \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ em atmosfera inerte, foi realizada a curva TG sob N_2 . As curvas TG/DTG-DTA resultantes estão dispostas na Figura 4.6.a:

Figura 4. 6. Curvas TG/DTG-DTA (a) $(\text{CaSeO}_4 \cdot \text{NiSeO}_4) \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ em atmosfera de N_2 e (b) mistura física entre NiSeO_4 e $\text{CaSeO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.



Fonte: da autora.

Nota-se que o intervalo de temperatura, bem como as perdas de massa são coerentes

com os obtidos sob atmosfera de ar e podem ser visualizados também na Tabela 4.1. Além disso, a taxa de degradação obtida na sétima etapa sobre atmosfera de ar e de nitrogênio foram bem próximas: $0,0181 \text{ mg } ^\circ\text{C}^{-1}$ e $0,0171 \text{ mg } ^\circ\text{C}^{-1}$ respectivamente. Estes resultados corroboram com o mecanismo de degradação proposto anteriormente (Equação 4.16 do Esquema 5), mostrando que a sétima etapa de decomposição é independente da atmosfera.

A fim de entender melhor esta decomposição e verificar se o selenato duplo de cálcio e níquel é apenas uma mistura física ou um sal duplo, calcinou-se o selenato de níquel a $700,0^\circ\text{C}$ por uma hora e realizou-se uma mistura física entre o resíduo desta calcinação e o selenato de cálcio dihidratado, na proporção Ca:Ni 1:1, como obtido no selenato duplo. Uma curva TG-DTA desta mistura foi realizada sob mesmas condições que a amostra do selenato duplo, inclusive massa amostral. As curvas TG/DTG-DTA resultantes podem ser observadas na Figura 4.6.b. Nota-se que os eventos na curva DTA são bem semelhantes aos associados na decomposição do $(\text{CaSeO}_4 \cdot \text{NiSeO}_4) \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, indicando que a amostra é apenas uma mistura física, e não um sal duplo.

4.4.1.2. *Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)*

A curva DSC do $\text{CaSeO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ foi realizada no intervalo de $25\text{--}300^\circ\text{C}$ e está disposta na Figura 4.7. Nota-se um decaimento na linha base seguida de um evento endotérmico com $T_p = 205^\circ\text{C}$ e $\Delta H = 100,2 \text{ J g}^{-1}$, associado a primeira perda de massa do composto na curva TG (liberação de 2 moléculas de água). As imagens foto DSC do material estão dispostas na Figura 4.8, a amostra inicialmente é branca, no entanto é possível ver a o reflexo da luz na superfície da amostra a 25°C (Figura 4.8.a). Nota-se que conforme a temperatura vai aumentando o reflexo na superfície varia, deixando a amostra ligeiramente mais opaca (Figuras 4.8.b), o que pode estar relacionado ao decaimento da linha base na curva DSC no início da análise. Esta mudança na superfície amostral aumenta quando o evento endotérmico associado à desidratação está ocorrendo, como observado em 150°C (Figura 4.8.c) e 183°C (Figura 4.8.d). Após a temperatura de pico do evento endotérmico (205°C) a amostra continua branca, no entanto mais opaca que anteriormente. (Figura 4.8.e), indicando que a perda de água proporciona este efeito na amostra. Na curva DSC (Figura 4.7), quando a linha base deveria retornar, observa-se um evento exotérmico ($T_p = 226^\circ\text{C}$) seguido do decaimento contínuo da linha base. Sugere-se que este evento seja a recristalização material, visto que a desidratação do material pode proporcionar a amorfização do mesmo. Esta hipótese será melhor discutida no próximo tópico, relacionado à técnica DRX (Tópico 4.4.1.3)

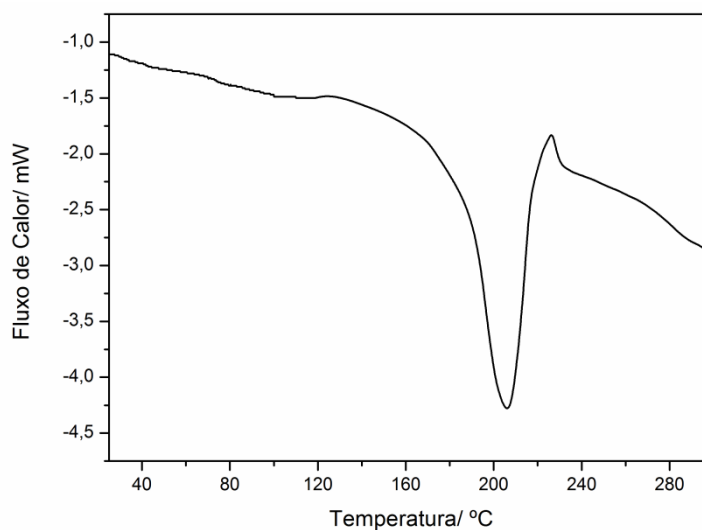
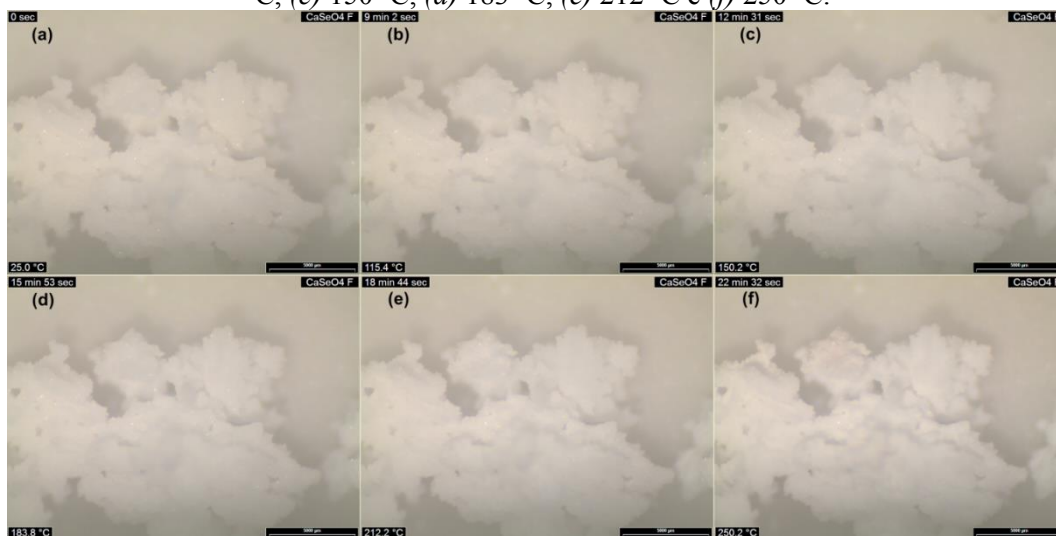


Figura 4. 7. Curva DSC do $\text{CaSeO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.
Fonte: da autora.

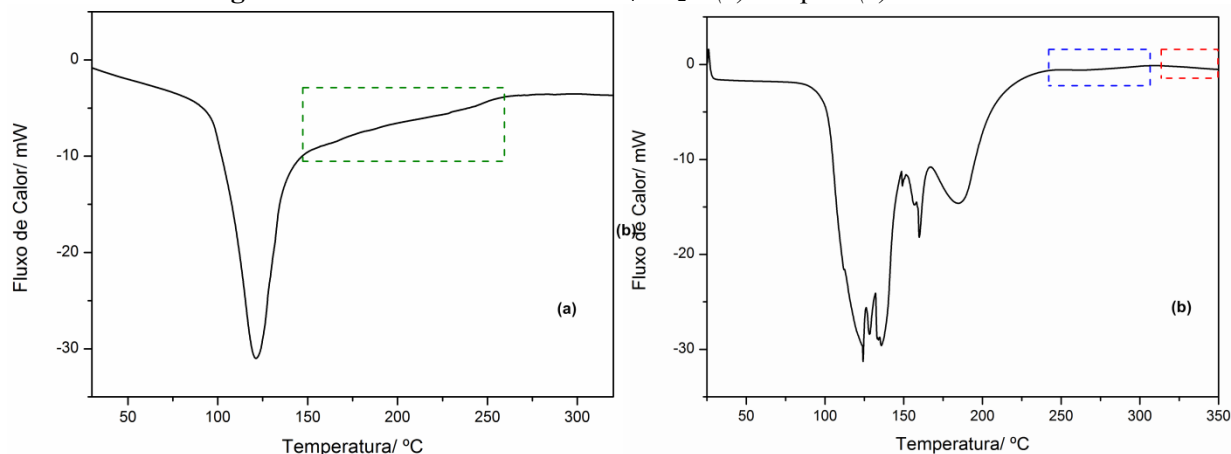
Figura 4. 8. Imagens foto-DSC obtidas para o $\text{CaSeO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ nas temperaturas de (a) 25 °C, (b) 115 °C, (c) 150 °C, (d) 183 °C, (e) 212 °C e (f) 250 °C.



Fonte: da autora.

A curva DSC referente ao $\text{NiSeO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Figura 4.9.a) mostra um pico largo com $T_p = 149$ °C, esse evento está de acordo com o observado na curva DTA na Figura 4.4 e é referente a primeira perda de massa. A segunda etapa de decomposição na curva TG não apresentou nenhuma alteração na curva DTA, no entanto observa-se na curva DSC que existe um segundo evento térmico, menos intenso que o primeiro, que ocorre entre 150 e 258 °C; temperatura a qual a linha base é retomada na curva DSC.

Figura 4. 9. Curvas DSC do $\text{NiSeO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (a) em pó e (b) em cristal.



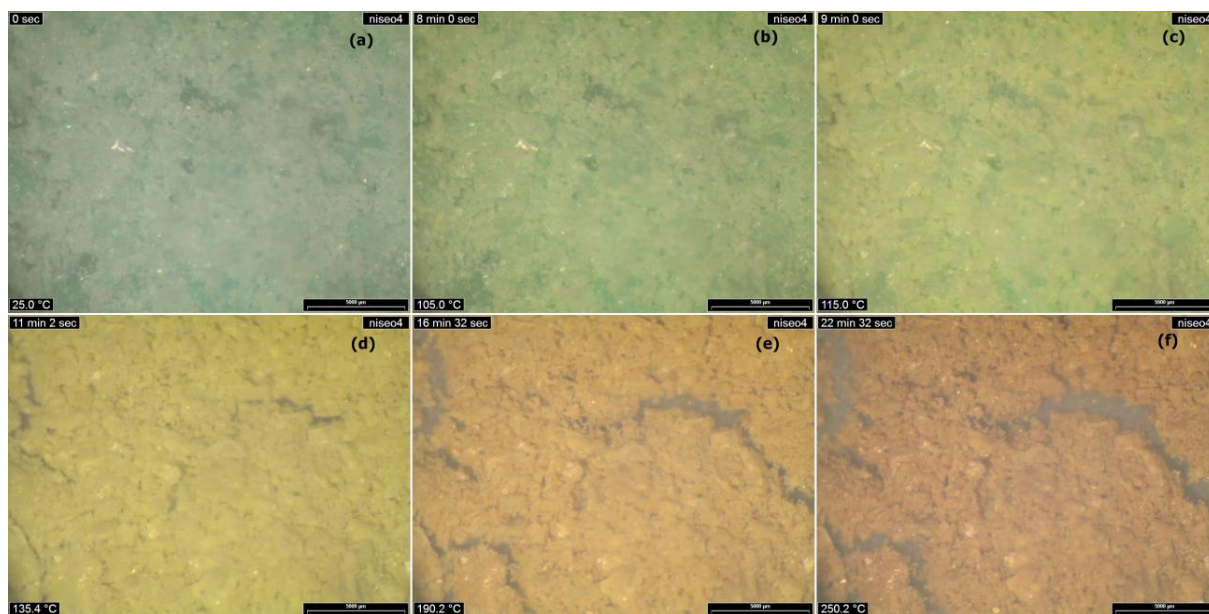
Fonte: da autora.

Para melhor visualização o evento está marcado em verde Na Figura 4.9. As imagens foto DSC do $\text{NiSeO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ estão dispostas na Figura 4.10: a amostra varia de verde para laranja de acordo com a evaporação das moléculas de hidratação (Figuras 4.10.a a 4.10.f), comparando-se a Figura 10.e ($T = 190\text{ °C}$) com a Figura 10.f ($T = 250\text{ °C}$) é possível ver a leve variação no tom alaranjado, além da contração da amostra, indicando que ocorre a evaporação de água na terceira perda de massa na curva TG.

Devido a alta solubilidade do $\text{NiSeO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ em meio aquoso, foi possível a obtenção de cristais maiores do material. Para avaliar melhor a variação de cor do composto em função da temperatura, foi realizada a análise foto DSC de um dos cristais. A curva resultante é mostrada na Figura 4.9.b e as imagens foto DSC na Figura 4.11.

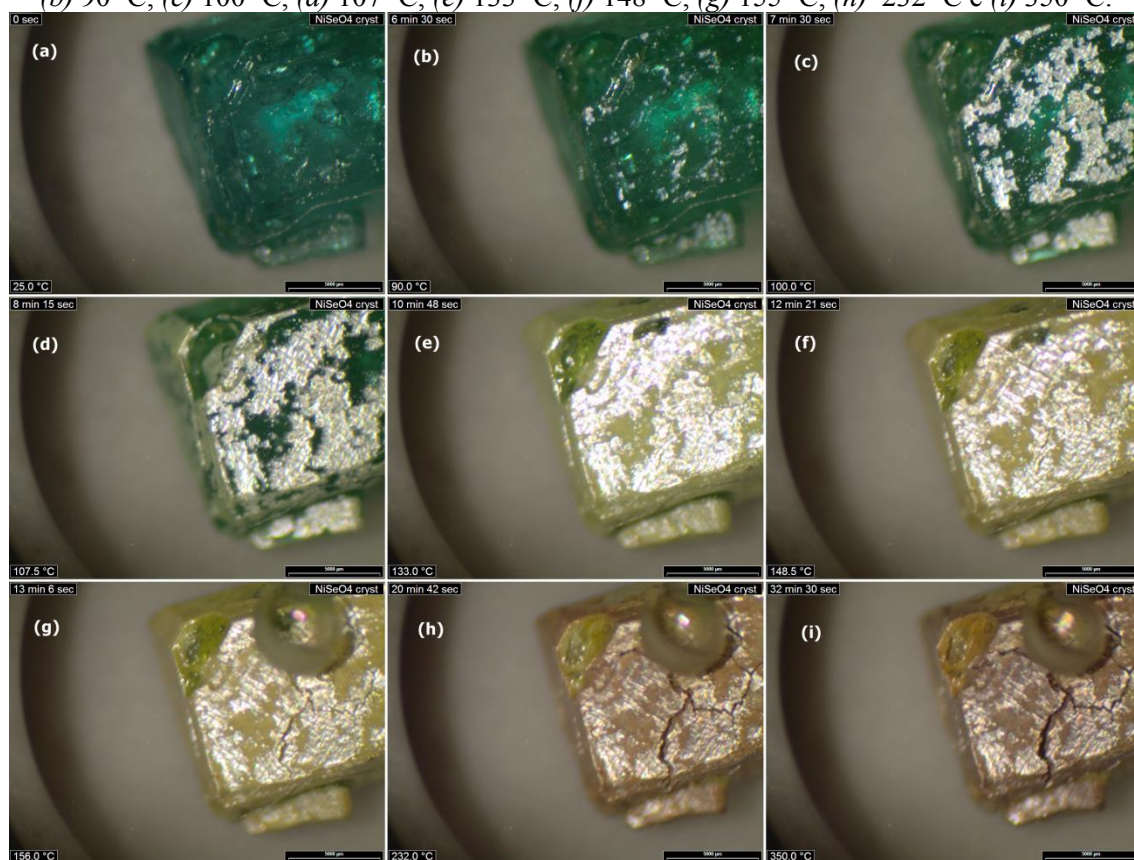
Na amostra sob a forma de cristal nota-se mais picos endotérmicos no que a amostra em pó, ao menos 10 eventos. Os primeiros oito eventos térmicos são todos endotérmicos e possuem temperaturas de picos em: 100 °C ; 128 °C ; 133 °C ; 137 °C ; 148 °C ; 156 °C ; 159 °C e 187 °C . Todos estes eventos resultam em uma entalpia total (ΔH) de $738,0\text{ J g}^{-1}$. O nono evento endotérmico ocorre entre 250 °C e 299 °C e resulta em uma entalpia $\Delta H = 2,5\text{ J g}^{-1}$. No entanto, ele é muito sutil perante os anteriores, logo o mesmo está destacado em um quadrado azul na curva DSC da Figura 4.10.b. Assim como o nono, o décimo evento está destacado na Figura 4.10.b em vermelho pela mesma razão; porém não é possível determinar o intervalo, nem a entalpia do processo, visto que o mesmo inicia-se em 314 °C e não é possível observar o retorno da linha base até o fim da análise em 350 °C .

Figura 4. 10. Imagens foto-DSC obtidas para o $(\text{NiSeO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$ em pó nas temperaturas de (a) 25 °C, (b) 105 °C, (c) 115 °C, (d) 135 °C, (e) 190 °C e (f) 250 °C.



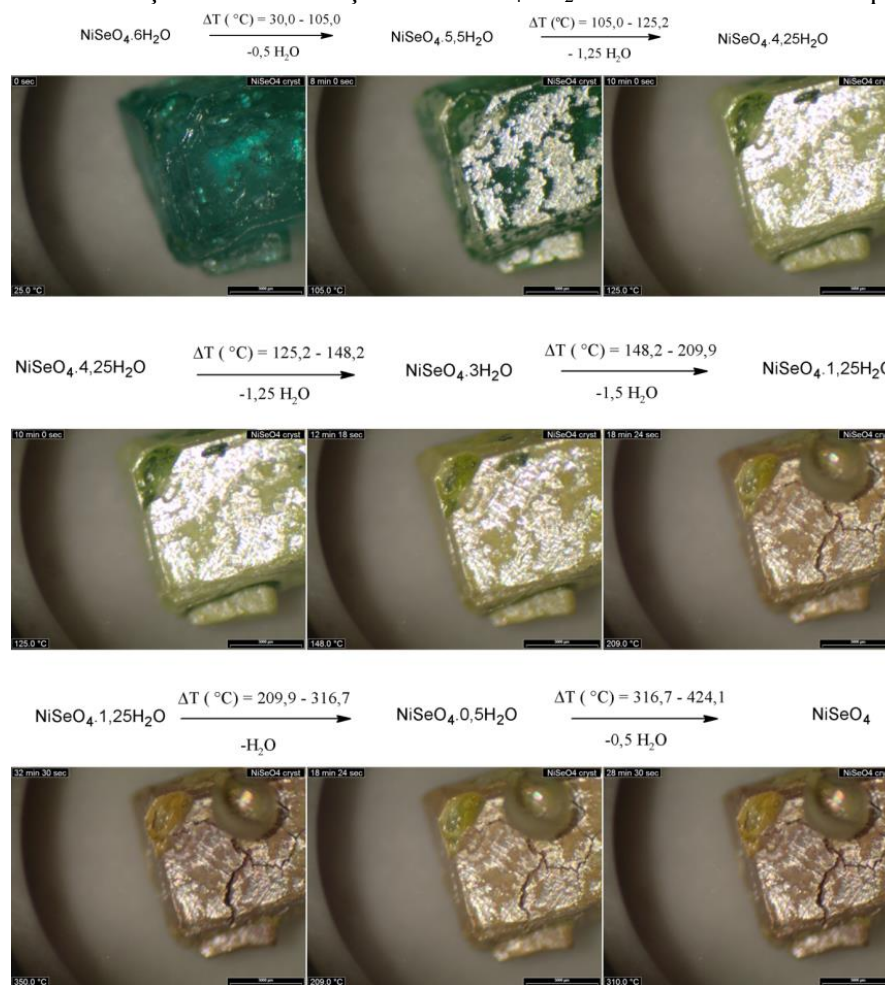
Fonte: da autora.

Figura 4. 11. Imagens foto-DSC obtidas para o $(\text{NiSeO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$ em pó nas temperaturas de (a) 25 °C, (b) 90 °C, (c) 100 °C, (d) 107 °C, (e) 133 °C, (f) 148 °C, (g) 155 °C, (h) 232 °C e (i) 350 °C.



Fonte: da autora.

Figura 4. 12. Reações de desidratação do $\text{NiSeO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ com o aumento da temperatura.



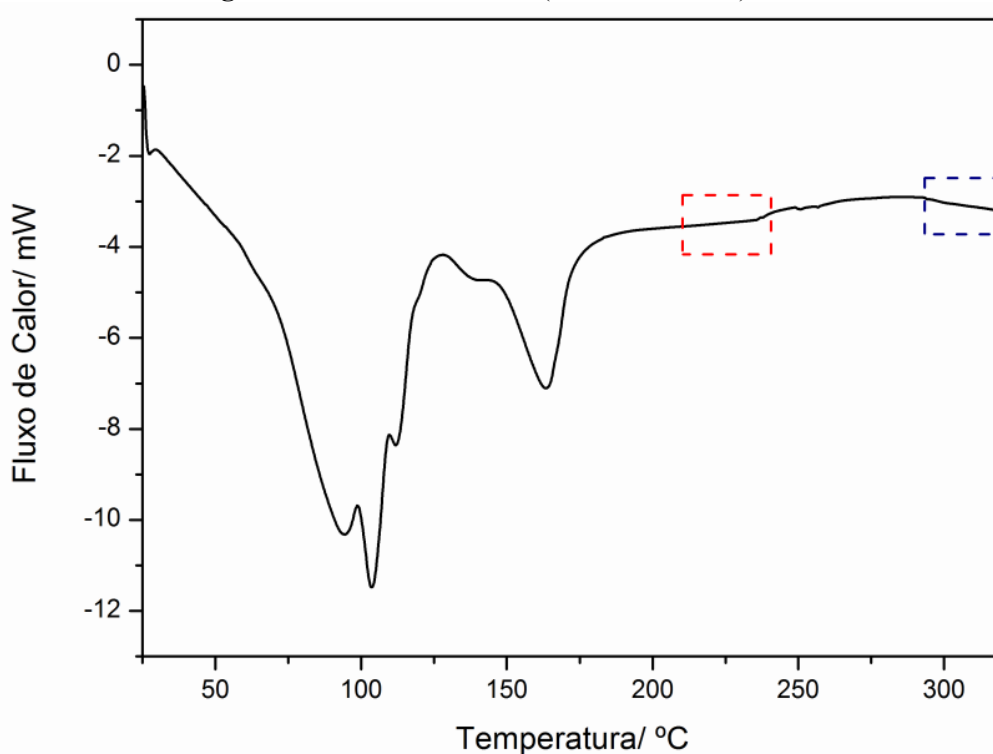
Fonte: da autora.

Na discussão realizada previamente (seção 4.4.1.1) o $\text{NiSeO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ perde 5 moléculas de água no intervalo entre 30 °C e 230 °C (Equação 4.7 do Esquema de reação 4) e a última molécula entre 230 °C e 420 °C (Equação 4.8). Devido a maior sensibilidade do DSC, é possível propor as etapas de desidratação mais detalhadas do que realizado anteriormente e combiná-las com as imagens foto DSC. As curvas TG/DTG-DTA do $\text{NiSeO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ cristal estão dispostas na Figura A.9 (Apêndice A), como observado as etapas de decomposição são muito similares às obtidas para o material em pó (Figura 4.4). O $\text{NiSeO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ cristal perde 0,5 molécula de H_2O no intervalo entre 30 °C e 105 °C ($\Delta m = 3,21 \%$ e $\Delta m_{\text{teórico}} = 2,91 \%$); as próximas duas perdas de massa ocorrem nos intervalos 105-125 °C ($\Delta m = 7,17 \%$) e 125-148 °C ($\Delta m = 6,94 \%$), ambas correspondem a liberação de 1,25 moléculas de água em cada etapa ($\Delta m_{\text{teórico}} = 7,27 \%$); O $\text{NiSeO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ apresenta coloração verde/amarelo, como mostrado na Figura 4.11.f. Esse material libera 1,5 H_2O entre 148-209 °C ($\Delta m = 9,49 \%$ e $\Delta m_{\text{teórico}} =$

8,72 %); 1 H₂O entre 209- 316 °C ($\Delta m = 5,33$ % e $\Delta m_{\text{teórico}} = 5,81$ %) e 0,5 H₂O entre 316- 424 °C ($\Delta m = 2,82$ % e $\Delta m_{\text{teórico}} = 2,91$ %). A Figura 4.12 mostra as etapas de reações (calculadas pela curva TG), juntamente com a variação de cor do cristal com o aumento da temperatura (foto-DSC).

A curva DSC do (CaSeO₄·NiSeO₄)·10H₂O estão dispostas na Figura 4.13, observa-se ao menos sete eventos térmicos no intervalo de 30 a 320 °C, todos associados a desidratação do composto.

Figura 4. 13. Curva DSC do (CaSeO₄·NiSeO₄)·10H₂O.



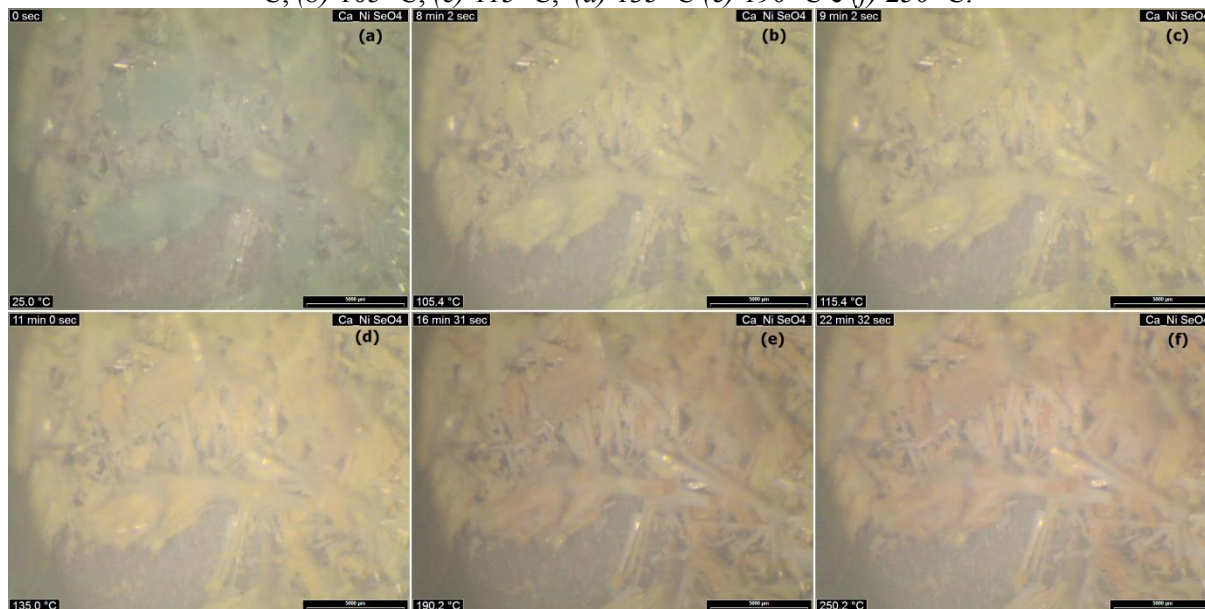
Fonte: da autora.

Os três primeiros eventos ocorrem muito próximos, não observando o retorno da linha base na curva DSC; estes eventos apresentam temperaturas de pico $T_p = 86$ °C, $T_p = 100$ °C e $T_p = 109$ °C e juntos resultam em uma entalpia (ΔH) de 505,40 J g⁻¹. Estes eventos são todos associados à primeira perda de massa na curva TG deste material (Figura 4.5), a curva DTA mostra apenas dois eventos devido à proximidade entre eles. Os dois próximos eventos endotérmicos, quarto e quinto, consistem em um ombro entre 130 e 144 °C e um pico largo com $T_p = 163$ °C, respectivamente; como no caso anterior os eventos não retornam a linha base de maneira independente, logo, juntos resultam em $\Delta H = 103,2$ J g⁻¹. Ambos os eventos são muito sutis e são observados na curva DTA como um único evento, na forma de uma

endoterma entre 147 e 184 °C e são associados à segunda perda de massa na curva TG. Os próximos indícios de eventos térmicos, sexto e sétimo, são extremamente sutis na curva DSC e não são perceptíveis na curva DTA na Figura 4.5 referente à terceira perda de massa. O sexto é observado entre 206 e 238 °C (marcado em vermelho na Figura 4.13) e o outro tem início em 292 °C não sendo possível determinar o final do mesmo devido ao término da análise, o evento está marcado em azul na curva DSC.

As imagens referentes à amostra $(\text{CaSeO}_4 \cdot \text{NiSeO}_4) \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ obtidas por foto DSC estão dispostas na Figura 4.14. A falta de interação entre os compostos é visível. A 25 °C é possível ver que existem tonalidades diferentes na amostra (Figura 4.14.a). No entanto, conforme a amostra é aquecida (Figuras 4.14.b a 4.14.e) partes da amostra vão variando de verde para amarelo e consequentemente um tom alaranjado, enquanto que as demais continuam brancas. Estes comportamentos são observados nas amostras isoladas, o $\text{CaSeO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ apresenta-se branco durante toda o intervalo de temperatura (Figura 4.8.a até 4.8.f), enquanto que o composto de níquel (Figuras 4.10.a a 4.10.f) apresenta todas as transições de cores observadas em algumas partes da amostra do selenato duplo, transições estas associadas à quantidade diferentes de água de hidratação no composto como discutido anteriormente.

Figura 4. 14. Imagens foto-DSC obtidas para o $(\text{CaSeO}_4 \cdot \text{NiSeO}_4) \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ nas temperaturas de (a) 25 °C, (b) 105 °C, (c) 115 °C, (d) 135 °C (e) 190 °C e (f) 250 °C.



Fonte: da autora.

4.4.1.3. Difractometria de Raios-X (DRX)

O difratograma do $\text{CaSeO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ é mostrado na Figura 4.15.a. Nota-se que a amostra apresenta alta cristalinidade e picos bem distintos entre si. Como descrito na literatura, o CaSeO_4 apresenta três estruturas cristalinas que seguem os sistemas cristalinos: ortorrômbico, monoclinico e tetragonal, e recentemente mais um polimorfo foi proposto dentro do sistema cristalino monoclinico, que se estabiliza quando aplicada uma pressão elevada.^{30,31} Realizando-se a busca no ICSD com a composição química do selenato de cálcio, os difratogramas obtidos apresentam os mesmos picos de difração que a amostra deste trabalho, no entanto o pico mais intenso, considerado 100%, não é o mesmo.³⁰⁻³² Isto pode estar relacionado ao fato de que nem todas as estruturas cristalinas obtidas são enviadas a este banco de dados, além disso López-Moreno e colaboradores afirmam que a cristalografia dos selenatos ainda pode ser amplamente explorada.³¹

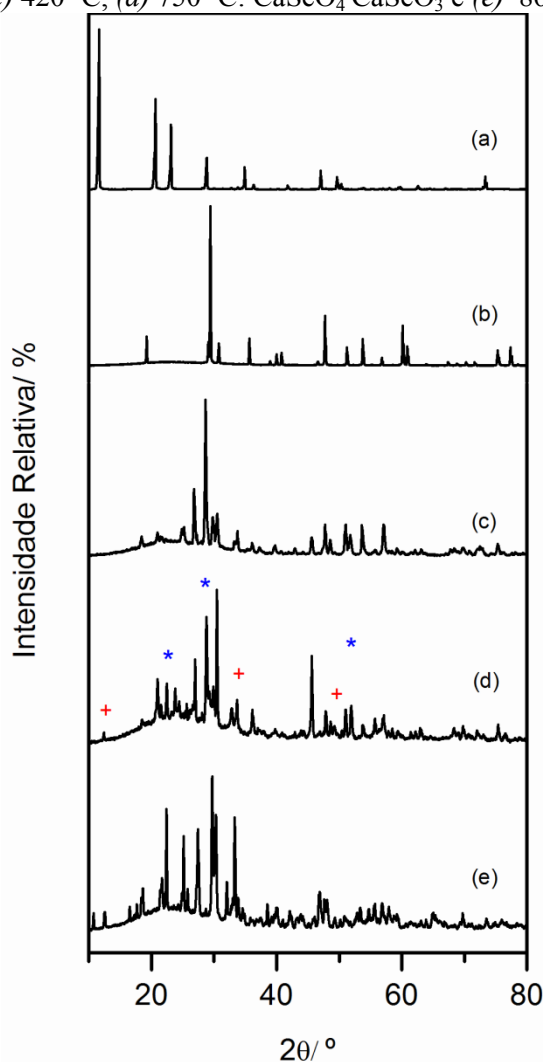
A fim de entender melhor o comportamento da curva DSC do material (Figura 4.7) a amostra foi aquecida até 250 °C (CaSeO_4), temperatura posterior ao pico exotérmico ($T_p = 226$ °C) atribuído a uma transição cristalina do material. O difratograma resultante é exibido na Figura 4.15.b. Comparando-se com o difratograma do material diidratado (Figura 4.15.a) nota-se que a posição do pico 100% ($2\theta = 29,4^\circ$) foi alterada. Além disso, claramente o difratograma é diferente e está de acordo com a Ref. [33], a qual reporta a estrutura cristalina do CaSeO_4 amorfo. Tais resultados confirmam que o pico exotérmico em 226 °C na curva DSC corresponde a uma transição cristalina do material após a liberação de duas moléculas de água (confirmado pela curva TG). O difratograma do CaSeO_4 calcinado por 1 hora a 420 °C (utilizado como catalisador na reação de transesterificação) está disposto na Figura 4.15.c. A calcinação induziu a formação de um dos seus polimorfos, discutido previamente, a amostra perdeu parcialmente sua cristalinidade (devido a presença de um halo no início do difratograma), mas ainda é possível observar e indexar seus picos. Após a calcinação o CaSeO_4 encontra-se no sistema cristalino monoclinico (pico 100 % em $2\theta = 28,64^\circ$) e está de acordo com os picos reportados pela literatura.³⁰

Como observado na curva TG do $\text{CaSeO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ na Figura 4.3 o composto anidro é termicamente estável até 683 °C, temperatura em que se inicia a formação do CaSeO_3 . A 780 sugere-se que o intermediário $\text{CaSeO}_4 \cdot \text{CaSeO}_3$ é formado, esta afirmação é proveniente não somente dos cálculos teóricos/experimentais da curva TG neste trabalho, mas corroborados pela Ref. [15] em que foi determinado a quantidade de selenito nos intermediários térmicos.

Neste trabalho aqueceu-se o $\text{CaSeO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ até 750 °C (intermediário $\text{CaSeO}_4 \cdot \text{CaSeO}_3$)

e posteriormente 860 °C (CaSeO_3), a fim de verificar por DRX as fases presentes e corroborar com os dados da literatura. Os difratogramas resultantes estão dispostos na Figura 15.d e 15.e, respectivamente. Nota-se que do $\text{CaSeO}_4 \cdot \text{CaSeO}_3$ (Figura 15.d) apresenta muitos picos que sobrepõem-se tanto ao CaSeO_4 (Figura 15.c) tanto ao CaSeO_3 (Figura 15.e); no entanto, é possível identificar picos no difratograma do $\text{CaSeO}_4 \cdot \text{CaSeO}_3$ associados ao CaSeO_4 : $2\theta = 22,4^\circ$, $28,8^\circ$ e $51,9^\circ$ e ao CaSeO_3 : $2\theta = 12,4^\circ$, $32,8^\circ$ e $49,2^\circ$. Para melhor visualização, os picos associados aos compostos isolados estão marcados com + vermelho (CaSeO_4) e um * azul (CaSeO_3) na Figura 15.c. Tais informações corroboram e complementam a literatura sobre a formação do intermediário $\text{CaSeO}_4 \cdot \text{CaSeO}_3$ na decomposição térmica do CaSeO_4 .

Figura 4. 15. Difratogramas do CaSeO_4 nas temperaturas de (a) 25 °C: $\text{CaSeO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, (b) 250° C: CaSeO_4 , (c) 420 °C, (d) 750 °C: $\text{CaSeO}_4 \cdot \text{CaSeO}_3$ e (e) 860 °C: CaSeO_3 .



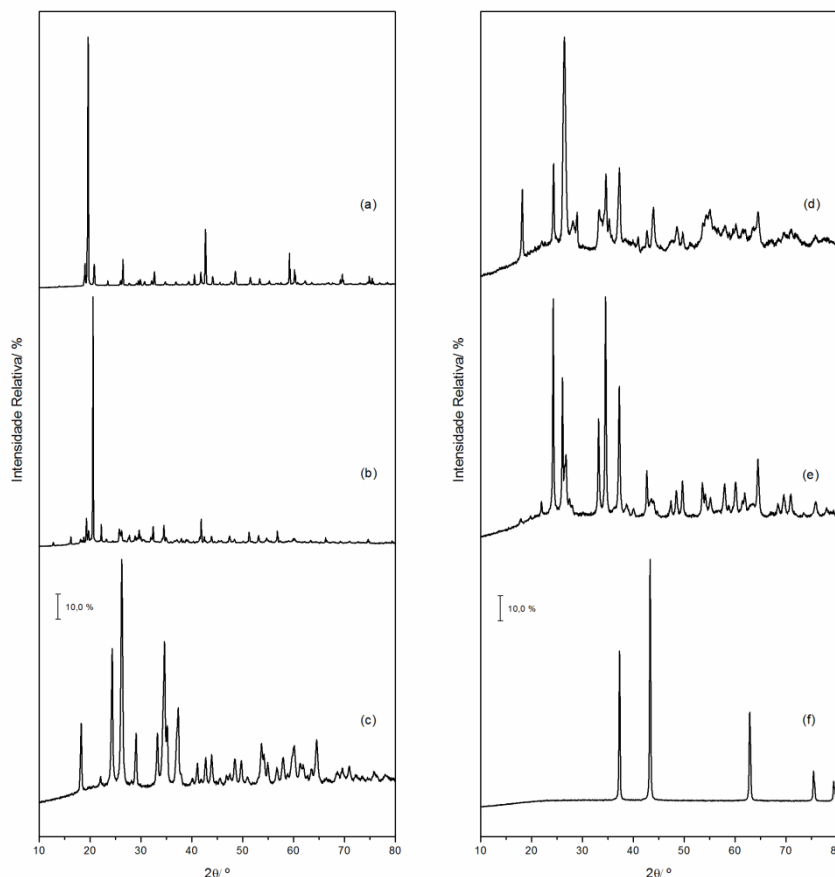
Fonte: da autora.

A Tabela A.3 mostra o ângulo de Bragg (2θ), a intensidade relativa (I/I_0) e a distância

interplanar (d_{hkl}) para os cinco primeiros picos mais intensos do $\text{CaSeO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e seus intermediários térmicos.

O difratograma do $\text{NiSeO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ está disposto na Figura 4.16.a. O material apresentou picos de difração bem definidos e assim como a ZrO_2 e o $\text{CaSeO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ mostra uma alta cristalinidade. De acordo com a base de dados ICSD o $\text{NiSeO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ apresenta ao menos duas estruturas cristalinas: monoclinica e tetragonal.^{34,35} A síntese realizada neste trabalho não produziu o mesmo padrão de difração do que apresentado pelo trabalho utilizado para a preparação do material;¹⁶ no entanto está de acordo com os resultados apresentados por Snyman e Pistorius, em que a fase obtida é a tetragonal.³⁶ Para clarificar o impacto da desidratação do material na sua estrutura cristalina, a amostra de $\text{NiSeO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ foi aquecida até as temperaturas de 150, 315 e 420 °C, os respectivos difratogramas estão dispostos nas Figuras 4.16.b, 4.16.c e 4.16.d. Nestas temperaturas o NiSeO_4 está trihidratado, hemihidratado e anidro, conforme mostrado na Figura 4.12.

Figura 4. 16. Difratogramas do NiSeO_4 nas temperaturas de (a) 25 °C: $\text{NiSeO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, (b) 150° C: $\text{NiSeO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, (c) 315 °C: $\text{NiSeO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$, (d) 420 °C: NiSeO_4 , (e) 550 °C: NiSeO_3 e (f) 700 °C: NiO .



Fonte: da autora.

Com a liberação de três moléculas de água, o $\text{NiSeO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ apresenta alta cristalinidade (Figura 4.16.b), no entanto comparando-se com o material hexahidratado é possível afirmar que a estrutura cristalina é diferente. Um grande mudança pode ser visualizada no difratograma do $\text{NiSeO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ (Figura 4.16.c). O material tem sua cristalinidade diminuída, no entanto não é observado o halo característico de um material amorfo. Comportamento semelhante é observado no material anidro (Figura 4.16.d), além da transição cristalina, em que os picos difratados estão de acordo com os resultados reportados previamente por Iskhakova, que afirma que os picos difratados nestas posições são correspondentes ao NiSeO_4 na forma monoclinica.³⁵ Tais resultados também complementam os dados térmicos e cristalográficos reportados pela literatura para o $\text{NiSeO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiSeO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ e $\text{NiSeO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.³⁷

Entre 420 °C e 520 °C ocorre a redução do NiSeO_4 para NiSeO_3 , como previamente discutido na seção 4.4.1.1 na discussão sobre a curva TG do $\text{NiSeO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, o difratograma obtido do NiSeO_3 a 520 °C é mostrado na Figura 4.16.e. Embora o difratograma não seja o mesmo reportado pela Ref. [38], a coloração é a mesma: amarelo-laranja. O $\text{NiSeO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ decompõem-se completamente em NiO após 665 °C, o óxido obtido apresenta mesma estrutura do resíduo térmico do $2\text{NiCO}_3 \cdot 3\text{Ni}(\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ e está de acordo com a Ref. [21]. A Tabela A.4 mostra o ângulo de Bragg (2θ), a intensidade relativa (I/I_0) e a distância interplanar (d_{hkl}) para os cinco primeiros picos mais intensos do $\text{CaSeO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e seus intermediários térmicos.

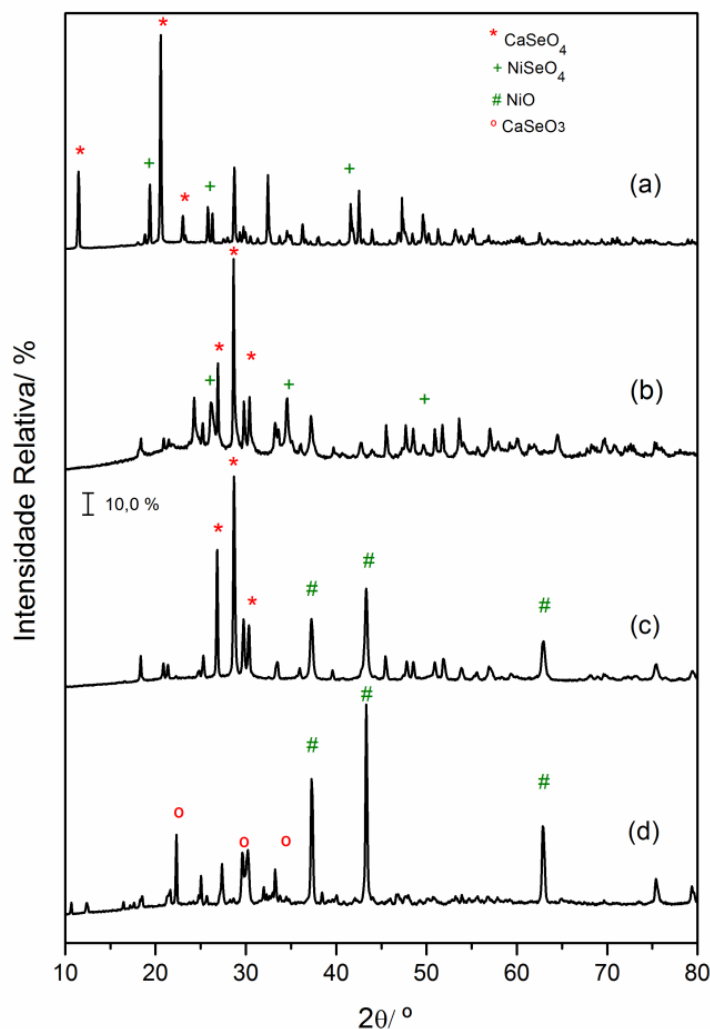
Já o difratograma referente ao $(\text{CaSeO}_4 \cdot \text{NiSeO}_4) \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (Figura 4.17.a) apresenta os picos de difração nas mesmas posições que os picos difratados em cada selenato individual, indicando novamente que a temperatura ambiente formou-se apenas uma mistura física entre os compostos.

No entanto os picos associados ao CaSeO_4 apresentam intensidades relativas (comparadas apenas entre esta fase) diferente dos valores obtidos para o composto sozinho. Ou seja, neste o pico mais intenso (pico 100%) está localizado em 2θ igual a $11,6^\circ$, enquanto que no difratograma obtido para o $(\text{CaSeO}_4 \cdot \text{NiSeO}_4) \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ o pico 100% localiza-se em 2θ igual a $20,6^\circ$. Os segundo e terceiro picos mais intensos também estão trocados no difratograma associado ao $(\text{CaSeO}_4 \cdot \text{NiSeO}_4) \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. Essa variação sugere que a presença do NiSeO_4 influencia o crescimento dos cristais de CaSeO_4 em uma direção diferente da obtida quando o composto é cristalizado sozinho. Estas variações de intensidades relativas não foram observadas para o NiSeO_4 presente na amostra de $(\text{CaSeO}_4 \cdot \text{NiSeO}_4) \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. Para melhor

visualização os picos mais intensos associados a cada composto encontram-se destacados com * vermelhos ($\text{CaSeO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) e + verdes ($\text{NiSeO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) na Figura 4.17.a.

O $(\text{CaSeO}_4 \cdot \text{NiSeO}_4) \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ calcinado a 420°C encontra-se anidro ($\text{CaSeO}_4\text{NiSeO}_4$), o difratograma deste material está disposto na Figura 4.17.b; assim como o composto de síntese o difratograma resulta da soma dos picos referentes aos selenatos individuais calcinados na mesma temperatura (Figuras 4.15.c e 4.16.d). Para melhor visualização os picos mais intensos associados exclusivamente (não ocorre sobreposição de fases) ao CaSeO_4 ($2\theta = 28,6; 26,9$ e $30,4^\circ$) estão destacados com * vermelho e os associados a difração do NiSeO_4 ($2\theta = 26,1; 34,6$ e $49,7^\circ$) com + verde na Figura 4.17.b.

Figura 4. 17. Difratogramas do $(\text{CaSeO}_4 \cdot \text{NiSeO}_4)$ nas temperaturas de (a) 25°C : $(\text{CaSeO}_4 \cdot \text{NiSeO}_4) \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, (b) 420°C : $\text{CaSeO}_4\text{NiSeO}_4$, (c) 650°C : CaSeO_4NiO , (d) 880°C : CaSeO_3NiO .



Fonte: da autora

De acordo com a curva TG do $(\text{CaSeO}_4 \cdot \text{NiOSeO}_4) \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ e o Esquema de reação 5 a 650 °C existe uma mistura entre o CaSeO_4 e NiO , analisando-se o difratograma do $(\text{CaSeO}_4 \cdot \text{NiSeO}_4) \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ calcinado a 650,0 °C é possível concluir que o difratograma resultante (Figura 4.17.c) é a soma dos compostos individuais, novamente os três picos mais intensos de cada fase estão destacados na figura: * vermelho para o CaSeO_4 ($2\theta = 26,1; 34,6$ e $49,7^\circ$) e # verde para o NiO ($2\theta = 37,3; 43,3$ e $62,9^\circ$). Comportamento semelhante é observado no difratograma do material de síntese calcinado a 880,0 °C (Figura 4.17.d) em que há uma mistura entre CaSeO_3 ($2\theta = 22,3; 29,6$ e $33,4^\circ$) e NiO ($2\theta = 37,3; 43,3$ e $62,9^\circ$).

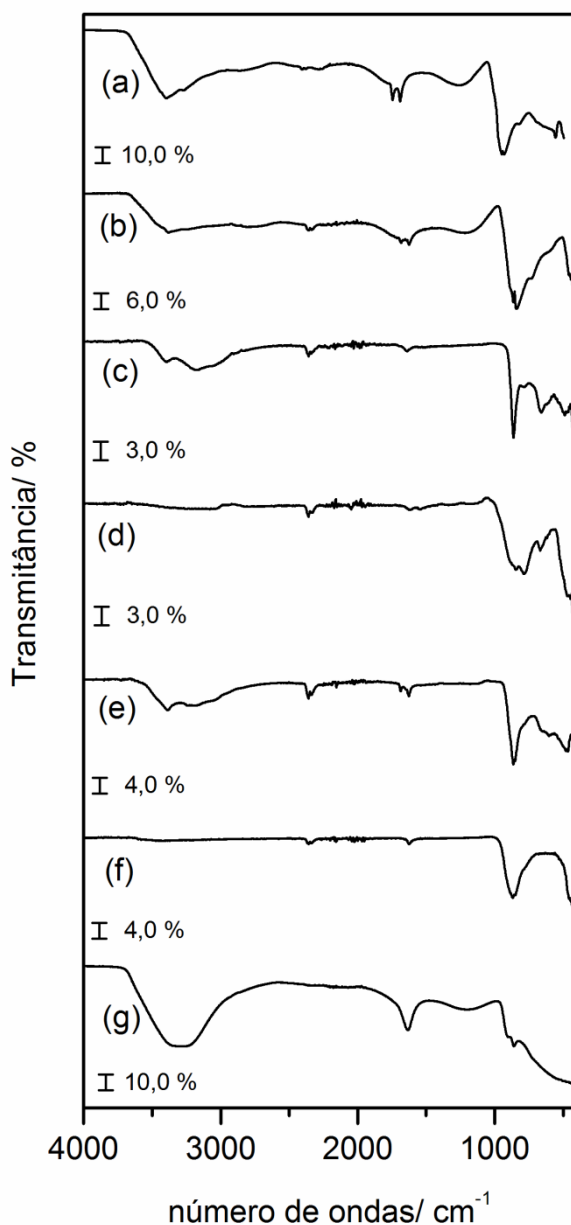
Estes resultados mostram que o $(\text{CaSeO}_4 \cdot \text{NiOSeO}_4) \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ continua sendo uma mistura física entre os materiais envolvidos até a temperatura de 880,0 °C, no entanto, como discutido previamente na seção 4.4.1.1 a última perda de massa promove a formação do CaNiO_3 . Os valores de 2θ , I/I_0 e d_{hkl} calculada para os cinco picos mais intensos estão dispostos na Tabela A.5.

4.4.1.4. *Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)*

Os espectros de infravermelho obtidos para as amostras de $\text{CaSeO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiSeO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e $(\text{CaSeO}_4 \cdot \text{NiSeO}_4) \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ estão dispostos nas Figuras 4.18.a e 4.18.c e 4.18.e respectivamente. Nota-se que devido à quantidade relativamente alta de água presentes nas amostras, as bandas provenientes de estiramentos diferentes do grupo OH apresentam baixa intensidade, então para facilitar a visualização destes, as amostras foram calcinadas a 250 °C, sob razão de aquecimento $10^\circ\text{C min}^{-1}$, mantida em isoterma por 5 min, para homogeneização térmica da amostra. Os espectros resultantes também estão dispostos na Figura 18: 4.18.b, 4.18.d e 4.18.f. Devido aos poucos trabalhos que caracterizam os grupos selenatos por infravermelho, analisou-se também o ácido selênico, o espectro resultante está disposto na Figura 4.18.g.

No espectro do ácido selênico (Figura 4.18.g) observa-se uma banda larga ente 3750 e 2628 cm^{-1} associada aos grupos $-\text{OH}$.^{39,40} As banda dispostas na região abaixo de 904 cm^{-1} são associadas aos estiramentos simétricos e assimétrico do íon SeO_4^{2-} .⁴¹⁻⁴³ Estas bandas também são observadas nos espectros dos selenatos de cálcio, de níquel e de cálcio e níquel (Figuras 4.18.a, 4.18.b e 4.18.c respectivamente). Nota-se pouca diferença entre os espectros dos selenatos de cálcio e níquel, sendo que o espectro do selenato duplo é a sobreposição dos selenatos individuais.

Figura 4. 18. Espectros FTIR das amostras (a) $\text{CaSeO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, (b) CaSeO_4 (250 °C), (c) $\text{NiSeO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, (d) NiSeO_4 (250 °C), (e) $(\text{CaSeO}_4 \cdot \text{NiSeO}_4) \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, (f) $\text{CaSeO}_4 \cdot \text{NiSeO}_4$ (250 °C) e (g) H_2SeO_4 .



Fonte: da autora.

No entanto, quando são comparados os espectros do composto de cálcio hidratado (Figura 4.18.a) com o desidratado (Figura 4.18.-b) nota-se um deslocamento da banda em 866 cm^{-1} para 833 cm^{-1} ; sugere-se que a banda no composto hidratado seja referente à interação entre o átomo de selênio do íon selenato com o oxigênio da água de hidratação, visto que esta região é associada aos estiramentos das ligações entre o selênio e o oxigênio do íon selenato. Comportamento semelhante é observado para os compostos de níquel e de cálcio e níquel. O NiSeO_4 (Figura 4.18.c) hidratado mostra uma banda estreita em 862 cm^{-1} , enquanto que o composto anidro (Figura 4.18.d) a banda apresenta-se mais larga e desdobrada em 850 cm^{-1} e

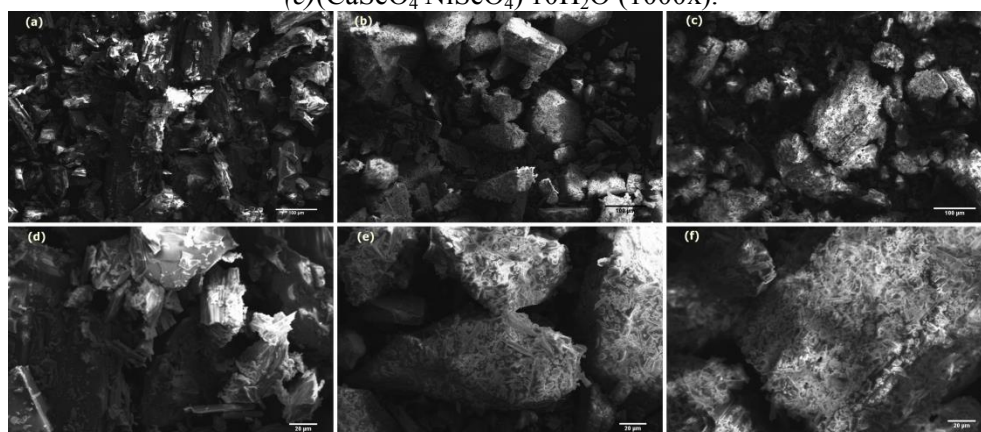
784 cm^{-1} ; já o composto hidratado $\text{CaSeO}_4\cdot\text{NiSeO}_4$ (Figura 4.18.e) mostra a banda em 864 cm^{-1} , que foi deslocada para 846 cm^{-1} (Figura 4.18.f).

4.4.1.5. *Microscopia Eletrônica de Varredura com Emissão de Campo (FEG-MEV) e Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)*

As imagens de MEV obtidas para os selenatos estão dispostas na Figura 4.19. É possível observar que o $\text{CaSeO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Figura 4.19.a) encontra-se em estruturas bem definidas, com algumas lamelas em sua superfície, esta observação fica elucidada na Figura 4.19.d com uma magnificação maior da amostra. A amostra de $\text{NiSeO}_4\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ não apresenta uma superfície homogênea, demonstrando pequenos fragmentos espalhados na superfície de sólidos maiores, como visualizado nas Figuras 4.19.b (300x) e 4.19.e (1000x).

As Figuras 4.19.c e 4.19.f mostram $(\text{CaSeO}_4\cdot\text{NiSeO}_4)\cdot 10\text{H}_2\text{O}$ com uma magnificação de 300 e 1000x, respectivamente. Nota-se que também há os pequenos fragmentos na superfície dos sólidos, como observados nas imagens do $\text{NiSeO}_4\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, no entanto aparentam ter um formato diferente do que observado previamente. Além disso, os blocos maiores não apresentam uma uniformidade em suas formas, mas uma mistura dos sólidos observados nas imagens do $\text{CaSeO}_4\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (lamelas) e do $\text{NiSeO}_4\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (blocos maiores, com formato não lamelar).

Figura 4. 19. Imagens obtidas no MEV dos compostos (a) $\text{CaSeO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (300x), (b) $\text{NiSeO}_4\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (300x), (c) $(\text{CaSeO}_4\cdot\text{NiSeO}_4)\cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (300x), (d) $\text{CaSeO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (1000x), (e) $\text{NiSeO}_4\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (1000x), (f) $(\text{CaSeO}_4\cdot\text{NiSeO}_4)\cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (1000x).

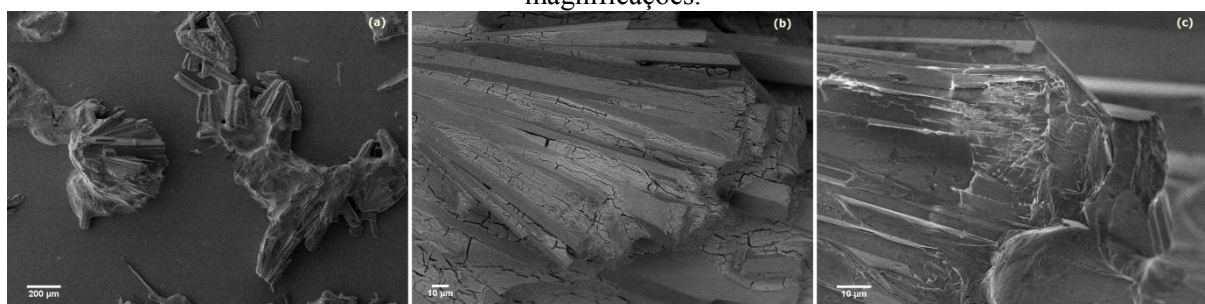


Fonte: da autora.

Como mencionado previamente, este sistema tende a ter formado uma mistura física, no entanto apenas com as imagens de MEV não é possível afirmar se as diferentes morfologias estão associadas a composições diferentes, ou se ambos estão apresentando

comportamento intermediário. Para isso foi utilizada o FEG-MEV, visto que a resolução do equipamento é maior do que o MEV convencional. As imagens obtidas estão dispostas na Figura 4.20. Na Figura 4.20.a observa-se não somente lamelas, mas também blocos não lamelares; com uma magnificação maior (Figura 4.20.b) nota-se que entre as lamelas rígidas existe uma estrutura que apresenta uma superfície craquelada, e com aumento da magnificação é possível ver que sob as lamelas maiores existem superfícies fragmentadas (Figura 4.20.c).

Figura 4. 20. Imagens FEG-MEV do $(\text{CaSeO}_4 \cdot \text{NiSeO}_4) \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ obtidas em diferentes magnificações.

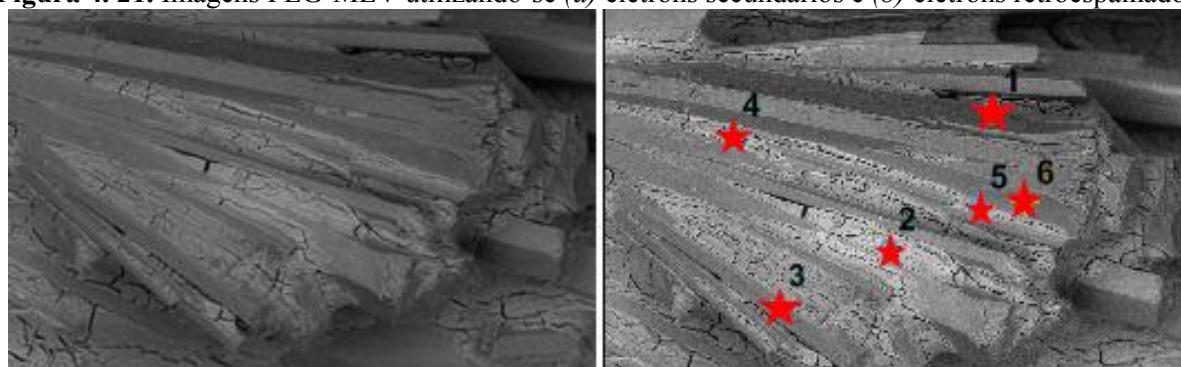


Fonte: da autora.

4.4.1.6. Espectroscopia por Dispersão em Energia de Raios-X (EDS)

Para comprovar que existem elementos distintos nas amostras foi realizado um EDS pontual, utilizando-se a imagem disposta na Figura 4.21.a:

Figura 4. 21. Imagens FEG-MEV utilizando-se (a) elétrons secundários e (b) elétrons retroespalhados.



Fonte: da autora.

A Figura 4.21.b mostra os pontos utilizados no EDS. Vale ressaltar que o ponto 4 não foi utilizado devido um problema na contagem durante a análise. Os pontos 1 e 3 apresentaram energias referente apenas aos elementos Ca, O e Se, enquanto que o ponto 2 os elementos Ni, O e Se foram detectados. Nota-se que na parte mais escura na imagem foi detectado Ca e na parte mais clara Ni. Os pontos 5 e 6, que apresentaram Ca, Ni, Se e O, é

devido aos pontos estarem na “barreira” entre os tons de cinza. Essa diferença de cores está associada ao fato que elementos com número atômico maior ($Ni=28$) faz com que uma quantidade maior de elétrons chegue ao receptor, quando comparado com um elemento com número atômico menor ($Ca=20$), portanto é possível concluir que o selenato duplo de cálcio e níquel forma realmente uma mistura de fases, corroborando as análises anteriores.

Os espectros obtidos para cada ponto estão mostrados na Figura A.10. Vale ressaltar que os espectros em que foi identificado o elemento Si, é devido ao suporte utilizado nas análises.

4.4.2. Caracterização do produto da reação de transesterificação

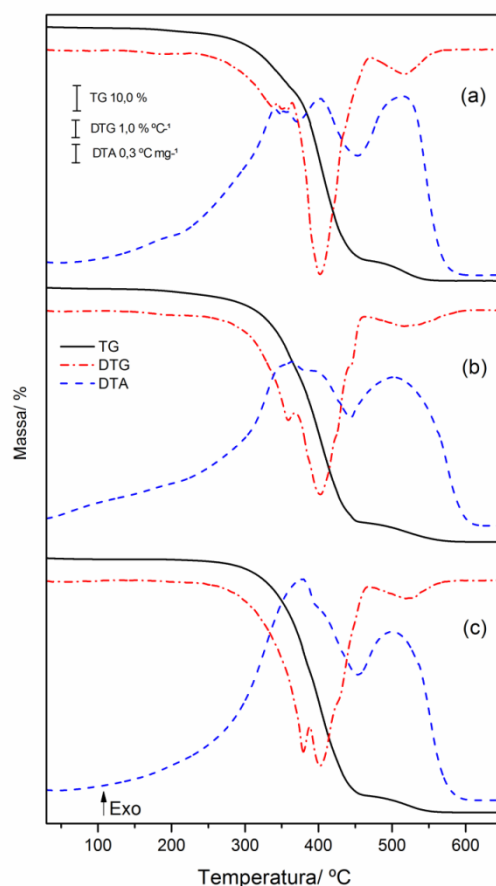
4.4.2.1. Termogravimetria/Termogravimetria Derivada- Análise Térmica Diferencial Simultâneas (TG/DTG-DTA)

As curvas TG/DTG-DTA dos produtos da reação de transesterificação utilizando-se os selenatos calcinados a 420 °C estão dispostas na Figura 4.22. O comportamento térmico das amostras obtidas utilizando-se o $CaSeO_4$ ($BCaSeO_4$) e $NiSeO_4$ ($BNiSeO_4$) como catalisadores heterogêneos foram muito semelhantes e estão dispostas nas Figuras 4.22.a e 4.22.b, respectivamente. Ambos apresentaram valores de estabilidade térmica iguais a 163 °C e 169 °C, bem próximos ao biodiesel obtido em condição homogênea (Figura 3.11.b): 161 °C. Além disso, ambos se decompõem em quatro etapas, como identificado na curva DTG.

O produto obtido utilizando-se o $CaSeO_4.NiSeO_4$ ($BCaSeO_4.NiSeO_4$) foi termicamente estável até 197 °C, como observado nas curvas TG/DTA na Figura 4.22.c; temperatura maior que os outros selenatos, mas intermediária entre o BH (161 °C) e do OS (266 °C). As curvas TG/DTG-DTA deste material estão dispostas na Figura 4.22.c, nota-se que a primeira etapa de perda de massa inicia e termina em temperaturas superiores ao demais selenatos, sendo o comportamento térmico do $BCaSeO_4.NiSeO_4$ relativamente próximo ao do OS (Figura 3.11.a).

Comparando-se as três curvas TG/DTG dos produtos de reação heterogênea utilizando-se os selenatos, nota-se que o comportamento térmico assemelha-se ao observado do $BZrO_2$: apresentaram mais intervalos de perda de massa do que o BH, indicando que o produto formado pode apresentar uma mistura de produtos. As etapas de perda de massa, os intervalos das mesmas, bem como os eventos na curva DTA estão dispostos na Tabela 4.2.

Figura 4. 22. Curvas TG/DTG-DTA dos produtos da reação de transesterificação (a) BCaSeO_4 , (b) BNiSeO_4 e (c) $\text{BCaSeO}_4 \cdot \text{NiSeO}_4$.



Fonte: da autora.

Tabela 4. 2. Intervalos de temperatura ($\theta/^\circ\text{C}$), perdas de massa (Δm) e temperatura do pico (T_p) observados em cada etapa nas curvas TG/DTG-DTA dos produtos da reação BCaSeO_4 , BNiSeO_4 e $\text{BCaSeO}_4 \cdot \text{NiSeO}_4$

Material		1ª etapa	2ª etapa	3ª etapa	4ª etapa
BCaSeO_4	$\theta/^\circ\text{C}$	163-343	343-364	364- 470	470-561
	$\Delta m/\%$	17,06	7,15	67,68	8,11
		339 ↑	352,4 ↑ 309,8 ↑	402,9 ↑	513,2 ↑
BNiSeO_4	$\theta/^\circ\text{C}$	169-369	369-437	437- 460	460- 598
	$\Delta m/\%$	31,30	56,13	4,71	7,86
	$T_p/^\circ\text{C}$	345 ↑ 353 ↑ 363 ↑	(381-427)**		500 ↑
$\text{BCaSeO}_4 \cdot \text{NiSeO}_4$	$\theta/^\circ\text{C}$	197- 388	388- 466	466- 574	
	$\Delta m/\%$	44,20	49,24	6,56	
	$T_p/^\circ\text{C}$	379 ↑	(393-435)**		499 ↑

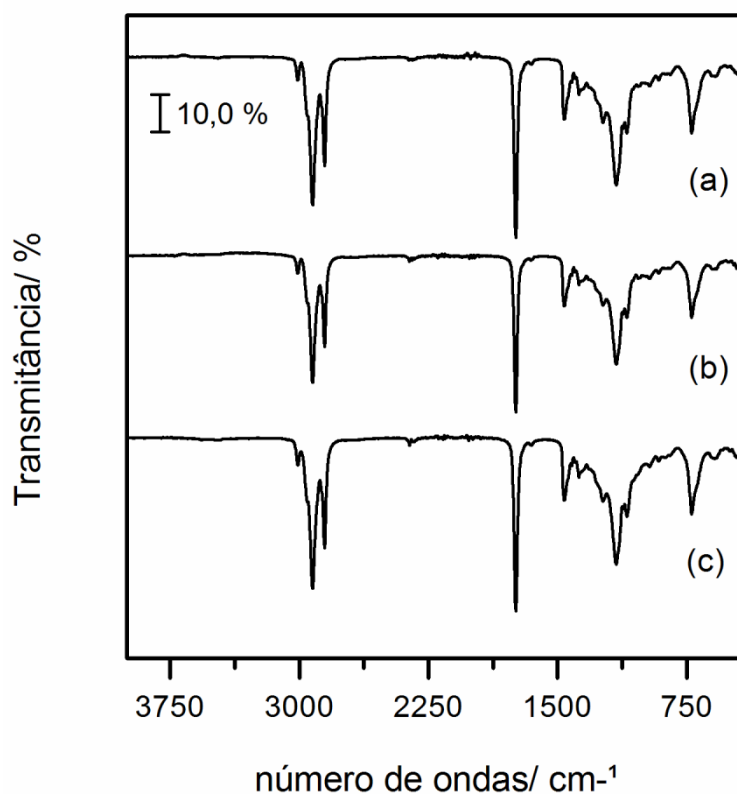
↑pico exoérmico; * endoterma; ** exoterma

Fonte: da autora.

4.4.2.2. Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros obtidos do produto da reação de transesterificação com os possíveis catalisadores de selenato estão dispostos na Figura 4.23. Nenhuma das bandas características do biodiesel, citadas anteriormente (1168 , 1194 , 1245 , 1435 e 1461 cm^{-1}), foram observadas nos espectros, sendo este muito similar ao espectro obtido para o óleo de soja e do BZrO_2 . No entanto, apenas com o FTIR não é possível confirmar se ocorreu a reação de transesterificação com pequenas conversões devido a semelhança dos espectros.

Figura 4. 23. Espectros FTIR dos produtos da reação de transesterificação (a) BCaSeO_4 , (b) BNiSeO_4 e (c) $\text{BCaSeO}_4\cdot\text{NiSeO}_4$.

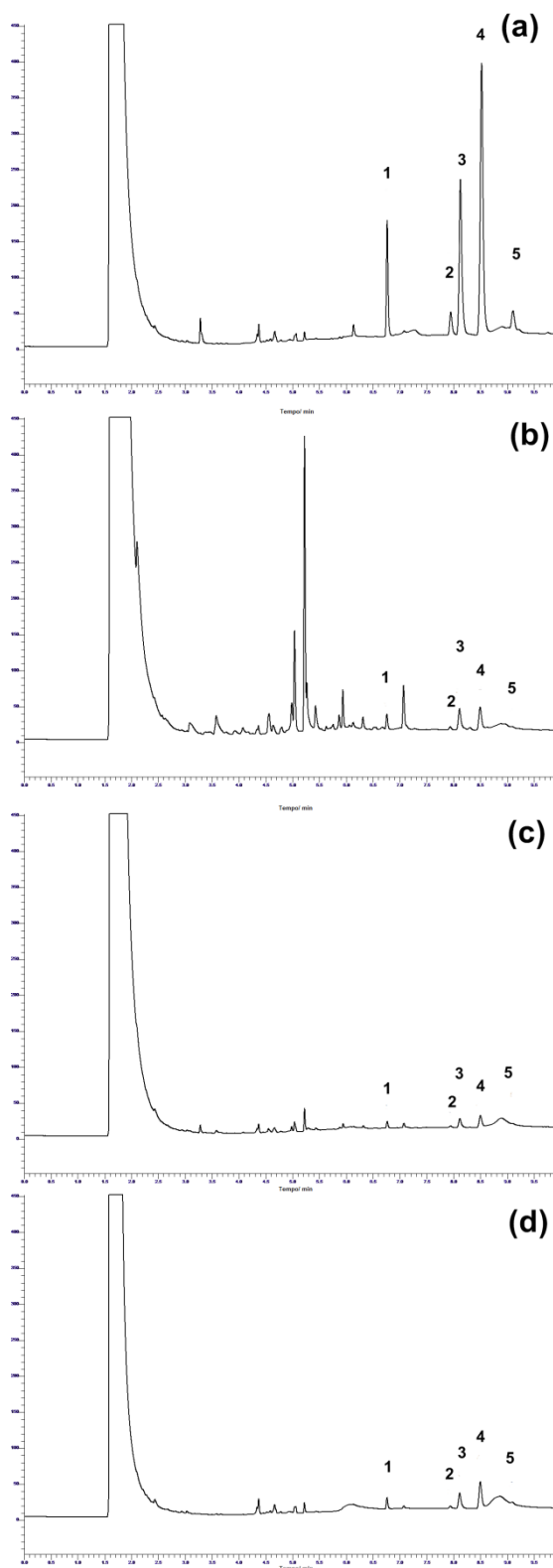


Fonte: da autora.

4.4.2.3. Cromatografia em Fase Gasosa (CG-FID)

A quantificação da concentração dos ésteres foi realizada empregando-se as mesmas curvas de calibração citadas na seção 3.4.2.3, no capítulo anterior. Os cromatogramas das mesmas são mostrados na Figura A.3 (Apêndice A).

Figura 4. 24. Cromatogramas dos produtos da reação de transesterificação (a) BH, (b) BCaSeO₄, (c) BNiSeO₄ e (d) BCaSeO₄·NiSeO₄, em que os picos podem ser atribuídos aos ésteres: palmitato de metila (1), estereato de metila (2), oleato de metila (3), linoleato de metila (4) e linolenato de metila (5).



Fonte: da autora.

O cromatograma obtido utilizando-se CaSeO_4 , NiSeO_4 e $\text{CaSeO}_4 \cdot \text{NiSeO}_4$ como catalisadores heterogêneos na reação de transesterificação podem ser visualizados nas Figuras 4.24.b a 4.24.d. Os valores de conversão obtidos nestes sistemas foram: 18,22 % (BCaSeO_4), 7,74 % (BNiSeO_4) e 17,25 % ($\text{BCaSeO}_4 \cdot \text{NiSeO}_4$). Em todos os cromatogramas, exceto o referente ao produto da reação obtido utilizando-se o $\text{CaSeO}_4 \cdot \text{NiSeO}_4$ (Figura 4.24.c), nota-se a presença de demais picos além dos referentes aos ésteres metílicos: palmitato, estereato, oleato, linoleato e linolenato. Como discutido anteriormente estes são os principais ésteres obtidos no BH, o cromatograma deste pode ser visualizado na Figura 4.24.a.

Novamente, isto pode ser um indicativo que a utilização dos selenatos como catalisadores pode proporcionar reações em série ou paralelas em relação a reação de transesterificação, formando outros compostos derivados dos ácidos graxos.

4.3.3. Efeito do tempo reacional na produção de biodiesel

Sabe-se que a temperatura de calcinação e o tempo de reação influencia diretamente na atividade do catalisador.⁴⁴⁻⁴⁶ Para os sistemas do selenato não foi possível verificar o efeito do temperatura, visto que o NiSeO_4 e consequentemente o $\text{CaSeO}_4 \cdot \text{NiSeO}_4$ anidros decompõem-se em selenitos em temperaturas próximas a 440 °C. Visto que os compostos CaSeO_4 e $\text{CaSeO}_4 \cdot \text{NiSeO}_4$ apresentaram valores de conversão maiores, as sínteses foram repetidas utilizando-se as mesmas condições citadas na seção 3.2.1, exceto pelo tempo reacional: aumentado de 4 para 24 horas de reação.

Na Figura A.11 (Apêndice A) estão dispostos os cromatogramas obtidos utilizando-se os catalisadores por 24 horas. Analisando-se o cromatograma obtido para o $\text{BCaSeO}_4/24$ (Figura A.11.a) é possível afirmar que a conversão alcançada foi de 24,41 %, enquanto que quando o mesmo material foi aplicado por 4 horas a conversão alcançada foi de 18,22 %. A conversão a biodiesel também aumentou na síntese empregando-se o $\text{CaSeO}_4 \cdot \text{NiSeO}_4$ por 24 horas (26,73 %) em relação a síntese anterior (17,25 %). O cromatograma obtido para o $\text{BCaSeO}_4 \cdot \text{NiSeO}_4/24$ está disposto na Figura A.11.b.

Tais resultados mostram que se aumentado o tempo reacional para 24 horas a conversão obtida aumenta, atingindo valores muito próximos aos obtidos quando empregado a ZrO_2 sem calcinar por 24 horas ($\text{ZrO}_2 \text{ TA}/24 = 23,74 \%$) e a ZrO_2 420 °C por 4 horas ($\text{ZrO}_2 \text{ 420}/4 = 25,04 \%$).

4.4. Conclusão

As curvas TG/DTG-DTA dos precursores utilizados na síntese dos selenatos indicaram que o CaCO_3 estava anidro e com pureza dentro do estipulado pelo fornecedor, enquanto que, as curvas TG/DTG-DTA do $2\text{NiCO}_3 \cdot 3\text{Ni(OH)}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ mostrou que na verdade o material encontrava-se pentahidratado: $2\text{NiCO}_3 \cdot 3\text{Ni(OH)}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, podendo esta ser considerada como fórmula mínima. As curvas TG/DTG-DTA dos CaSeO_4 e NiSeO_4 mostraram que os compostos obtidos foram di e hexahidratados, respectivamente. A curva DSC indica que o CaSeO_4 sofre uma recristalização, após se amorfizar quando libera as duas moléculas de água; sendo que o composto anidro apresenta uma estrutura cristalina diferente da estrutura inicial, confirmado por DRX. Além disso, os resultados de DRX também mostraram que quando calcinado a 420°C este material sofre mais uma transição cristalina, levando a formação de outro polimorfo, menos cristalino que os anteriores e também que a decomposição térmica forma o intermediário $\text{CaSeO}_4 \cdot \text{CaSeO}_3$, complementando a literatura que não apresentava os dados cristalográficos desta etapa de decomposição. Combinando-se as curvas TG e DSC com as imagens obtidas por foto DSC do $\text{NiSeO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ em pó e cristal foi possível associar a variação da cor da amostra em função da sua desidratação. Os difratogramas do selenato de níquel indicaram que mesmo após a liberação de 3 e 5,5 moléculas de H_2O o material apresentou cristalinidade relativamente elevada. A análise térmica do novo composto sintetizado $\text{CaSeO}_4 \cdot \text{NiSeO}_4$ mostrou que o mesmo apresenta dez moléculas de água em sua composição, e que a síntese realizada formou apenas uma mistura física entre os compostos CaSeO_4 e NiSeO_4 ; no entanto sobre aquecimento forma-se o material CaNiO_3 . Tais resultados foram corroborados pelas técnicas DRX e MEV, nas quais é possível identificar distintas fases no composto da síntese e a homogeneidade na amostra aquecida, e também por EDS que indicou a ausência de selênio na amostra. Para todos os sistemas foi possível sugerir um esquema de decomposição térmica dos materiais.

A aplicação dos selenatos anidros como catalisadores heterogêneos na síntese de biodiesel mostrou que a conversão obtida variou entre 7, 74 % e 18,22 % quando o tempo reacional foi de quatro horas, e que quando o tempo reacional foi aumentado 6 vezes a conversão ficou em torno de 25,0 %. Este resultado mostra que se aumentando o tempo reacional foi possível obter um produto com maior teor de monoésteres no produto final, no entanto, ainda considerada baixa para o produto produzido ser considerado biodiesel (> 96,0 %). Os cromatogramas mostraram também diversos picos diferentes dos compostos utilizados na curva de calibração para determinar-se o teor de ésteres metílicos nos produtos

de síntese. O que pode indicar a ocorrência de reações paralelas ou em série em relação à transesterificação. Esta hipótese ficou mais clara quando analisadas as curvas TG/DTG-DTA dos produtos, nas quais se observa mais etapas de decomposição térmica do que nas curvas obtidas para o BH e o OS.

Referências

1. CHAULAN, R.P *et. al.* Variation in eletrical properties of gamma irradiated cadmium selenate nanowires. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, v. 379, p. 78-84, 2016.
2. DRIDGE, E.J.; BUTLER, C.S. Thermostable properties pf the periplasmic selenite reductase from *Thaueraselenatis*. *Biochimie*, v. 92, p. 1268-1273, 2010.
3. WATTS, C.A. Selenate reduction *Enterobacter cloacae* SLD 1a-1 is catalyzed by a molybdenum-dependent membrane-bound enzyme that is distinct from the embrane-bound nitrate reductase. *FEMS Microbiology Letters*, v. 228, p. 273-279, 2003.
4. FENG, M.; YE, H.; MAO, J. Synthesis, crystal structures and photoluminescence properties of three novel organically bonded indium selenates or selenites. *Journal of Solid State Chemistry*, v. 180, p. 2471-2477, 2007.
5. KUMAR, A. *et. al.* Selenate mitigates arsenite toxicity in rice (*Oryza sativa* L.) by reducing arsenic uptake and ameliorates amino acid content and thiol metabolism. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, v. 133, p. 350-359, 2016.
6. KIM, C. *et. al.* Dietary selenate attenuates adiposity and improves insulin sensitivity in high-fat dietinduced obese mice. *Journal of Functional Foods*, v. 17, p. 33-42, 2015.
7. CHOI, A. *et. al.* Selenate specifically sensitizes drug-resistant cancer cells by increasing apoptosis via G2 phase cell cycle arrest without P-GP inhibition. *European Journal of Pharmacology*, v. 764, p. 63-69, 2015.
8. HINO, M.; ARATA, K. Dehydrocyclitization of hexane to benzene catalyzed by reduced zirconium oxide treated with sulfate, selenate and tellurate ions. *Chemistry Letters*, p. 1483-1496, 1985.
9. HINO, M.; ARATA, K. Dehydrogenation of Propan-2-ol to acetone catalyzed by zirconium oxide treated with selenate and tellurate ions. *Journal of the Chemica Society, Chemical Communications articles*, p. 1037-1038, 1984.
10. HEKMATSHOAR, R.; MADEJI, S.; BAKHITIARI, K. Sodium selenate catalyzed simple and efficient synthesis of tetrahydrobenzo [b] pyran derivatives. *Catalysis Communication*, v. 9, p. 307-310, 2007.
11. HEKMATSHOAR, R. *et. al.* Efficient sodium selenate-catalyzed synthesis of 3,4-dihydro-2(1H)-pyrimidinones and -thiones under solvent-free conditions. *Bulletin of the Chemical Society of Ethiopia*, v. 23, nº 1, p. 141-144, 2009.
12. NKHILI, N.L. *et. al.* Double piperazinediium and 1,4-iazabicyclo[2.2.2] octanediiium M^{II} selenates (M^{II} = Co^{II}, Ni^{II}, Cu^{II}, Zn^{II}) as effective catalysts for Henry reaction. *Inorganic Chimica Acta*, v. 412, p. 27-31, 2014.
13. GILBERTSON, L.I.; KING , G.B. *Inorganic Syntheses*, v. III. New York: Ed. McGraw-Hill, New York, 1950.
14. JEFFERY, G, H. *et. al.* Vogel's Textbook of Quantitative Chemical Analysis. 4 ed. New York: Logman Scientific & Technical, 1989.
15. GIOLITO, I.; IONASHIRO, M. Thermal decomposition of magnesium and calcium selenates. *Thermochimica Acta*, v. 145, p. 367-371, 1989.

16. RIBEIRO, C.A. *Contribuição ao estudo do comportamento térmico de alguns selenatos duplos de metais de transição e alcalino terrosos*. 1993. 152f. Tese (Doutorado em Ciências)- Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, São Paulo, 1993.
17. GIOLITO, I. *et. al.* Studies on double selenates. X. thermal decomposition of lanthanide, yttrium and calcium double selenates. *Thermochimica Acta*, v. 167, p. 293-301, 1990.
18. HENMI, H.; MORI, M.; HIRAYAMA, T. Influence of the self-generated and controlled atmosphere on the thermal decomposition of basic nickel carbonate, $\text{NiCO}_3 \cdot 2\text{Ni}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. *Thermochimica Acta*, v. 104, p. 101-109, 1986.
19. SIGMA ALDRICH. Disponível em:
<http://www.sigmaaldrich.com/Graphics/COFAInfo/SigmaSAPQM/SPEC/33/339776/339776-BULK_____ALDRICH_.pdf>. Acesso: 17 mar. 2017.
20. MANSOUR, S.A.A. Spectroscopic and microscopic investigations of the thermal decomposition of nickel oxysalts. Part 1. Tetrahydroxy nickel carbonate. *Thermochimica Acta*, v. 228, p. 155-171, 1993.
21. TAGUCHI, H. Relationship between crystal structure and electrical properties of murdochite-type $\text{Ni}_{6+2x}\text{Mn}_{1-x}\text{O}_8$. *Solid State Communications*, v. 108, p. 635-639, 1998.
22. LAU, K.H.; CUBICCIOTTI, D.; HILDENBRAND, D.L. Effusion studies of the thermal decomposition of magnesium and calcium sulfates. *The Journal of chemical Physics*, v. 66, p. 4532-4539, 1977.
23. VERBRAEKEN, M.C.; SUARD, E.; IRVINE, J.T.S. Order and disorder in $\text{Ca}_2\text{ND}_{0.90}\text{H}_{0.10}$ - A structural and thermal study. *Journal of Solid State Chemistry*, v. 184, p. 2088-2096, 2011.
24. TARASCON, J.M. *In situ* structural and electrochemical study of $\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ metastable oxides prepared by soft chemistry. *Journal of Solid State Chemistry*, v. 147, p. 410-420, 1999.
25. PETTIT, F.S.; GOEBEL, J.A. Na_2SO_4 - Induced Accelerated Oxidation (Hot Corrosion) of Nickel. *Mettallurgical Transactions*, v.1, p. 1943-1954, 1970.
26. RAPP, R.A. Hot Corrosion of materials: a fluxing mechanism? *Corrosion Science*, v.44, p. 209-11, 2002.
27. VOGEL, A. I. *Química analítica qualitativa*. Traduzido por Antônio Gimeno. 5. ed. São Paulo: MestreJou, 1981.
28. OH, J.S.; WHEELLOCK, T.D. Reductive decomposition of calcium sulfate with carbon monoxide reaction mechanism. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 29, p. 544-550, 1990.
29. DOMPABLO, M.E.A.; *et. al.* In quest cathode materials for Ca ion batteries: the CaMO_3 perovskites (M= Mo, Cr, Mn, Fe, Co and Ni). *Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 18, p. 19966- 19972.
30. PRISTACZ, H.; *et. al.* Crystal structures of three CaSeO_4 polymorphs and their mineralogical relationships. *Journal of Mineralogy and Geochemistry*, v. 191, p. 215-223, 2014.
31. LOPEZ-MORENO, S.; *et. al.* Polymorphs of CaSeO_4 under pressure: a first-principles study of structural, electronic, and vibrational properties. *Inorganic Chemistry*, v 54, p.1765-1777, 2015.
32. KRUEGER, R.R.; Abriel, W. Growth and structure refinement of $\text{CaSeO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. *Acta*

Crystallographica, Section C: Crystal Structure Communications, v. 47, p. 1958-1959, 1991.

33. CRICHTON, W.A.; *et. al.* The high-pressure monazite-to-scheelite transformation in CaSeO_4 . *Mineralogical Magazine*, v. 76, p. 913-923, 2012.

34. FUESS, H.; DIE KRISTALLSTRUKTUR VON. Nickelselenat-hexahydrat. *Zeitschrift fuer Anorganische und Allgemeine Chemie*, v. 379, p.204-212, 1950.

35. ISKHAKOVA, L.D.; KOZLOVA, N.P. Crystal structures $\text{M Se O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($\text{M}=\text{Ni}, \text{Cu}$). *Kristallografiya*, v. 40, p.635-638, 1995.

36. SNYMAN, HENDRIK C.; PISTORIUS, C. W. F. T. Crystallographic data for $\text{NiSeO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and $\text{CaSeO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. *Zeitschrift für Kristallographie*, v. 119, p. 465-467, 1964.

37. STOILOVA, D.; KOLEVA, V. TG, DTA, DSC and X-ray powder diffraction studies on new nickel selenate hydrates. *Thermochimica Acta*, v. 290, p. 85-91, 1996.

38. VLAEV, L.T.; GENIEVA, S.D.; GEORGIEVA, V. Study of the crystallization fields of nickel (II) selenites in the system $\text{NiSeO}_3\text{-SeO}_2\text{-H}_2\text{O}$. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, v. 86, p. 449-456, 2006.

39. KIM, JE- D.; HOMMA, I. Synthesis and proton conducting properties of zirconia ridged hydrocarbon/phosphotungstic acid hybrid materials. *Eletrochimica Acta*, v. 49, p. 3179-3183, 2004.

40. AEGERTER, M.A.; ATIK, M. Corrosion resistant sol-gel ZrO_2 coatings on stainless steel. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 147&158, p. 813-819, 1992.

41. WICKLEDER, M.S.; *et. al* $\text{Au}_2(\text{SeO}_3)_2$: Synthesis and characterization of a new noncentrosymmetric selenite-selenate. *Inorganic Chemistry*, v. 43, p. 5860-5864, 2004.

42. RAJAGOPAL, R.; AJGAONKAR, V. Synthesis, characterization, and thermal decomposition of double rare earth monomethyl ammonium selenates. *Monatshefte fur Chemie*, v. 133, p. 1387-1395, 2002.

43. KUMAR, M. *et. al.* Physicochemical, thermal and spectroscopic characterization of sodium selenate using SRD, PSD, DSC, TGA/DTG, UV-vis and FT-IR. *Marmara Pharmaceutical Journal*, v. 21, p. 311-318, 2017.

44. CARDOSO, D. *Introdução à catálise heterogênea*. UFSCar, São Carlos: Editora USP, 1987.

45. AHMED, A.I. *et. al.* Structural characterization of sulfated zirconia and their catalytic activity in dehydration of ethanol. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, v. 317, p. 62-70, 2008.

46. XINHUA, Q. *et. al.* Sulfated zirconia as a solid acid catalyst for the dehydration of fructose to 5-hydroxymethylfurfural. *Catalysis Communications*, v. 10, p. 1771-1775, 2009.

Capítulo 5

Catalisadores Heterogêneos III: Sistemas impregnados

5.1. Introdução

Nos capítulos anteriores foi observado que tanto a ZrO_2 quanto os sistemas com selenatos: CaSeO_4 , NiSeO_4 e $\text{CaSeO}_4\cdot\text{NiSeO}_4$ converteram o óleo de soja a biodiesel, mesmo que em valores relativamente baixos.

Alguns trabalhos na literatura indicam que a utilização da fase ativa (FA) sobre um suporte pode fazer com que a conversão melhore, visto a melhor dispersão do material.¹⁻⁷ Além disso, alguns estudos indicam que ocorre a lixiviação dos cátions metálicos no sistema reacional, dispersando a possível fase ativa do catalisador, comportamento associado aos catalisadores homogêneos, sendo necessário que a fase ativa seja suportada em outro material.⁸⁻¹⁰

Logo, a fim de verificar se a combinação dos sistemas com selenatos (utilizados como FA) e zircônia (empregada como suporte) poderia levar a valores maiores de conversão, do que os obtidos previamente, foi realizado a impregnação dos selenatos sob a ZrO_2 . Após a impregnação, os materiais foram testados na síntese de biodiesel como catalisadores heterogêneos.

5.2. Objetivos

O presente capítulo tem como objetivo preparar catalisadores heterogêneos a base dos selenatos previamente discutidos nos capítulos anteriores suportados em nanopartículas de zircônia, formando os sistemas: $\text{ZrO}_2/\text{CaSeO}_4$, $\text{ZrO}_2/\text{NiSeO}_4$ e $\text{ZrO}_2/\text{CaSeO}_4\cdot\text{NiSeO}_4$ e caracterizá-los utilizando-se as técnicas Termogravimetria-Análise Térmica Diferencial Simultâneas (TG-DTA), Difractometria de Raios-X (DRX), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia por Dispersão em Energia de Raios-X (EDS). Após a caracterização o material foi aplicado como catalisador heterogêneo na produção do biodiesel, os produtos obtidos na reação de transesterificação foram caracterizados pelas técnicas termoanalíticas Termogravimetria-Análise Térmica Diferencial Simultâneas (TG-DTA), Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho (FTIR) e Cromatografia em fase Gasosa (CG-FID).

5.3. Materiais e Métodos

5.3.1. Materiais

5.3.1.1. Síntese dos catalisadores

Os materiais utilizados foram previamente discutidos e caracterizados neste trabalho: selenato de cálcio dihidratado ($\text{CaSeO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), selenato de cálcio hexahidratado ($\text{NiSeO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) e selenato de cálcio e níquel decahidratado $[(\text{CaSeO}_4 \cdot \text{NiSeO}_4) \cdot 10\text{H}_2\text{O}]$ discutidos no Capítulo 4 e a zircônia (ZrO_2), discutida no Capítulo 3.

Além destes, utilizou-se o etanol ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$), proveniente da Merck.

5.3.1.2. Síntese do biodiesel

Os materiais utilizados na síntese do biodiesel, bem como os padrões usados na caracterização do biodiesel são os mesmos descritos no capítulo anterior, no tópico 3.2.1.

5.3.2. Métodos

5.3.2.1. Síntese dos catalisadores

A impregnação dos selenatos em zircônia foi realizada em meio etanólico. Para cada grama de catalisador utilizou-se 15 % (m/m) de fase ativa (FA), no caso os selenatos, impregnados no suporte (ZrO_2). O sistema foi mantido sob agitação por duas horas a 80 °C. Após esse tempo, as suspensões foram deixadas em repouso por 30 min e posteriormente filtradas. As amostras foram então calcinadas por uma hora na temperatura de 420 °C, temperatura determinada pelas curvas TG-DTA.

5.3.2.2. Síntese do biodiesel

Assim como citado no tópico 3.3.2.2 realizou-se a síntese em condição homogênea utilizando-se o OS e NaOH como catalisador. Esta síntese, bem como as realizadas em condição heterogênea seguiram as mesmas condições descritas no capítulo anterior.

5.3.3. Caracterização

As técnicas de caracterização e condições experimentais são as mesmas que descritas no Capítulo 3.

5.4. Resultados e discussão

5.4.1. Caracterização dos catalisadores

5.4.1.1. *Termogravimetria/ Termogravimetria Derivada- Análise Térmica Diferencial Simultâneas (TG/DTG-DTA)*

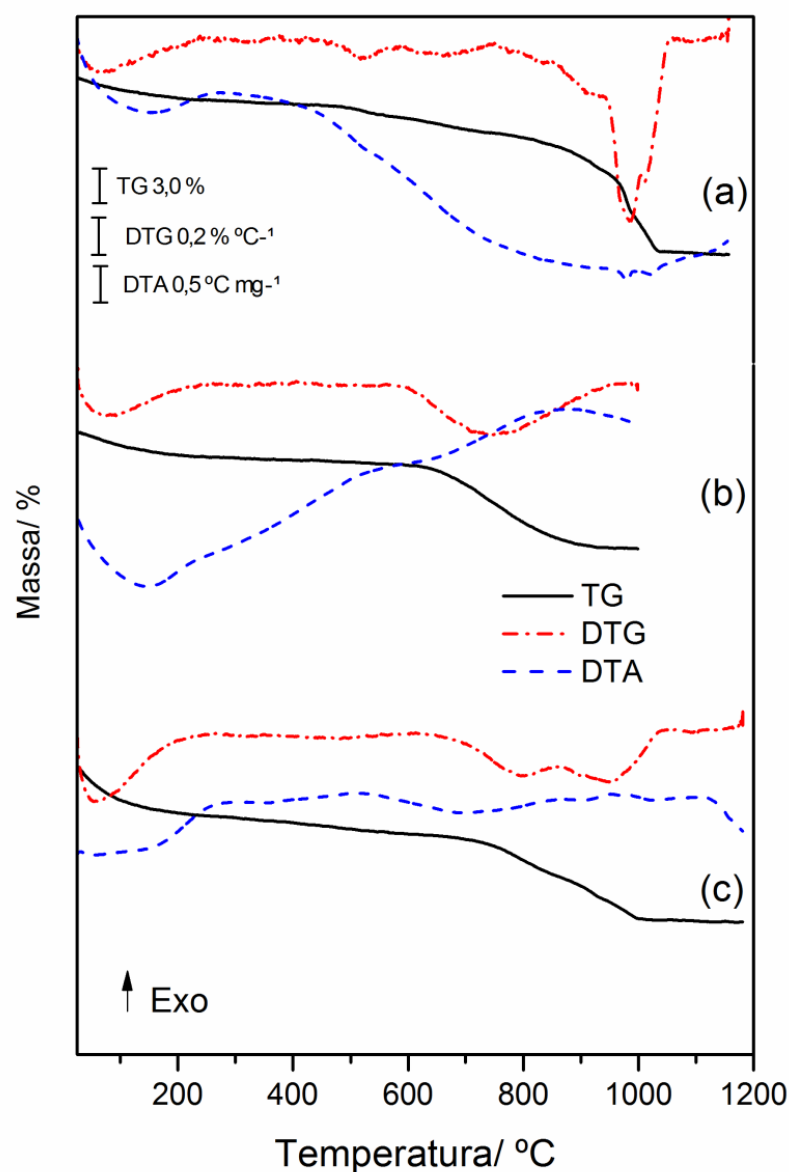
As curvas TG/DTG-DTA dos compostos impregnados são mostradas na Figura 5.1. A amostra $ZrO_2/CaSeO_4$ (Figura 5.1.a) apresentou quatro etapas de perda de massa, conforme evidenciado pela curva DTG. A primeira perda de massa é referente à evaporação da água adsorvida na superfície do material. As demais perdas de massa, 2^a, 3^a e 4^a seguem a decomposição do $CaSeO_4$ anidro, descrito no Esquema de reação 3 (Capítulo 4). O resíduo foi considerado como uma mistura entre CaO e ZrO_2 . Nota-se que a temperatura final de decomposição do $CaSeO_4$ (1072 °C) também é menor do que a observada na decomposição do $CaSeO_4$ sozinho (1400 °C). Esta diminuição é associada ao fato de que a grande quantidade de ZrO_2 pode atuar como catalisador nesta decomposição, como citado anteriormente, pequenas quantidades de algum óxido de metal de transição pode catalisar a decomposição do $CaSO_4$ a altas temperaturas.¹⁰⁰

Com estas informações é possível afirmar que a relação entre $CaSeO_4 : ZrO_2$ foi de 14,29% (m/m).

Assim como observado nas curvas TG-DTA dos selenatos individuais, o sistema zircônia impregnado com selenato de níquel ($ZrO_2/NiSeO_4$) apresentou menos etapas de decomposição em relação ao sistema de impregnação com cálcio ($ZrO_2/CaSeO_4$): três etapas (Figura 5.1.b). A primeira etapa é atribuída à água adsorvida na superfície do material, enquanto que a segunda e a terceira são atribuídas à decomposição do $NiSeO_4$ em NiO , seguindo o mecanismo proposto no Esquema de Reação 4 (Capítulo 4). A relação $NiSeO_4 : ZrO_2$ obtida foi de 11,5% (m/m).

A amostra $ZrO_2/CaSeO_4 \cdot NiSeO_4$ apresentou sete etapas de decomposição, como observado na Figura 5.1.c. A primeira, assim como anteriormente, é associada a liberação da água adsorvida na superfície. Enquanto que as demais consistem na decomposição do $CaSeO_4 \cdot NiSeO_4$ a $CaNiO_3$, como descrito no Esquema de Reação 5 do capítulo 4. Feitas estas considerações a porcentagem de $CaSeO_4 \cdot NiSeO_4$ impregnado na amostra é de 14,42 % (m/m).

Figura 5. 1. Curvas TG/DTG-DTA referente as amostras de (a) $\text{ZrO}_2/\text{CaSeO}_4$ (b) $\text{ZrO}_2/\text{NiSeO}_4$ e (c) $\text{ZrO}_2/\text{CaSeO}_4\cdot\text{NiSeO}_4$ calcinadas a 420°C por uma hora.



Fonte: da autora.

As porcentagens de cada selenato impregnados nas amostras mostram que o NiSeO_4 apresenta uma interação menor com a ZrO_2 quando comparado ao CaSeO_4 e ao $\text{CaSeO}_4\cdot\text{NiSeO}_4$, tal fato pode estar associado a sua solubilidade em meio etanolico, que visualmente aparenta ser maior do que os outros dois compostos. Os valores de cada perda de massa, bem como os intervalos de temperatura e os eventos na DTA estão dispostos na Tabela 5.1.

Tabela 5. 1. Intervalos de temperatura ($\theta^{\circ}\text{C}$), perdas de massa (Δm) e temperatura do pico (T_p) observados em cada etapa nas curvas TG/DTG-DTA da zircônia e dos selenatos impregnados em zircônia: cálcio, níquel e duplo de cálcio e níquel.

Material		1ª etapa	2ª etapa	3ª etapa	4ª etapa	5ª etapa	6ª etapa	7ª etapa	Resíduo m/%
ZrO₂/ CaSeO₄	$\theta/ ^{\circ}\text{C}$	30-246	440-552	552-740	740-1072				88,45
	$\Delta m/\%$	1,90	0,87	1,57	7,21				
	$T_p/^{\circ}\text{C}$	(33-249)*	(494-569)*	979 ↓	1024↓				
ZrO₂/ NiSeO₄	$\theta/ ^{\circ}\text{C}$	30- 235	429-581	581- 998	-				91,86
	$\Delta m/\%$	1,75	0,29	6,10	-	-			
	$T_p/^{\circ}\text{C}$	(30-239)*	-	(510-809)*	-	-			
ZrO₂/ CaSeO₄·NiSeO₄	$\theta/ ^{\circ}\text{C}$	30-247	247-381	381-541	541-642	642-865	865-944	944-1036	86,67
	$\Delta m/\%$	4,29	0,53	0,83	0,34	3,64	2,03	1,67	
	$T_p/^{\circ}\text{C}$	(37-149)*	(301-396)*	(510-859)*		903 ↓	977 ↓	1023 ↓	

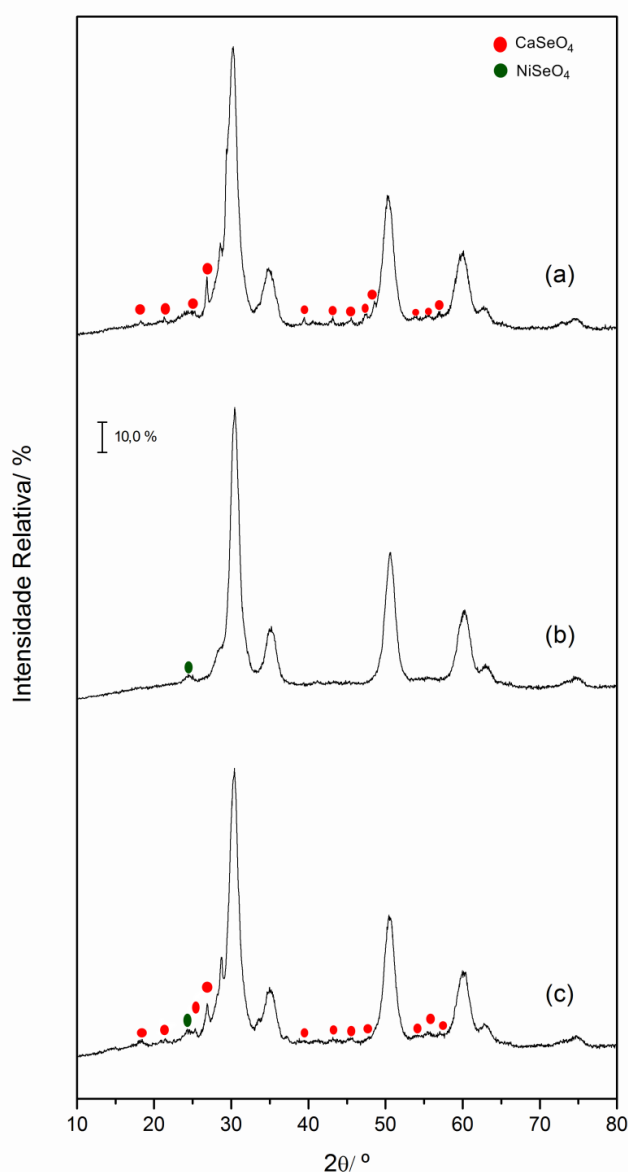
↓ pico endotérmico; * endoterma

Fonte: da autora.

5.4.1.2. Difractometria de Raios-X (DRX)

Os difratogramas obtidos para os sistemas impregnados são mostrados na Figura 5.2. Nota-se que devido à presença de ZrO_2 , em quantidade alta em relação aos selenatos, os picos referentes ao suporte catalítico predominam nos difratogramas, por isso os picos associados a, suposta, FA estão indicados com bolinhas vermelhas (CaSeO_4) e verde (NiSeO_4), enquanto que os picos associados à ZrO_2 , não estão marcados.

Figura 5. 2. Difratomogramas obtidos para as amostras de (a) $\text{ZrO}_2/\text{CaSeO}_4$ (b) $\text{ZrO}_2/\text{NiSeO}_4$ e (c) $\text{ZrO}_2/\text{CaSeO}_4 \cdot \text{NiSeO}_4$ calcinadas a 420 °C por uma hora.



Fonte: da autora.

A Figura 5.2.a mostra o difratograma referente à amostra $\text{ZrO}_2/\text{CaSeO}_4$, mesmo com os picos largos associados a ZrO_2 , é possível separar os picos referentes ao CaSeO_4 , menos intensos que o suporte. Alguns picos desta fase sobrepõem-se aos picos largos da nanopartículas de ZrO_2 , no entanto os picos largos associados à ZrO_2 indicam que mesmo com a presença do CaSeO_4 , o suporte permanece com partículas pequenas.

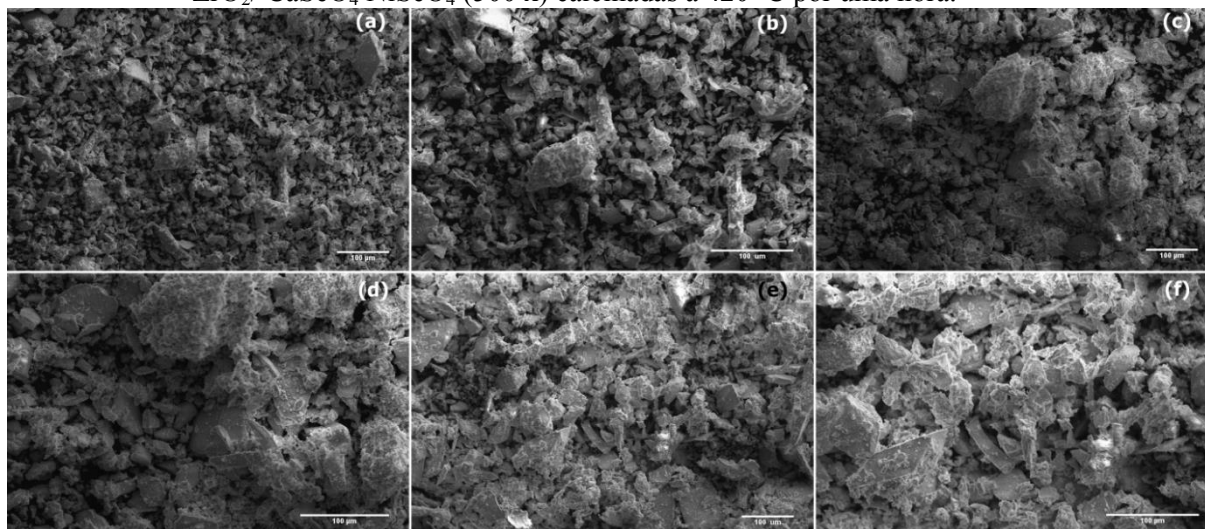
Esta mesma característica é observada nas amostras de $\text{ZrO}_2/\text{NiSeO}_4$ e $\text{ZrO}_2/\text{CaSeO}_4\cdot\text{NiSeO}_4$ (Figuras 5.2.b e 5.2.c respectivamente). A amostra de NiSeO_4 encontra-se relativamente menos cristalina que o material de síntese (Figura 4.16.a). Logo, a baixa intensidade dos picos desta fase combinado aos picos largos da ZrO_2 , que encontra-se em uma quantidade relativamente maior, faz com que não seja possível identificar visualmente os pico difratados pelo NiSeO_4 ; por exceção de apenas um deles, em $2\theta = 24,4^\circ$ (indicado em verde).

Assim como observado para o $\text{CaSeO}_4\cdot\text{NiSeO}_4$ calcinados à 420°C (Figura 4.17.b) a amostra $\text{ZrO}_2/\text{CaSeO}_4\cdot\text{NiSeO}_4$ (Figura 5.2.c) apresentou o difratograma como sendo a soma dos difratograma anteriores. Os valores de 2θ , I/I_0 e d_{hkl} calculada para os cinco picos mais intensos dos sistemas impregnados a 420°C estão dispostos na Tabela A.6 (Apêndice A).

5.4.1.3. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As imagens de MEV obtidas para os sistemas impregnados são mostrados na Figura 5.3. Na Figura 5.3.a e 5.3.b é possível visualizar as imagens da amostra $\text{ZrO}_2/\text{CaSeO}_4$ com uma magnificação de 300 e 500 x respectivamente. Nota-se que a morfologia e o tamanho das partículas alteram-se em relação a amostra de CaSeO_4 individual (Figuras 4.19.a e 4.19.d). Isto pode ser associado à interação com as nanopartículas de ZrO_2 , no entanto não é possível separar as duas fases, visto que a zircônia ainda encontra-se escala nanométrica, como indicado nos difratograma de Raios-X (5.2.a). A mesma observação pode ser associada as amostra de $\text{ZrO}_2/\text{NiSeO}_4$ e $\text{ZrO}_2/\text{CaSeO}_4\cdot\text{NiSeO}_4$ dispostas nas Figuras 5.3.d,e e 5.3.e,f respectivamente.

Figura 5. 3. Imagens MEV dos compostos (a) $\text{ZrO}_2/\text{CaSeO}_4$ (300 x), (b) $\text{ZrO}_2/\text{CaSeO}_4$ (500 x), (c) $\text{ZrO}_2/\text{NiSeO}_4$ (300 x), (d) $\text{ZrO}_2/\text{NiSeO}_4$ (500 x), (e) $\text{ZrO}_2/\text{CaSeO}_4\cdot\text{NiSeO}_4$ (300 x) e (f) $\text{ZrO}_2/\text{CaSeO}_4\cdot\text{NiSeO}_4$ (500 x) calcinadas a 420 °C por uma hora.

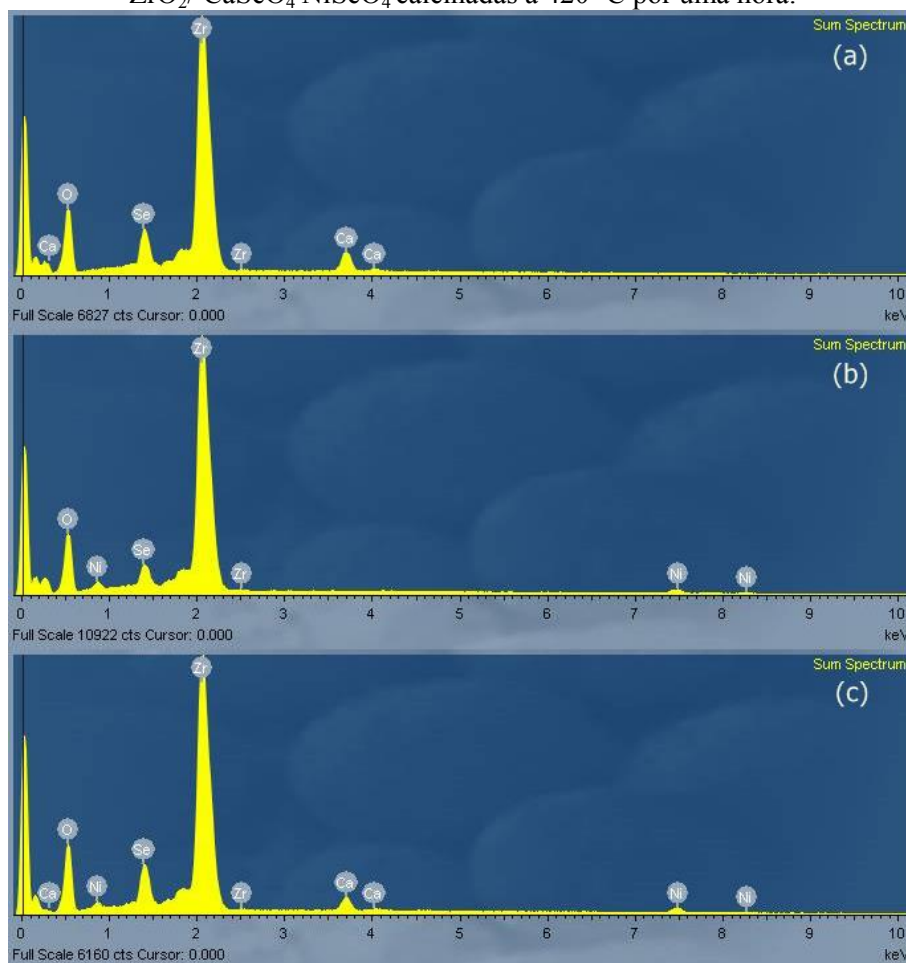


Fonte: da autora.

5.4.1.4. Espectroscopia por Dispersão em Energia de Raios-X (EDS)

Apenas com as técnicas utilizadas anteriormente (DRX) não é possível afirmar se há a presença das fases associadas aos selenatos, devido a grande quantidade de ZrO_2 presente, a qual proporciona a sobreposição de picos difratados. As curvas TG/DTG-DTA indicam a decomposição do material, mas para confirmar a presença das fases associadas aos selenatos realizaram-se análises EDS nas amostras dos sistemas impregnados calcinadas. Os espectros obtidos estão dispostos na Figura 5.4 e mostram que as amostras de CaSeO_4 , NiSeO_4 e $\text{CaSeO}_4\cdot\text{NiSeO}_4$ estão presentes nas amostras impregnadas.

Figura 5. 4. Espectros de EDS para as amostras de (a) $\text{ZrO}_2/\text{CaSeO}_4$, (b) $\text{ZrO}_2/\text{NiSeO}_4$ e (c) $\text{ZrO}_2/\text{CaSeO}_4\cdot\text{NiSeO}_4$ calcinadas a 420 °C por uma hora.



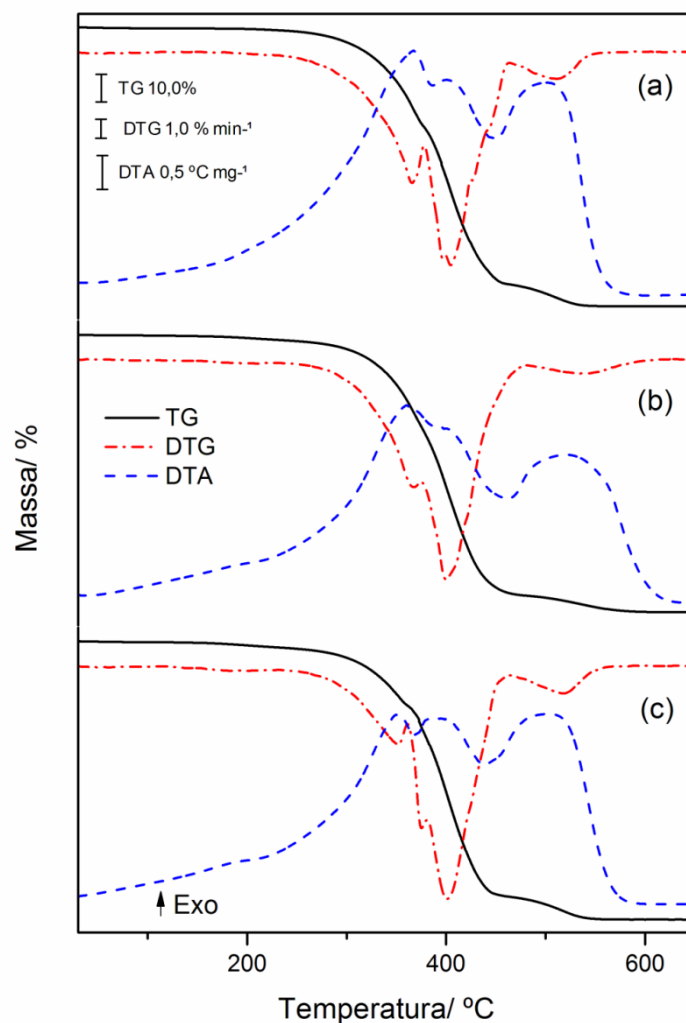
Fonte: da autora.

5.4.2. Caracterização do produto da reação de transesterificação

5.4.2.1. Termogravimetria/Termogravimetria Derivada- Análise Térmica Diferencial Simultâneas (TG/DTG-DTA)

As curvas dos produtos obtidos utilizando-se $\text{ZrO}_2/\text{CaSeO}_4$ ($\text{BZrO}_2/\text{CaSeO}_4$), $\text{ZrO}_2/\text{NiSeO}_4$ ($\text{BZrO}_2/\text{NiSeO}_4$) e $\text{ZrO}_2/\text{CaSeO}_4\cdot\text{NiSeO}_4$ ($\text{BZrO}_2/\text{CaSeO}_4\cdot\text{NiSeO}_4$), são exibidas na Figura 5.5. Com exceção do sistema utilizado $\text{ZrO}_2/\text{CaSeO}_4$ os demais apresentaram estabilidade térmica próxima ao biodiesel obtido em condição homogênea. Esta informação indica que pode ter ocorrido a reação de transesterificação, mas não completamente devido à presença das demais perdas de massa em temperaturas mais elevadas. Os valores experimentais obtidos para cada perda de massa, os intervalos de temperaturas, bem como as temperaturas de picos observadas na curva DTA, também estão dispostos na Tabela 5.2.

Figura 5. 5. Curvas TG/DTG-DTA dos produtos da reação de transesterificação (a) $\text{BZrO}_2/\text{CaSeO}_4$, (b) $\text{BZrO}_2/\text{NiSeO}_4$ e (c) $\text{BZrO}_2/\text{CaSeO}_4\cdot\text{NiSeO}_4$.



Fonte: da autora.

Tabela 5. 2. Intervalos de temperatura ($\theta/^\circ\text{C}$), perdas de massa (Δm) e temperatura do pico (T_p) observados em cada etapa nas curvas TG/DTG-DTA dos produtos da reação BCaSeO_4 , BNiSeO_4 e $\text{BCaSeO}_4\cdot\text{NiSeO}_4$

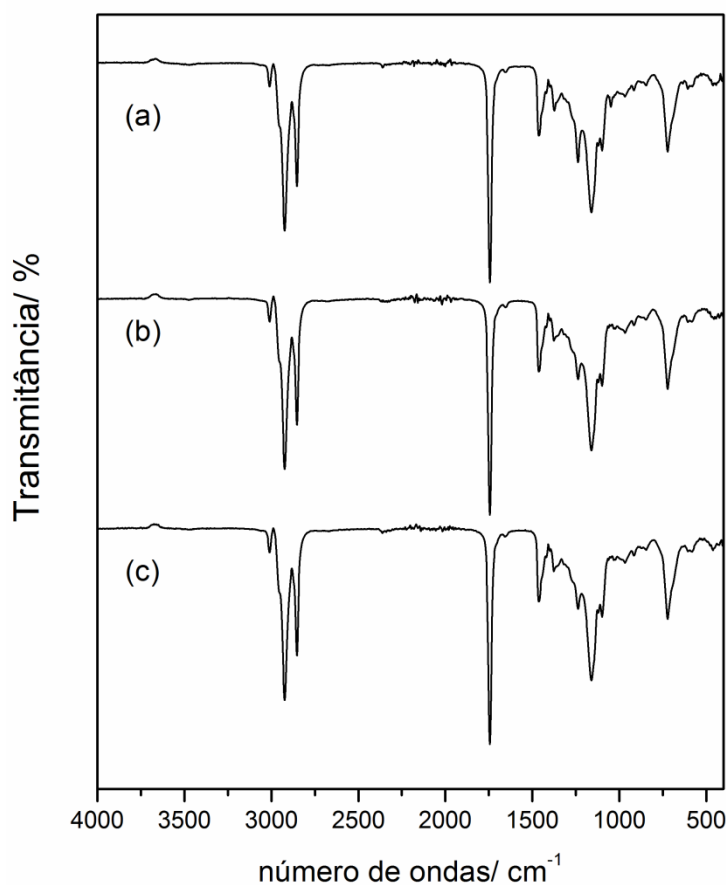
Material		1ª etapa	2ª etapa	3ª etapa	4ª etapa
$\text{BZrO}_2/\text{CaSeO}_4$	$\theta/^\circ\text{C}$	211- 379	379- 423	423- 463	463- 550
	$\Delta m/\%$	36,11	40,31	15,67	7,91
	$T_p/^\circ\text{C}$	367 ↑	400 ↑	500 ↑	
$\text{BZrO}_2/\text{NiSeO}_4$	$\theta/^\circ\text{C}$	164-377	377- 479	479- 605	
	$\Delta m/\%$	34,35	59,17	6,48	
	$T_p/^\circ\text{C}$	360 ↑	398 ↑	520 ↑	
$\text{BZrO}_2/\text{CaSeO}_4\cdot\text{NiSeO}_4$	$\theta/^\circ\text{C}$	162-361	361- 381	381- 467	461- 569
	$\Delta m/\%$	22,63	13,01	56,08	8,28
	$T_p/^\circ\text{C}$	349 ↑	395 ↑		502 ↑

Fonte: da autora.

5.4.2.2. *Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)*

Os espectros FTIR obtidos para os produtos da reação empregando os catalisadores impregnados estão dispostos na Figura 5.6. Assim como os espectros anteriores não foi possível determinar se não houve conversão, ou se a mesma ocorreu em baixa extensão.

Figura 5. 6. Espectros dos produtos da reação de transesterificação (a) $\text{BZrO}_2/\text{CaSeO}_4$, (b) $\text{BZrO}_2/\text{NiSeO}_4$ e (c) $\text{ZrO}_2/\text{CaSeO}_4\cdot\text{NiSeO}_4$.



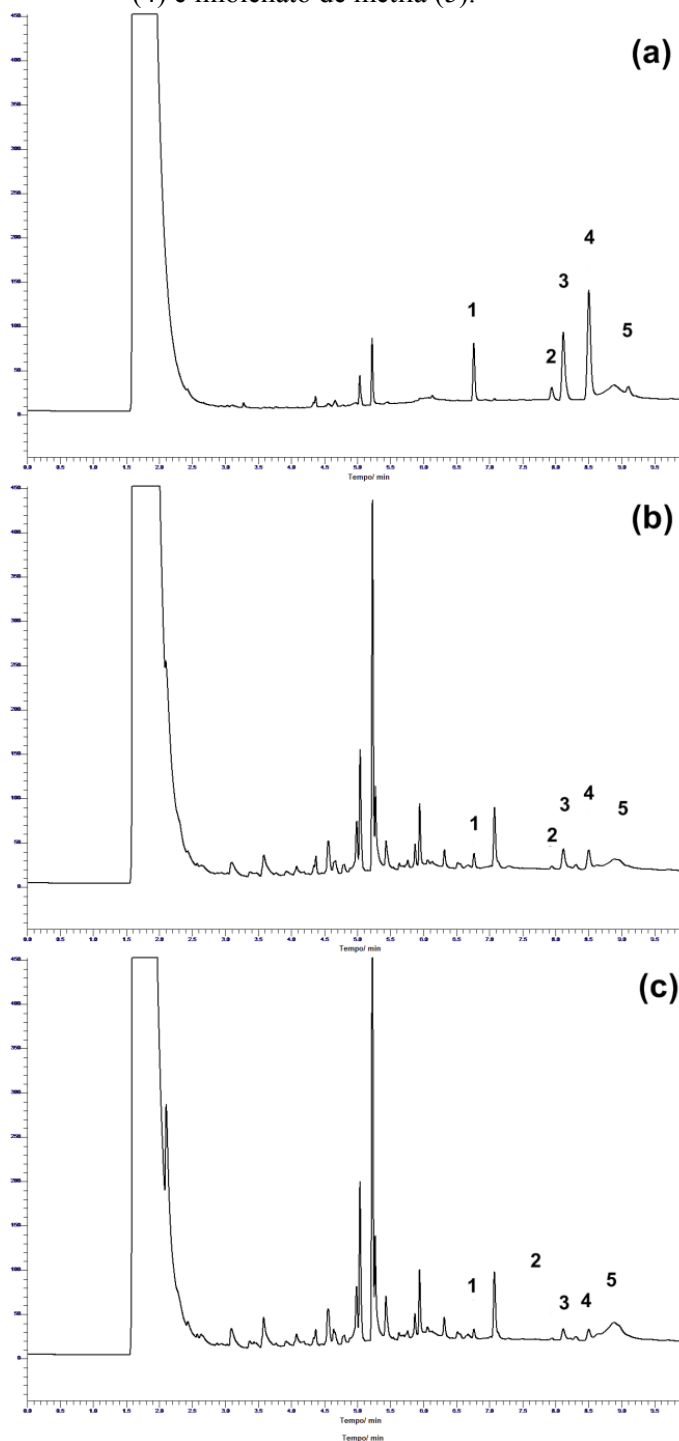
Fonte: da autora.

5.4.2.3. *Cromatografia em Fase Gasosa (CG-FID)*

Os cromatogramas obtidos dos produtos da reação de transesterificação com os sistemas impregnados estão dispostos na Figura 5.7. Nota-se os cromatogramas apresentam alguns outros picos além dos referentes aos ésteres metílicos: palmitato (1), estereato (2), oleato (3), linoleato (4) e linolenato (5), utilizados na curva de calibração.

Exceto o $\text{BZrO}_2/\text{CaSeO}_4$ (Figura 5.7.a), os demais produtos apresentam comportamento semelhante ao observado no BZrO_2 (Figura 3.16 - Capítulo 3).

Figura 5. 7. Cromatogramas dos produtos da reação de transesterificação (a) $\text{BZrO}_2/\text{CaSeO}_4$, (b) $\text{BZrO}_2/\text{NiSeO}_4$ e (c) $\text{ZrO}_2/\text{CaSeO}_4\cdot\text{NiSeO}_4$, em que os picos podem ser atribuídos aos ésteres: palmitato de metila (1), estereato de metila (2), oleato de metila (3), linoleato de metila (4) e linolenato de metila (5).



Fonte: da autora

Analisando-se os valores de conversão total dispostos na Tabela 5.3, nota-se que os catalisadores quando usados individualmente, ou seja, sem estarem impregnados, apresentaram conversões superiores, exceto pelo NiSeO_4 . Este quando impregnado sobre a ZrO_2 teve o valor da conversão total aumentado 1,5 x, no entanto quando este valor é comparado com a conversão total proporcionada pela ZrO_2 , nota-se um decaimento de aproximadamente metade da conversão. Este comportamento é semelhante para os sistemas $\text{ZrO}_2/\text{CaSeO}_4$ e $\text{ZrO}_2/\text{CaSeO}_4\cdot\text{NiSeO}_4$ que tiveram valores de conversão total próximos a $\frac{1}{4}$ do valor obtido com a ZrO_2 .

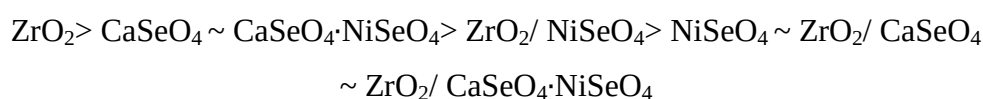
Em todos os cromatogramas, exceto o referente ao produto da reação obtido utilizando-se o $\text{CaSeO}_4\cdot\text{NiSeO}_4$, nota-se a presença de demais picos além dos cinco principais citados anteriormente, isto pode ser um indicativo que a utilização destes catalisadores pode proporcionar reações em série ou paralelas em relação a reação de transesterificação, formando outros compostos derivados dos ácidos graxos.

Tabela 5. 3. Valores de conversões relativas e totais de ácidos graxos a monoésteres obtidos no emprego de cada catalisador durante 4 horas.

Éster metílico	Palmitato	Estereato	Oleato	Linoleato	Linolenato	Conversão total (%)
Catalisador	Conversão do éster (%)					
CaSeO_4	27,24	16,86	27,14	13,37	9,42	18,22
NiSeO_4	12,85	2,61	10,17	6,61	0,13	7,74
$\text{CaSeO}_4\cdot\text{NiSeO}_4$	21,24	10,60	19,29	16,09	16,08	17,25
ZrO_2	41,24	39,27	38,05	16,05	15,46	25,06
$\text{ZrO}_2/\text{CaSeO}_4$	8,91	9,38	7,33	5,66	5,82	6,70
$\text{ZrO}_2/\text{NiSeO}_4$	20,99	9,36	17,61	8,23	6,00	11,89
$\text{ZrO}_2/\text{CaSeO}_4\cdot\text{NiSeO}_4$	12,99	0,27	8,61	3,81	0,13	5,73

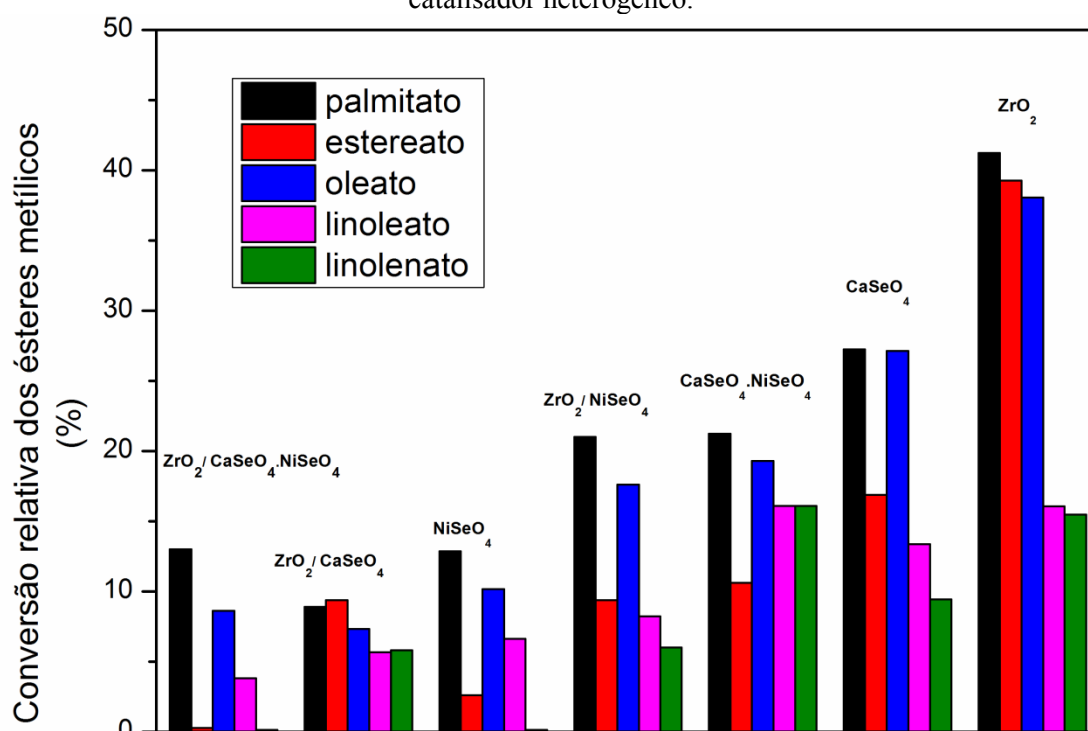
Fonte: da autora

Tais resultados mostram que a impregnação da FA sobre o suporte só é vantajosa para o NiSeO_4 , no entanto não é observado sinergismo no valor total da conversão. É possível afirmar que os catalisadores seguem a seguinte ordem de seletividade na conversão do óleo de soja em biodiesel:



Considerando-se as conversões proporcionadas para cada éster metílico (4 horas de reação) observa-se que o palmitato (C16:0) foi o éster que apresentou maior conversão, ou próxima do maior valor, em todos os sistemas. Enquanto que o linoleato (C18:2) e o linolenato (C18:2) apresentaram as menores conversões relativas, exceto para o $\text{ZrO}_2/\text{CaSeO}_4.\text{NiSeO}_4$. Estes dados podem ser melhor visualizados na Figura 5.8. Estas informações reforçam a teoria de que os catalisadores empregados proporcionaram reações paralelas ou em série em relação à reação de transesterificação, visto que o ácido linoleico é o que se encontra em maior quantidade no óleo de soja, como mostrado anteriormente. Além disso, nota-se que quanto maior o grau de instauração menor a conversão, exceto os que contêm o NiSeO_4 .

Figura 5. 8. Conversão relativa de cada ácido graxo a monoéster obtidos no emprego de cada catalisador heterogêneo.



Fonte: da autora

Tais resultados mostram que a impregnação da FA no suporte só foi vantajosa para o NiSeO_4 , no entanto não é observado sinergismo no valor total da conversão e que o emprego dos catalisadores heterogêneos proporcionou a conversão do óleo de soja a biodiesel em baixa escala.

5.5. Conclusão

O método utilizado na impregnação dos compostos selenatados sobre a zircônia apresentou efetividade, como indicado pelas técnicas EDS e TG-DTA. No entanto, a impregnação do NiSeO_4 sobre a zircônia foi menos efetiva do que os demais selenatos, o que pode ser associado a maior solubilidade do mesmo em etanol. Os difratogramas de Raios-X mostraram que a temperatura escolhida para calcinação não proporcionou a formação de selenitos dos respectivos metais, sendo empregados nas sínteses os selenatos, como proposto neste trabalho.

O emprego destes materiais como catalisadores na reação de transesterificação resultou em valores de conversão entre 5,73 -17,25 %, considerada baixa para o produto produzido ser considerado biodiesel (> 96,0 %). Os cromatogramas dos $\text{BZrO}_2/\text{CaSeO}_4$ e $\text{BZrO}_2/\text{CaSeO}_4\cdot\text{NiSeO}_4$ mostraram também diversos picos diferentes dos compostos utilizados na curva de calibração para determinar-se o teor de ésteres metílicos nos produtos de síntese. O que pode indicar a ocorrência de reações paralelas ou em série em relação à transesterificação. Os valores de conversão total também indicam que a impregnação dos compostos selenatados sobre a zircônia não é vantajosa quando comparado aos valores de conversão total obtidos empregando-se os compostos individuais, exceto para o NiSeO_4 .

Referências

1. DEHKORDI, A. M.; GHASEMI, M. Transesterification os waste cooking oil to biodiesel using Ca and Zr heterogeneous base catalysts. *Fuel Processing Technology*. v. 97, p. 45-51, 2012;
2. MUTREJA, V.; SATNAM, S.; ALI, A.. Potassium impregnated nanocrystalline mixed oxides of La and Mg as heterogeneous catalysts for transesterification. *Renewable Energy*, v. 62, p.226-233, 2014.
3. JUNG, K.; *et. al.* Doped lantahum nickelates with a layered peroviskite structure as bifunctional cathode catalysts for rechargeable metal- air batteries, v. 5, p. 9002- 9907, 2013.
4. XIE, W.; ZHAO, L. Production of biodiesel by transesterification of soybean oil using calcium supported tin oxides as heterogeneous catalysts.
5. KIM, M.; *et. al.* A new generation of zirconia supported metal oxide catalyst for converting low grade renewable feedstocks to biodiesel. *Bioresource Technology*, v. 118, p. 37-42, 2012.
6. LEE, A. F. et al. Heterogeneous catalysis for sustainable biodiesel production via esterification and transesterification. *Chemical Society Reviews*. v. 43, p. 7887-7916, 2014.
7. SUN, H. et al. Transesterification of sunflower oil to biodiesel on ZrO_2 supported La_2O_3 catalyst. *Bioresource Technology*, v.101, p. 953-958, 2010;
8. GRANADOS, M. L. et al. Transesterification of triglycerides by CaO: Increase of the reaction rate by Biodiesel addition. *Energy & Fuels*, v. 23, p. 2259-2263, 2009.
9. SHELDON, R. A. et al. Heterogeneous catalysts for liquid-phase oxidations: philosophers' stones or Trojan horses?. *Accounts of Chemical Research*, v. 31, n 8, p. 485-493, 1998.
10. di SERIO, M.; *et. al.* Heterogeneous Catalysis in Biodiesel Production: the influence of leaching. *Topic in Catalysis*, v. 53, p. 811-819, 2010.

Capítulo 6

Catalisadores Heterogêneos III: Resíduos térmicos dos selenatos

6.1. Introdução

Dentre os catalisadores heterogêneos aplicados para a produção de biodiesel estão os óxidos de metais alcalinos terrosos e os de transição.

Devido melhorias observadas na atividade catalítica os alcalinos terrosos têm sido utilizados amplamente na reação de transesterificação, empregados na forma de óxido puro, óxidos mistos e ainda suportado em algum outro material.¹⁻⁴ Dentro da família dos alcalinos terrosos o magnésio (Mg) e cálcio (Ca), tem recebido grande atenção em reações de transesterificação.²⁻⁶ Os óxidos de metais de transição têm despertado grande interesse em pesquisas voltadas ao emprego da catálise heterogênea na reação de transesterificação explorando-se o caráter ácido/base de Lewis destes materiais.⁷ O caráter ácido destes catalisadores na produção de biodiesel proporciona além da transesterificação, a esterificação, possibilitando a utilização de matérias primas com pH acidificado e que não apresentem pureza tão elevada, como o óleo residual de fritura. A aplicação destes materiais como catalisadores para a produção de biodiesel é extremamente ampla: desde óxidos no estado puro, óxidos mistos ou suportados.⁷⁻¹¹

De acordo com Marinkovic e colaboradores o CaO apresenta grande potencial em ser utilizado como catalisador heterogêneo no futuro, devido a sua alta basicidade e baixa solubilidade em metanol e etanol.¹² O NiO é utilizado em outros tipos de catálises, e também na produção de biodiesel.¹³⁻¹⁷ Já Teo e colaboradores reportam a utilização do óxido misto CaO·NiO na produção de biodiesel.¹⁸

Neste contexto, o óxido de níquel (NiO) e o niquelato de cálcio (CaNiO₃) provenientes da decomposição térmica dos respectivos selenatos: de níquel hexahidratado (NiSeO₄·6H₂O) e de cálcio e níquel decahidratado [(CaSeO₄·NiSeO₄)·10H₂O], sintetizados e caracterizados neste trabalho no Capítulo 4 foram também avaliados quanto ao poder catalítico na reação de transesterificação e determinado a conversão utilizando-se a termogravimetria. Vale ressaltar que o CaO, produto da decomposição térmica do CaSeO₄, não foi testado devido a alta temperatura em que o mesmo foi obtido neste trabalho (1400 °C), como mencionado no Capítulo 4.

6.2. Objetivos

O presente capítulo tem como objetivo caracterizar o NiO e CaNiO₃, produtos da decomposição térmica do NiSeO₄·6H₂O e (CaSeO₄·NiSeO₄)·10H₂O por Difractometria de Raios-X (DRX) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e aplicá-los como catalisadores heterogêneos na produção do biodiesel. Os produtos obtidos na reação de transesterificação foram caracterizados pelas técnicas termoanalíticas Termogravimetria-Análise Térmica Diferencial Simultâneas (TG-DTA), Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) e Cromatografia em fase Gasosa (CG-FID). Além disso, os valores do grau de conversão foram comparados por Termogravimetria e Cromatografia em fase Gasosa.

6.3. Materiais e Métodos

6.3.1. Materiais

6.3.1.1. Síntese dos catalisadores

Os precursores utilizados, assim como no capítulo anterior, foram os selenatos de níquel hexahidratado ($\text{NiSeO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) e de cálcio e níquel decahidratado $(\text{CaSeO}_4 \cdot \text{NiSeO}_4) \cdot 10\text{H}_2\text{O}$.

6.3.1.2. Síntese do biodiesel

Os materiais utilizados na síntese do biodiesel, bem como os padrões usados na caracterização do biodiesel são os mesmos descritos no capítulo anterior, no tópico 3.2.1.

6.3.2. Métodos

6.3.2.1. Síntese dos catalisadores

As sínteses destes materiais foram baseadas nas curvas TG/DTG-DTA discutidas no capítulo 4. Para obtenção do NiO o $\text{NiSeO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ foi calcinado em atmosfera de ar a temperatura de 700 °C por 10 min para homogeneização térmica da amostra; o CaNiO_3 foi preparado nas mesmas condições, exceto que o precursor utilizado foi o $(\text{CaSeO}_4 \cdot \text{NiSeO}_4) \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ e a temperatura de calcinação foi igual a 1110 °C.

6.3.2.2. Síntese do biodiesel

Assim como citado no tópico 3.3.2.2 realizou-se a síntese em condição homogênea utilizando-se o OS como matéria-prima. Esta síntese, bem como as realizadas em condição heterogênea seguiram as mesmas condições descritas no capítulo anterior, empregando as amostras de NiO e CaNiO_3 , exceto o tempo reacional que foi de 24 horas.

6.3.3. Caracterização

6.3.3.1. *Termogravimetria/Termogravimetria Derivada- Análise Térmica Diferencial Simultâneas (TG/DTG-DTA)*

O equipamento utilizado, bem como massa das amostras de catalisador e produto da reação de transesterificação, atmosfera e fluxo da mesma e razão de aquecimento foram as mesmas citadas no capítulo anterior, no tópico 3.3.3.1. O método utilizado para determinar o grau de conversão do óleo de soja a biodiesel está descrito no Apêndice B, o qual apresenta o trabalho: “*Utilização da Termogravimetria como alternativa à Cromatografia Gasosa na determinação do grau de conversão para o biodiesel*”.

6.3.3.2. *Difratometria de Raios-X (DRX)*

O equipamento utilizado, bem como as condições experimentais aplicadas a caracterização dos catalisadores foram as mesmas citadas no capítulo anterior, no tópico 3.3.3.2.

6.3.3.3. *Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)*

O equipamento utilizado, bem como as condições experimentais foram as mesmas citadas no capítulo anterior, no tópico 3.3.3.3.

6.3.3.4. *Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)*

As imagens MEV foram obtidas no microscópio de varredura Zeiss, modelo EVO LS15 com alto vácuo.

6.3.3.5. *Espectroscopia por Dispersão em Energia de Raios-X (EDS)*

Os espectros de EDS foram obtidos no mesmo equipamento utilizado para fazer MEV: microscópio de varredura Zeiss, modelo EVO LS15 com alto vácuo.

6.3.3.6. *Cromatografia em fase Gasosa (CG-FID)*

O cromatógrafo, coluna capilar, bem como as condições experimentais foram as mesmas descritas no tópico 3.3.3.7, do capítulo anterior.

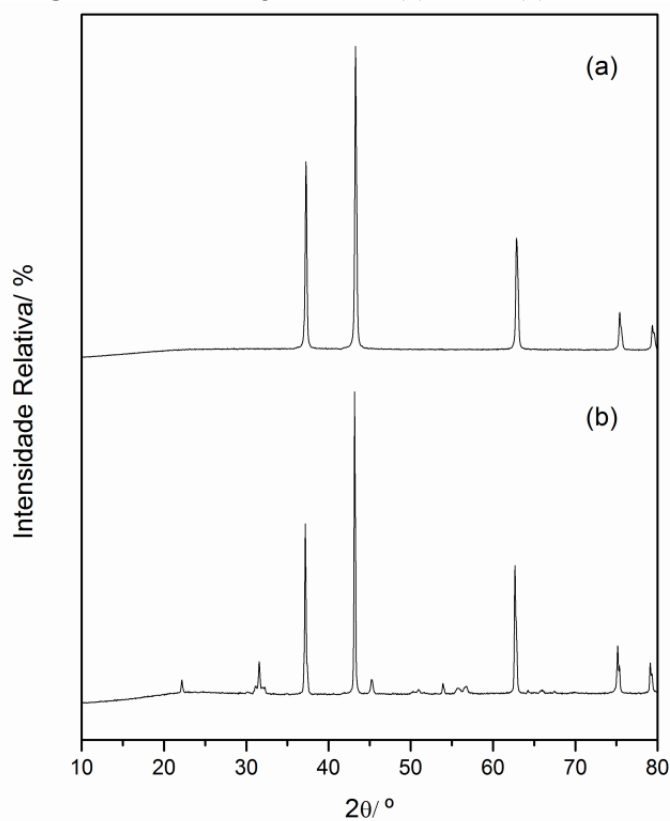
6.4. Resultados e discussão

6.4.1. Caracterização do catalisador

6.4.1.1. Difractometria de Raios-X (DRX)

Os difratogramas do NiO e do CaNiO_3 foram previamente discutidos, e mostrados no Apêndice A no Capítulo 2. No entanto, a fim de comparação entre as duas amostras, eles estão dispostos na Figura 6.1.a e b, respectivamente.

Figura 6. 1. Difratomogramas dos (a) NiO e (b) CaNiO_3 .



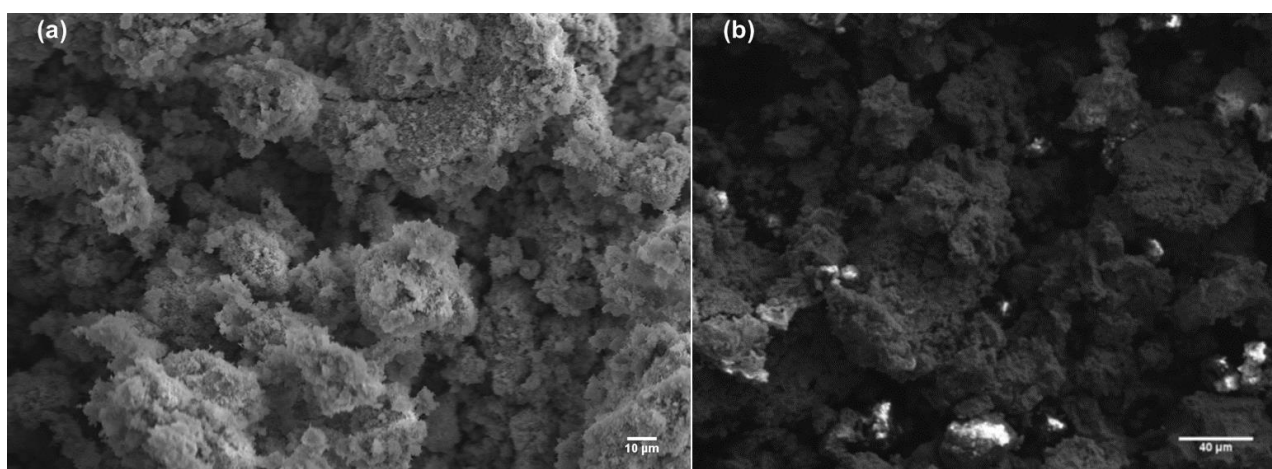
Fonte: da autora.

Ambos os materiais apresentam alta cristalinidade, como mencionado anteriormente o NiO obtido na decomposição térmica do $\text{NiSeO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ está de acordo com a literatura;¹⁹ enquanto que o CaNiO_3 apresenta os mesmos padrões de reflexão do que reportado pela Ref.[20], em que o niquelato foi obtido por um método relativamente mais trabalhoso do que neste trabalho.

6.4.1.2. *Microscopia Eletrônica de Varredura com Emissão de Campo (FEG-MEV) e Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)*

As imagens MEV do NiO e do CaNiO₃ estão dispostas na Figura 5.2. O NiO (Figura 6.2.a) apresenta ser um material poroso, com pequenas partículas. Já o CaNiO₃ apresenta uma morfologia relativamente mais rígida que o NiO, mas homogênea da mesma maneira. Esta “densidade aparente” pode estar associada a alta temperatura de obtenção do material (1110 °C), o que pode proporcionar a sinterização do material.

Figura 6. 2. Imagens MEV do (a) NiO e (b) CaNiO₃.



Fonte: da autora.

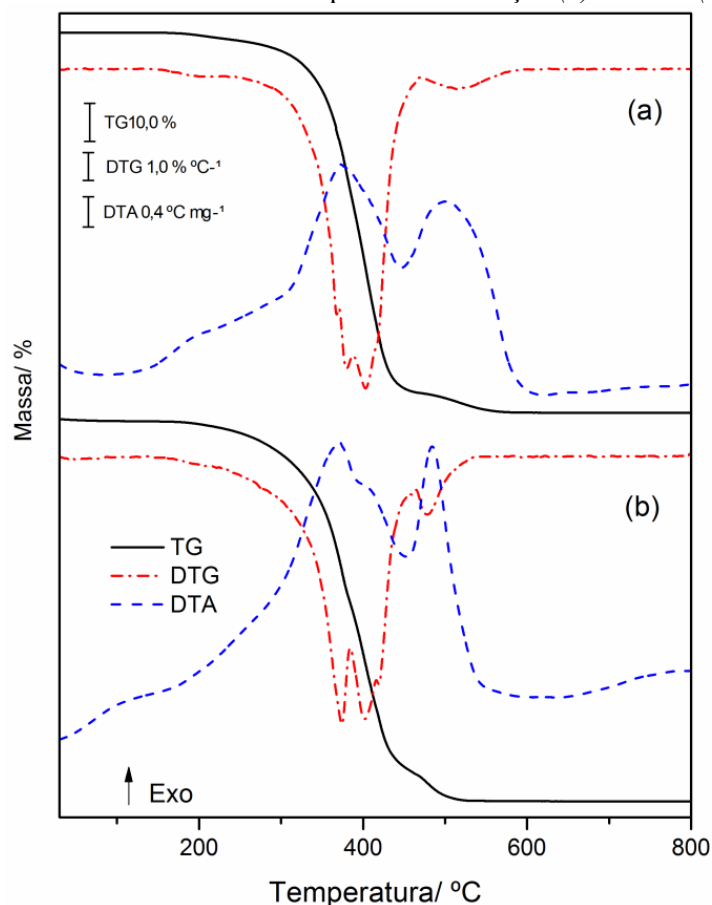
6.4.2. **Caracterização do produto da reação de transesterificação**

6.4.2.1. *Termogravimetria/Termogravimetria Derivada- Análise Térmica Diferencial Simultâneas (TG/DTG-DTA)*

As curvas TG/DTG-DTA dos produtos da reação utilizando-se o NiO (BNiO) e CaNiO₃ (BCaNiO₃) estão dispostas nas Figura 6.3.a e 6.3.b, respectivamente. Ambos os produtos apresentaram estabilidade térmica muito próxima do BH (161 °C): 154 °C (BNiO) e 160 °C (BCaNiO₃). A primeira perda de massa do BNiO (154-270 °C) ocorre de maneira sutil, como evidenciado na curva DTG, e corresponde a $\Delta m = 2,99 \%$. A segunda etapa de decomposição do BNiO ocorre entre 270 °C-479 °C ($\Delta m = 92, 22 \%$), no entanto observa-se na curva DTG a sobreposição de ao menos três eventos térmicos, estes podem estar associados a decomposição de materiais diferentes presentes no produto da reação. A última etapa ($\Delta m = 4,79 \%$) ocorre entre 470 °C-586 °C e assim como as demais etapas de perda de massa, corresponde a degradação do material

orgânico.

Figura 6. 3. Curvas TG/DTG-DTA dos produtos da reação (a) BNiO e (b) BCaNiO₃.



Fonte: da autora.

Comportamento semelhante é observado nas curvas TG/DTG-DTA do BCaNiO₃, no entanto a primeira etapa de perda de massa, ocorre em um intervalo maior de temperatura (160-380 °C), correspondendo também a uma variação maior de massa ($\Delta m = 45,55\%$). A segunda perda de massa ocorre no intervalo de 380-463 °C ($\Delta m = 47,90\%$), e como observado na curva DTG corresponde a sobreposição de ao menos dois eventos térmicos. A terceira perda de massa (463-519 °C) corresponde a $\Delta m = 6,55\%$. Todas as três etapas estão associadas a eventos exotérmicos na curva DTA: 371 °C; 391-420 °C e 484 °C, respectivamente.

Como demonstrado no Apêndice B, praticamente todo biodiesel obtido utilizando-se o NaOH (BH) decompôs-se até 312 °C ($\Delta m = 95,62\%$); logo utilizando-se a Equação (6.1), deduzida no trabalho completo no Apêndice B, com as perdas de massa do produtos da reação de transesterificação até 312 °C é possível determinar o grau de conversão (GC) obtido para cada sistema utilizando-se a termogravimetria:

$$GC (\%) = 0.86496 (x - 4.55) + 4.668 \quad \text{Equação (6.1)}$$

Os valores das perdas de massa até 312 °C, bem como o GC obtido para cada sistema está disposto na Tabela 6.1:

Tabela 6. 1. Perda de massa até 312 °C (Δm) e grau de conversão obtido para cada sistema (CG).

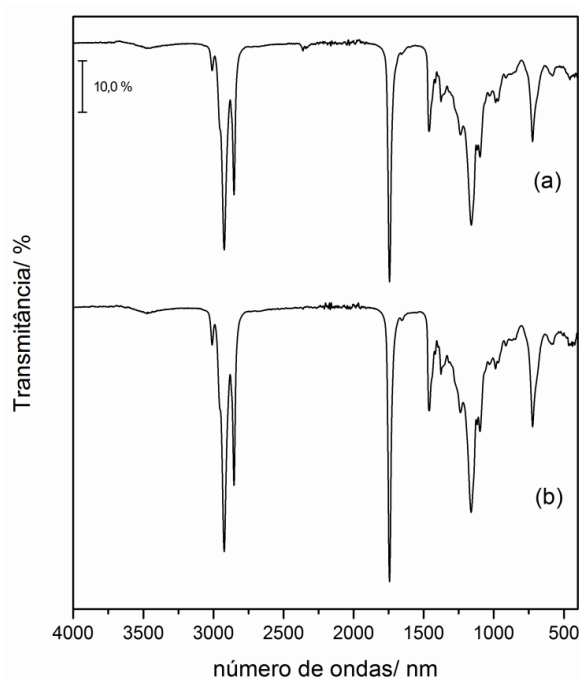
Produto da reação	Δm (312 °C) (%)	GC (%)
BNiO	6,15	6,05
BCaNiO₃	11,22	10,44

Fonte: da autora.

6.4.2.2. Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros FTIR dos produtos de reação BNiO e BCaNiO₃ estão dispostos na Figuras 6.4.a e 4.b, respectivamente. Como mencionado nos capítulos anteriores, a semelhança dos espectros da matéria-prima (OS) e do produto da reação (Biodiesel) pode atrapalhar na interpretação, quando a conversão alcançada é relativamente baixa.

Figura 6. 4. Espectros FTIR dos produtos da reação de transesterificação (a) BNiO e (b) CaNiO₃.

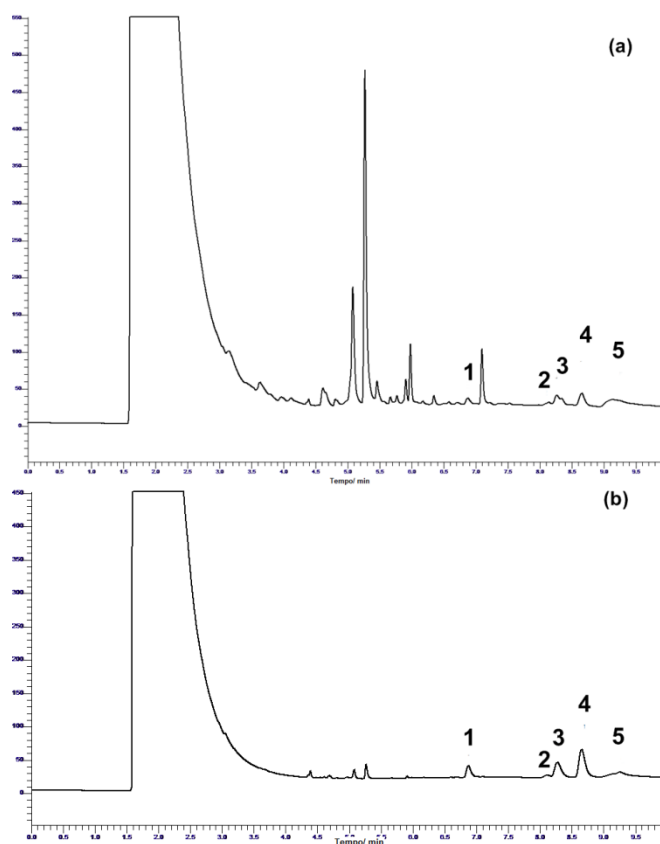


Fonte: da autora.

6.4.2.3. Cromatografia em Fase Gasosa (CG-FID)

Os cromatogramas obtidos para BNiO e BCaNiO₃ estão dispostos na Figura 6.5. Nota-se que quando se utiliza o NiO como catalisador na reação de transesterificação obtêm-se mais subprodutos da reação (presença de mais picos além dos associados aos principais ésteres metílicos provenientes da transesterificação do OS), enquanto que, o CaNiO₃ proporciona um subproduto relativamente mais puro que o NiO.

Figura 6. 5. Cromatogramas dos produtos da reação de transesterificação (a) BNiO e (b) CaNiO₃, em que os picos podem ser atribuídos aos ésteres: palmitato de metila (1), estereato de metila (2), oleato de metila (3), linoleato de metila (4) e linolenato de metila (5).



Fonte: da autora.

Os cálculos indicam que utilizando-se o NiO como catalisador alcançou-se uma conversão de 6,54 %, enquanto que o CaNiO₃ proporcionou uma conversão maior: 11,58 %. Tais valores estão muito próximos aos obtidos utilizando-se a termogravimetria: 6,05 % (NiO) e 10,44 % CaNiO₃, corroborando que esta técnica pode ser utilizada para determinar-se o grau de conversão do óleo de soja a biodiesel. No entanto, o produto obtido sob as condições adotadas neste trabalho ainda não pode ser considerado biodiesel de acordo com a ANP.

6.5. Conclusão

Os difratogramas obtidos do NiO e do CaNiO_3 indicaram que os materiais apresentam alta cristalinidade. Analisando-se as imagens MEV foi verificado que o NiO obtido da decomposição térmica do $\text{NiSeO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ apresenta poros em sua morfologia; enquanto que o produto da decomposição térmica do $(\text{CaSeO}_4 \cdot \text{NiSeO}_4) \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ apresenta uma morfologia aparentemente mais rígida, associada a sinterização do material proporcionada pela alta temperatura de obtenção (1110 °C).

As curvas TG/DTG-DTA dos produtos da reação de transesterificação utilizando-se os óxidos citados indicaram que ambos os catalisadores levaram a formação de biodiesel (estabilidades próximas a 161 °C), mas em proporções diferentes. O grau de conversão obtido para o NiO por termogravimetria foi de 6,05 %, enquanto que para o CaNiO_3 foi de 10,44 %. Tais valores estão muito próximos aos obtidos por CG-FID: 6,54 % e 11,58 %, corroborando com a ideia de que a termogravimetria possa ser utilizada na determinação do grau de conversão do óleo de soja a biodiesel. Além desta informação, os cromatogramas mostraram que o emprego do CaNiO_3 como catalisador heterogêneo proporcionou um produto relativamente mais puro que o obtido com o NiO. No entanto, ambos os materiais proporcionaram uma baixa conversão do óleo de soja a biodiesel.

Referências

1. KWONG, T.; YUNG, K. Heterogeneous alkaline earth metal-transition metal bimetallic catalyst for synthesis from low grade unrefined feedstock. *Royal Society of Chemistry*. v.5, p. 83748-83756, 2015.
2. DEHKORDI, A. M.; GHASEMI, M. Transesterification os waste cooking oil to biodiesel using Ca and Zr heterogeneous base catalysts. *Fuel Processing Technology*. v. 97, p. 45-51, 2012;
3. VERZIU, M. *et. al.* Transesterification of vegetable oils over CaO catalysts. *Catalysis Today*. v. 167, p. 64-70, 2011.
4. GRANADOS, M. L. *et. al.* Transesterification of triglycerides by CaO: Increase of the reaction rate by Biodiesel addition. *Energy & Fuels*. v. 23, p. 2259-2263. 2009.
5. PARVULESCU, V. I. *et. al.* Sunflower and rapessed oil transesterification to biodiesel over different nanocrystalline MgO catalyst. *Green Chemistry*, v. 10, p. 373-381, 2007.
6. MUTREJA, V.; SATNAM, S.; ALI, A.. Potassium impregnated nanocrystalline mixed oxides of La and Mg as heterogeneous catalysts for transesterification. *Renewable Energy*, v. 62, p.226-233, 2014.
7. PANDEY, A. *Handbook of plant-based biofuels*. Nova York: CRC Press, 2009;
8. LAU, P., KWONG, T., YUNG, K. Effective heterogeneous transition metal glycerolates catalysts for one-step biodiesel production from low grade non-refined *Jatropha* oil and crude aqueous bioethanol. *Scientific Reports*. v. 6, p- 23822-23832.
9. da CONCEIÇÃO, L.R. V. *et. al.* Solid acid as catalyst for biodiesel production via simultaneous esterification and transesterification of macaw palm oil. *Industrial Crops and Products*, v. 89, p. 416-424, 2016.
10. DANTAS, J. SANTOS, J. R. D., CUNHA, R. B. Use of Ni-Zn Ferrites doped with Cu as Catalyst in the Transesterification of Soybean oil to methyl esters. *Materials Research*, v. 16, n. 3, p. 625-627, 2012
11. SUPPES, G. J. *et. al.* Transesterification of soybean oil with zeolite and metal catalysts. *Applied Catalysis A: General*, v. 257, p. 213-223, 2004.
12. MARINKOVIC, D.M.; *et. al* Calcium oxide as a promising heterogeneous catalyst for biodiesel production: current state and perspectives. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 56, p. 1387-1408, 2016.
13. JUNG, K.; *et. al.* Doped lantahum nickelates with a layered peroviskite structure as bifunctional cathode catalysts for rechargeable metal- air batteries, v. 5, p. 9002- 9907, 2013.
14. DUNDICH, V.O.; *et. al.* Nickel catalysts for the hydrodeoxygenation of biodiesel. *Kinetics and Catalysis*, v. 51, p. 704-709, 2010.
15. GURU, M.; *et. al.* Biodiesel production from waste animal fat and improvement of its characteristics by synthesized nickel and magnesium additive. *Energy and Conversion Management*, v. 50, p. 498- 502, 2009.
16. ABUKHADRA, M. *et. al.* Spongy Ni/Fe carbonate-fluorapatite catalyst for efficient

conversion of cooking oil waste into biodiesel. *Environmental Chemistry Letters*, v. online, p. online, 2017.

17. de ABREU, W. C.; *et. al.* Strontium and nickel heterogeneous catalysts for biodiesel production from macaw oil. *Journal Brazilian Chemical Society*, v. 28, p. 319-327, 2017.

18. TEO, S. H.; RASHID, U.; TAUFIQ-YAP. Biodiesel production from crude Jatropha Curcas oil using calcium based mixed oxide catalysts. *Fuel*, v. 136, p. 244-252, 2014.

19. TAGUCHI, H. Relationship between crystal structure and electrical properties of murdochite-type $\text{Ni}_{6+2x}\text{Mn}_{1-x}\text{O}_8$. *Solid State Communications*, v. 108, p. 635-639, 1998.

20. DOMPABLO, M.E.A.; *et. al.* In quest cathode materials for Ca ion batteries: the CaMO_3 perovskites (M= Mo, Cr, Mn, Fe, Co and Ni). *Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 18, p. 19966- 19972, 2016.

APÊNDICE A-

Figuras e Tabelas suplementares

Figura A. 1. Difratoograma do resíduo térmico do butóxido de zircônio (IV).

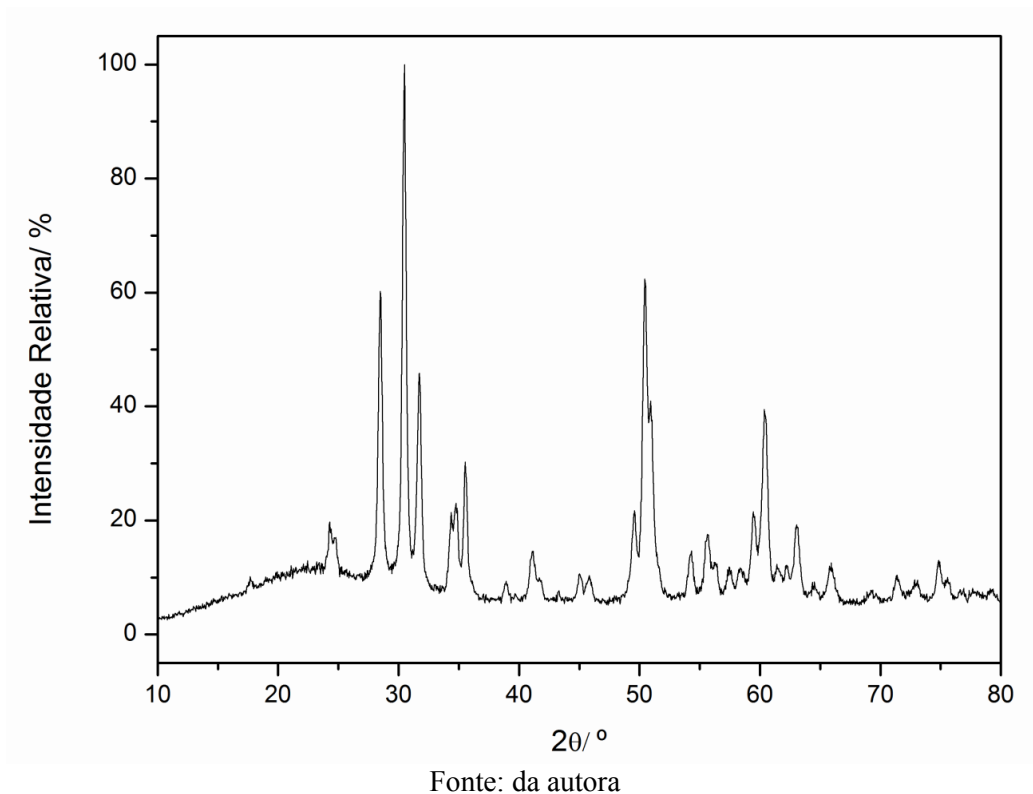
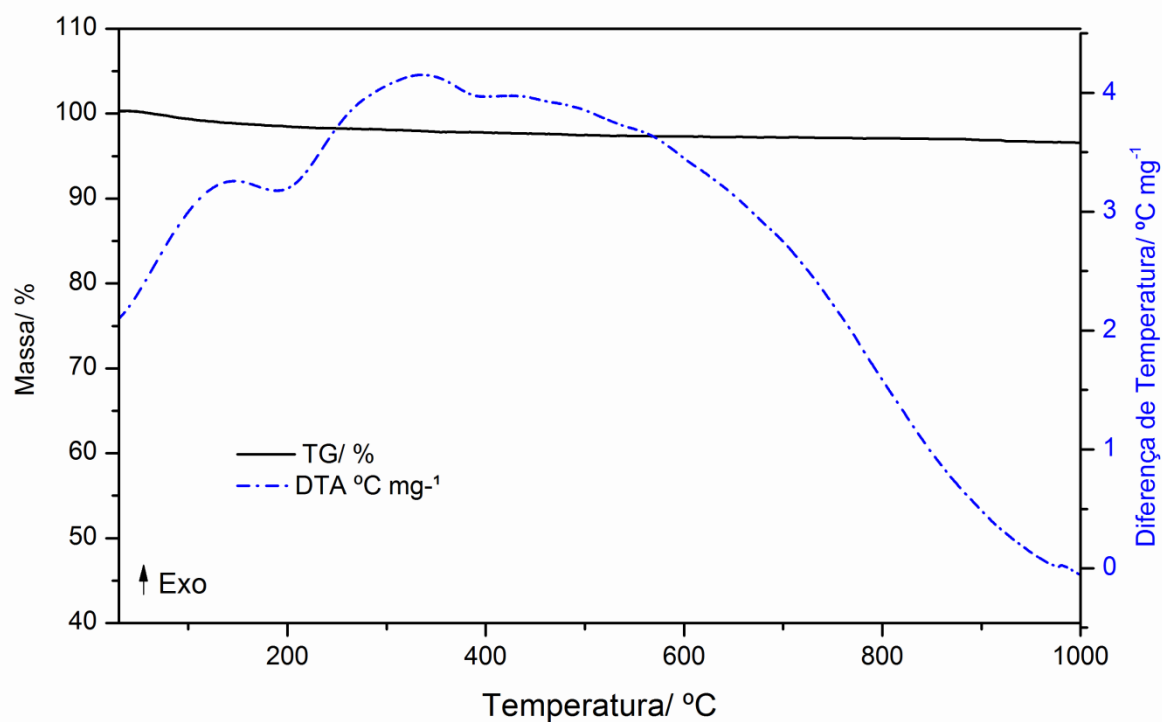


Tabela A. 1. Valores experimentais para 2θ e I e calculados para θ , I/I_0 , d_{hkl} para a amostra de zircônia produzida na síntese

$2\theta/^\circ$	I	I/I_0 (%)	$\theta/^\circ$	$d_{hkl} / \text{\AA}$
28,03	688,59	6,75	14,01	3,18
30,40	10201,70	100,00	15,20	2,94
31,44	3366,56	33,00	15,72	2,84
35,16	2227,30	21,83	17,58	2,55
50,57	5504,25	53,95	25,29	1,80
60,19	2856,93	28,00	30,09	1,54
63,03	826,99	8,11	31,52	1,47
74,79	466,82	4,58	37,39	1,27

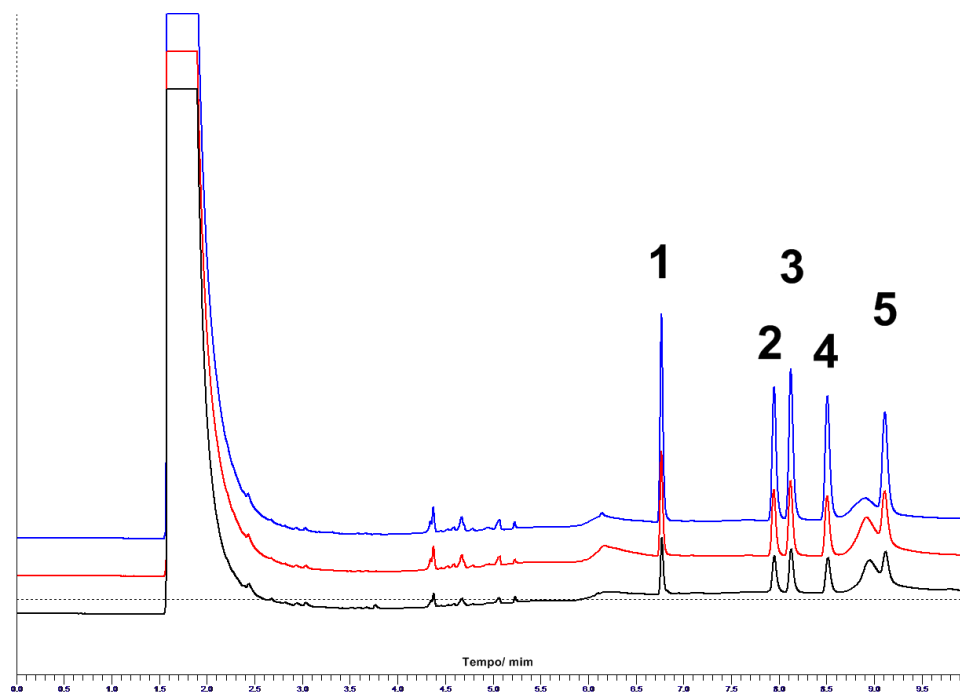
Fonte: da autora.

Figura A. 2. Curvas TG-DTA da ZrO_2 calcinada a 420 °C por 1 hora.



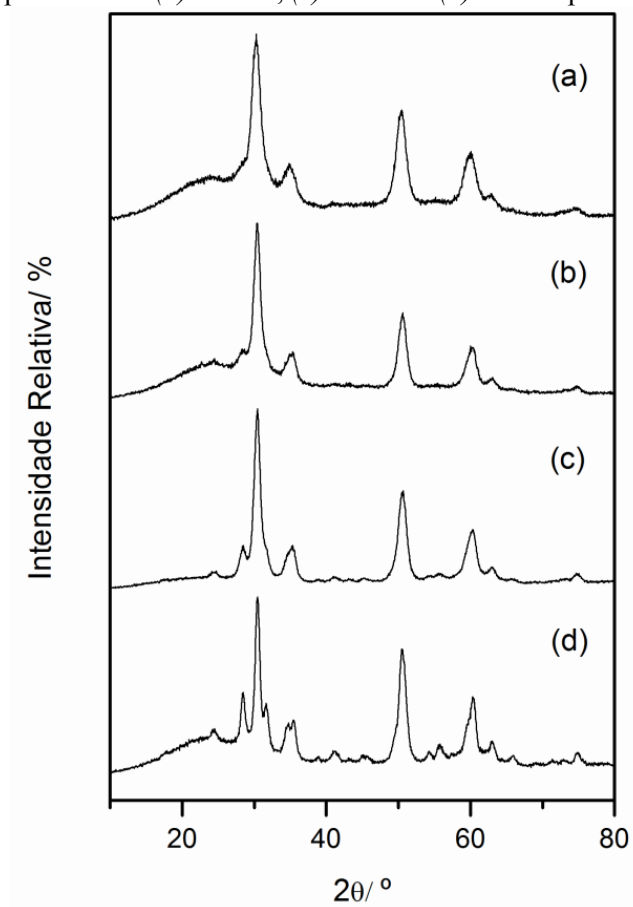
Fonte: da autora

Figura A. 3. Cromatogramas obtidos referentes as curvas de calibração com os padrões internos: palmitato de metila (1), estereato de metila (2), oleato de metila (3), linoleato de metila (4) e linolenato de metila (5).



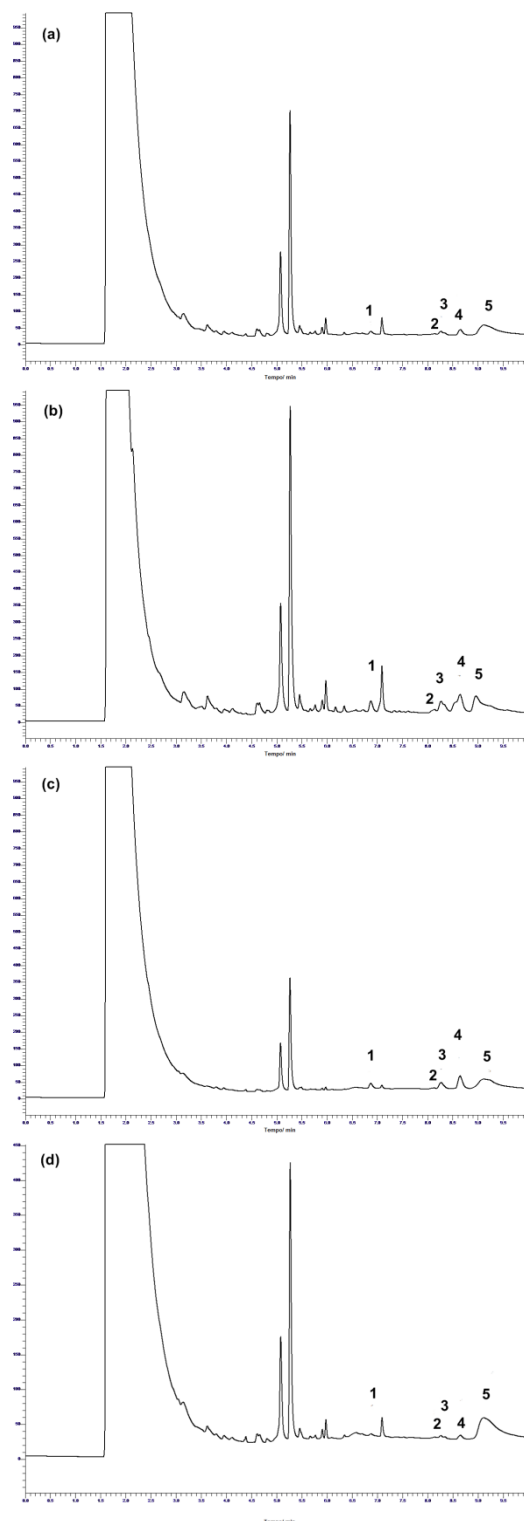
Fonte: da autora

Figura A. 4. Difratogramas das amostras de ZrO_2 (a) sem tratamento térmico, e calcinadas as temperaturas de (b) 420 °C, (c) 500 °C e (d) 600 °C por 1 hora.



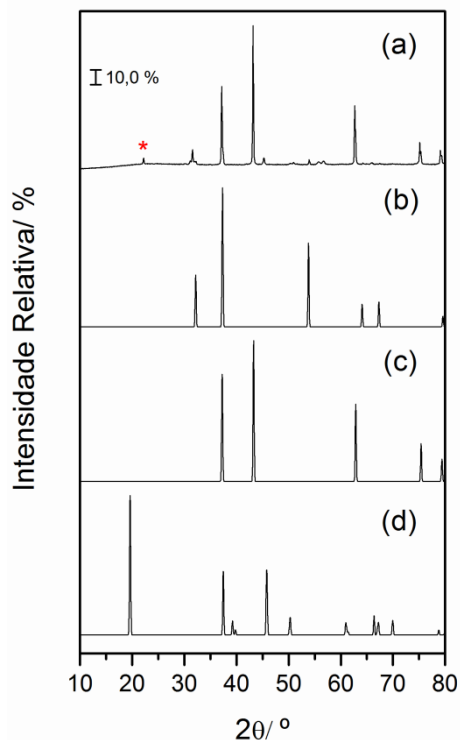
Fonte: da autora

Figura A. 5. Cromatogramas dos produtos da reação de transesterificação utilizando as amostras (a) ZrO_2/TA , (b) $\text{ZrO}_2/420$, (c) $\text{ZrO}_2/500$ e (d) $\text{ZrO}_2/600$ em que os picos podem ser atribuídos aos ésteres: palmitato de metila (1), estereato de metila (2), oleato de metila (3), linoleato de metila (4) e linolenato de metila (5).



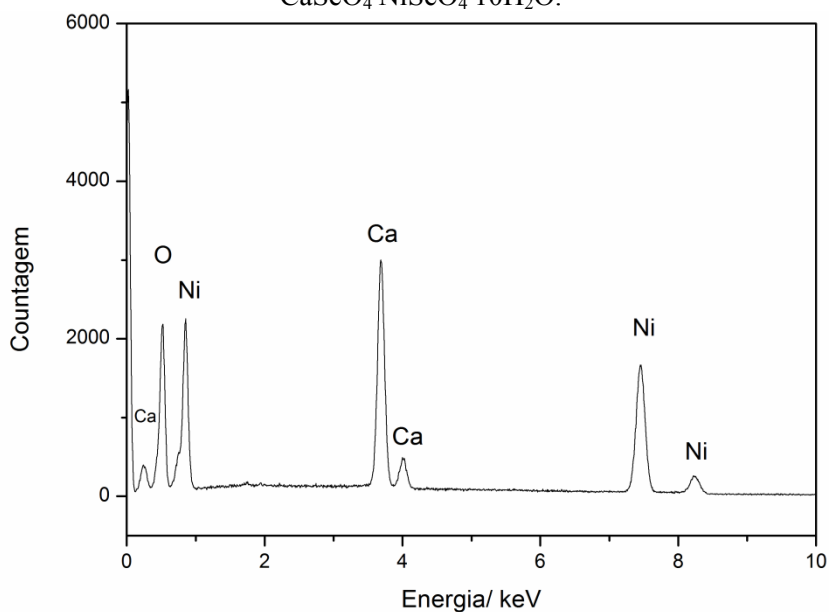
Fonte: da autora.

Figura A. 6. Difratogramas referente (a) resíduo da curva TG-DTA da amostra $\text{CaSeO}_4 \cdot \text{NiSeO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, (b) CaO , (c) NiO e (d) NiO_2 .



Fonte: da autora

Figura A. 7. Espectro de EDS referente ao resíduo da análise TG-DTA da amostra $\text{CaSeO}_4 \cdot \text{NiSeO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$.



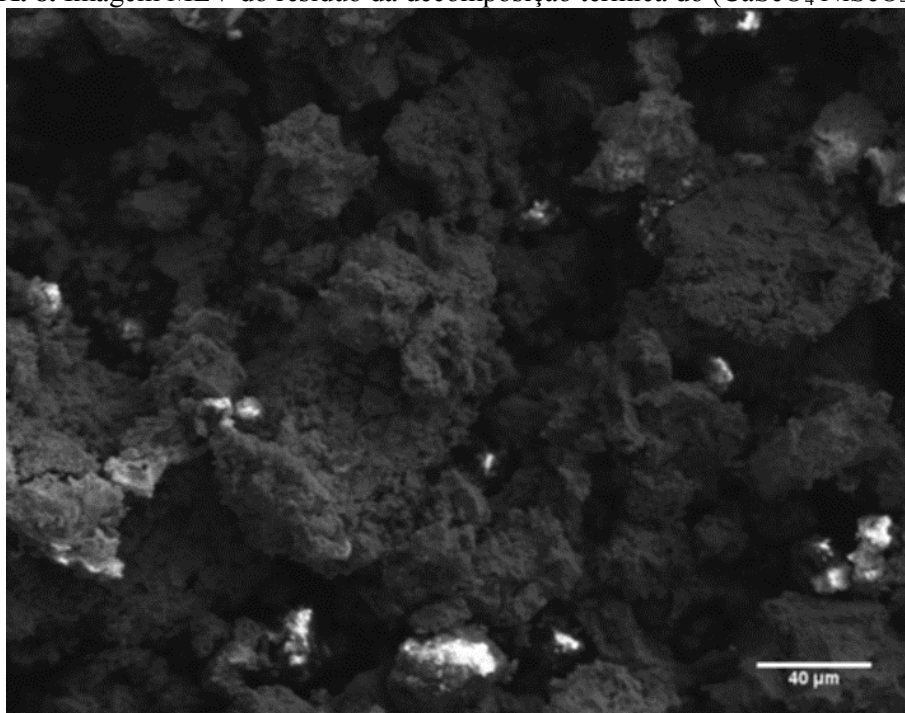
Fonte: da autora

Tabela A. 2. Valores para 2θ encontrados na literatura ($2\theta_{lit}$) e obtidos neste trabalho ($2\theta_{exp}$) e calculados para I/I_0 , d_{hkl} para o resíduo da amostra $(CaSeO_4 \cdot NiSeO_4) \cdot 10H_2O$ ($CaNiO_3$)

$2\theta_{lit}$	$2\theta_{exp}$	I/I_0 (%)	$d_{hkl exp}$ (Å)
22,57	22,18	6,34	4,00
29,42	29,28	0,55	3,05
31,71	31,57	14,10	2,83
38,57	37,17	60,03	2,42
42,00	41,85	5,14	2,16
44,28	43,19	100,00	2,09
46,57	45,26	6,01	2,00
56,80	55,72	1,74	1,65
59,14	56,78	2,66	1,62
62,57	62,71	48,41	1,48
67,14	64,25	1,27	1,45
68,28	65,93	1,14	1,42
69,43	67,49	0,69	1,39
74,40	75,17	16,96	1,26
78,57	79,13	14,33	1,21

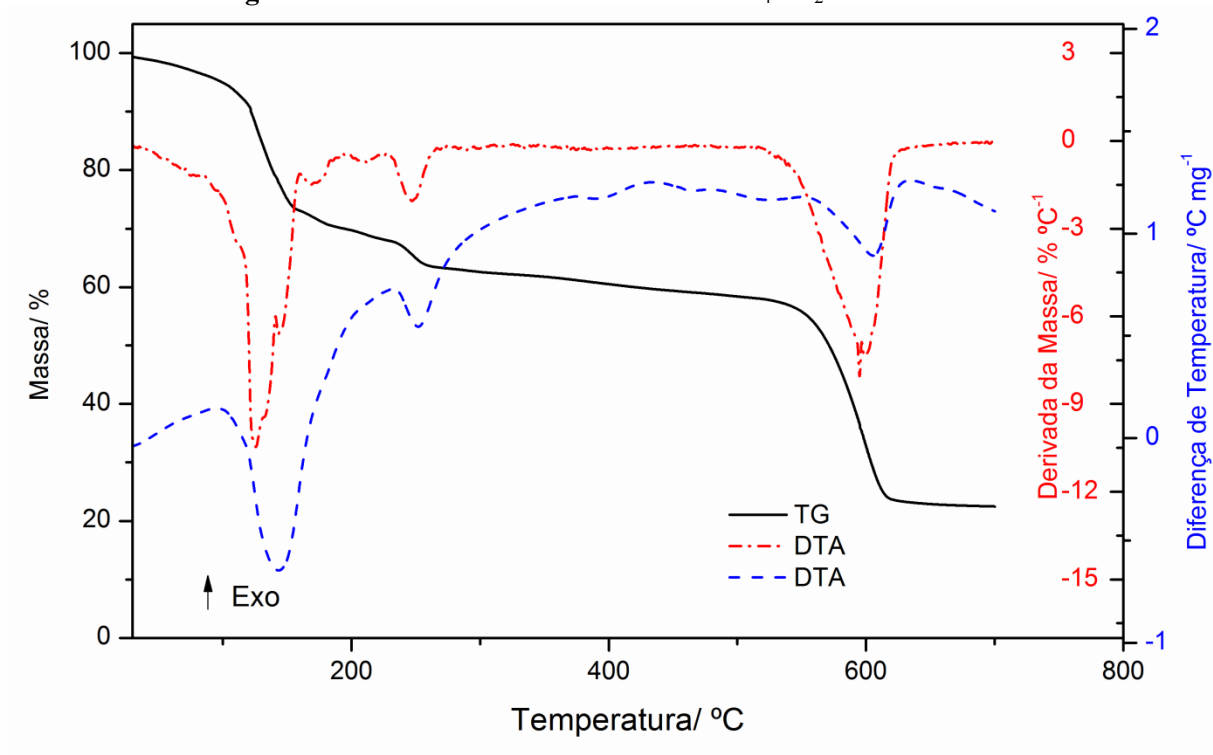
Fonte: da autora

Figura A. 8. Imagem MEV do resíduo da decomposição térmica do $(CaSeO_4 \cdot NiSeO_4) \cdot 10H_2O$.



Fonte: da autora

Figura A. 9. Curvas TG/DTG-DTA do $\text{NiSeO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ cristal.



Fonte: da autora.

Tabela A. 3. Valores experimentais de 2θ , I/I_0 e d_{hkl} para o CaSeO_4 nas temperaturas: 25 °C ($\text{CaSeO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), 250 °C (CaSeO_4), (c) 420 °C (CaSeO_4), 750 °C ($\text{CaSeO}_4 \cdot \text{CaSeO}_3$) e 860 °C (CaSeO_3).

$\text{CaSeO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (25 °C)			CaSeO_4 (250 °C)			CaSeO_4 (420 °C)			$\text{CaSeO}_4 \cdot \text{CaSeO}_3$ (750 °C)			CaSeO_3 (860 °C)		
$2\theta/^\circ$	$I/I_0/\%$	$d_{hkl}/\text{\AA}$	$2\theta/^\circ$	$I/I_0/\%$	$d_{hkl}/\text{\AA}$	$2\theta/^\circ$	$I/I_0/\%$	$d_{hkl}/\text{\AA}$	$2\theta/^\circ$	$I/I_0/\%$	$d_{hkl}/\text{\AA}$	$2\theta/^\circ$	$I/I_0/\%$	d_{hkl}
11,6	100,00	7,62	29,4	100,00	3,03	28,6	100,00	3,12	30,5	100,00	2,93	29,72	100,00	3,00
20,6	56,32	4,31	47,7	31,66	1,90	26,8	44,00	3,32	28,8	83,13	3,09	22,4	79,80	3,96
23,1	40,50	3,85	60,1	25,62	1,54	30,52	28,84	2,92	45,6	58,64	1,98	30,32	76,06	2,94
28,8	19,93	3,10	35,64	17,59	2,52	57,0	22,10	1,61	44,3	21,00	2,04	33,32	74,45	2,69
34,9	13,93	2,57	53,8	17,17	1,70	51,0	22,03	1,79	33,7	31,24	2,66	27,44	66,97	

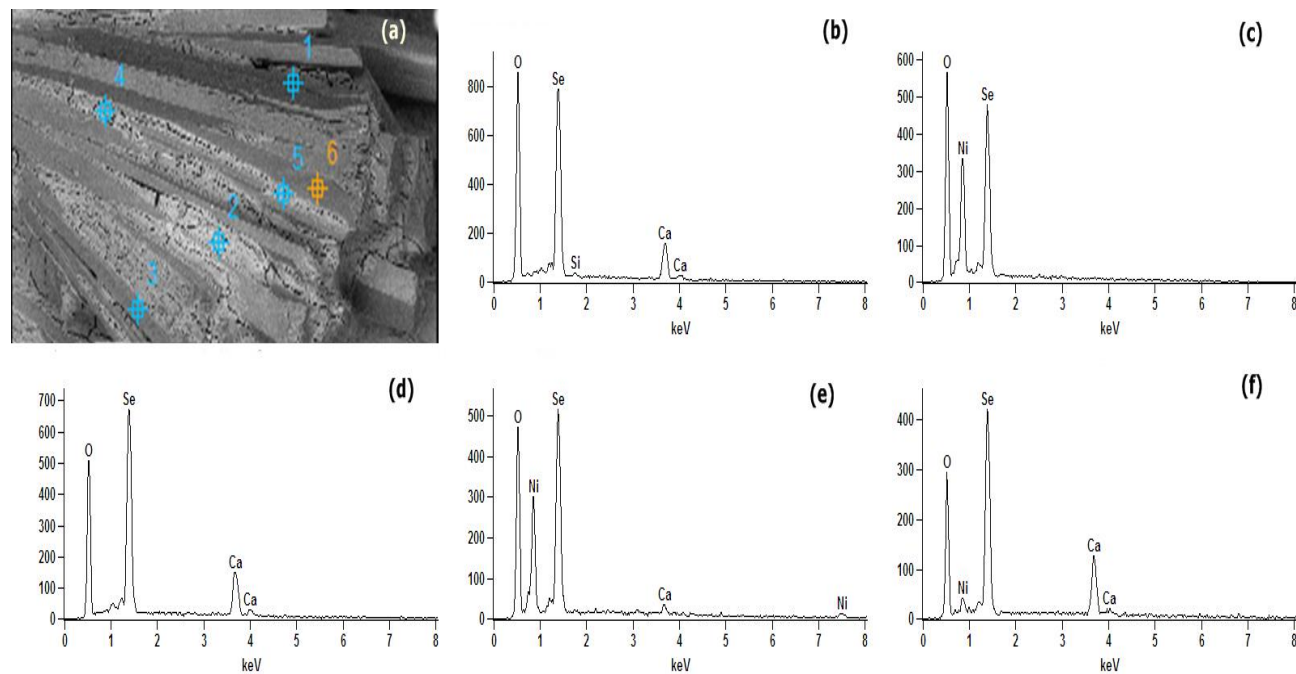
Tabela A. 4. Valores experimentais de 2θ , I/I_0 e d_{hkl} para o CaSeO_4 nas temperaturas: 25 °C ($\text{NiSeO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), 150 °C ($\text{NiSeO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), (c) 315 °C ($\text{NiSeO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$), 420 °C (NiSeO_4), 550 °C (NiSeO_3) e 700 °C (NiO).

$\text{NiSeO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (25 °C)			$\text{NiSeO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (150 °C)			$\text{NiSeO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ (315 °C)			NiSeO_4 (420 °C)			NiSeO_3 (550 °C)			NiO (700 °C)		
$2\theta/^\circ$	$I/I_0/\%$	$d_{hkl}/\text{\AA}$	$2\theta/^\circ$	$I/I_0/\%$	$d_{hkl}/\text{\AA}$	$2\theta/^\circ$	$I/I_0/\%$	$d_{hkl}/\text{\AA}$	$2\theta/^\circ$	$I/I_0/\%$	$d_{hkl}/\text{\AA}$	$2\theta/^\circ$	$I/I_0/\%$	d_{hkl}	$2\theta/^\circ$	I/I_0	$d_{hkl}/\text{\AA}$
19,60	100,00	4,53	20,60	100,00	4,31	26,2	100,00	3,39	26,4	100,00	3,37	34,5	100,00	2,59	43,3	100,0	2,09
42,70	23,70	2,12	19,3	12,15	4,59	34,6	67,30	2,59	24,3	49,81	3,66	24,2	99,26	3,67	37,2	63,58	2,41
59,20	14,32	1,56	41,80	11,91	2,16	24,3	64,63	3,66	37,2	48,06	2,41	26,0	67,89	3,42	62,9	39,40	1,47
26,44	10,28	3,37	22,10	9,80	4,02	37,3	41,05	2,41	34,6	45,72	2,59	37,2	64,47	2,41	75,4	16,05	1,26
60,19	7,77	1,54	34,4	9,46	2,60	18,24	35,00	4,86	18,2	39,46	4,87	26,7	37,44	3,34	79,3	11,95	1,21

Tabela A. 5. Valores experimentais de 2θ , I/I_0 e d_{hkl} para o $\text{CaSeO}_4\text{NiOSeO}_4$ nas temperaturas: 25 °C ($\text{CaSeO}_4 \cdot \text{NiOSeO}_4$) $\cdot 10\text{H}_2\text{O}$, 420° ($\text{CaSeO}_4 \cdot \text{NiSeO}_4$), 650 °C ($\text{CaSeO}_3 \cdot \text{NiO}$) e 880 °C ($\text{CaSeO}_3 \cdot \text{NiO}$).

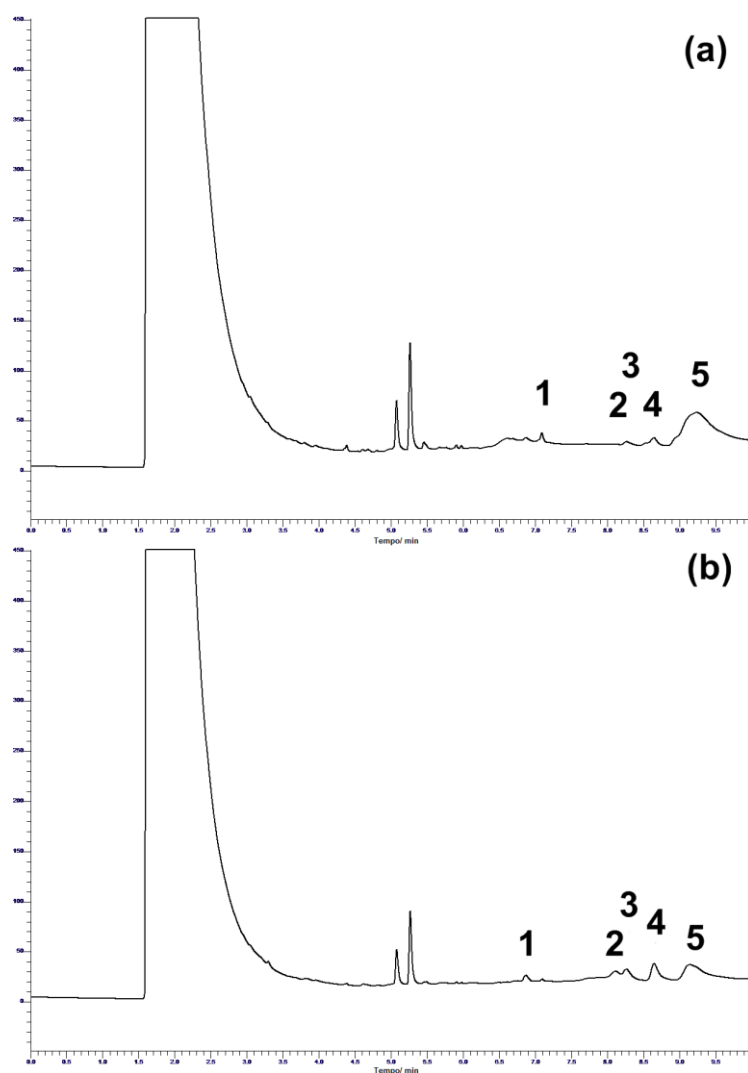
$(\text{CaSeO}_4 \cdot \text{NiOSeO}_4) \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (25 °C)			$\text{CaSeO}_4 \cdot \text{NiOSeO}_4$ (420 °C)			$\text{CaSeO}_4 \cdot \text{NiO}$ (650 °C)			$\text{CaSeO}_3 \cdot \text{NiO}$ (880 °C)		
$2\theta/^\circ$	$I/I_0/\%$	$d_{hkl}/\text{\AA}$	$2\theta/^\circ$	$I/I_0/\%$	$d_{hkl}/\text{\AA}$	$2\theta/^\circ$	$I/I_0/\%$	$d_{hkl}/\text{\AA}$	$2\theta/^\circ$	$I/I_0/\%$	$d_{hkl}/\text{\AA}$
19,60	100,00	4,53	20,60	100,00	4,31	26,2	100,00	3,39	26,4	100,00	3,37
42,70	23,70	2,12	19,3	12,15	4,59	34,6	67,30	2,59	24,3	49,81	3,66
59,20	14,32	1,56	41,80	11,91	2,16	24,3	64,63	3,66	37,2	48,06	2,41
26,44	10,28	3,37	22,10	9,80	4,02	37,3	41,05	2,41	34,6	45,72	2,59
60,19	7,77	1,54	34,4	9,46	2,60	18,24	35,00	4,86	18,2	39,46	4,87

Figura A. 10. (a) Imagem obtida com elétrons retroespalhados para a realização de EDS pontual e os espectros obtidos para os pontos: (b) 1, (c) 2, (d) 3, (e) 5 e (f) 6.



Fonte: da autora.

Figura A. 11. Cromatogramas dos produtos da reação de transesterificação (a) $\text{BCaSeO}_4/24$ e (b) $\text{BCaSeO}_4\cdot\text{NiSeO}_4/24$, em que os picos podem ser atribuídos aos ésteres: palmitato de metila (1), estereato de metila (2), oleato de metila (3), linoleato de metila (4) e linolenato de metila (5).



Fonte: da autora.

Tabela A. 6. Valores experimentais de 2θ , I/I_0 e d_{hkl} para os sistemas impregnados: $\text{ZrO}_2/\text{CaSeO}_4$, $\text{ZrO}_2/\text{NiSeO}_4$ e $\text{ZrO}_2/\text{CaSeO}_4\cdot\text{NiSeO}_4$ calcinados a 420°C

$\text{ZrO}_2/\text{CaSeO}_4$ (420°C)			$\text{ZrO}_2/\text{NiSeO}_4$ (420°C)			$\text{ZrO}_2/\text{CaSeO}_4\cdot\text{NiSeO}_4$ (420°C)		
$2\theta/^\circ$	$I/I_0/\%$	$d_{hkl}/\text{\AA}$	$2\theta/^\circ$	$I/I_0/\%$	$d_{hkl}/\text{\AA}$	$2\theta/^\circ$	$I/I_0/\%$	$d_{hkl}/\text{\AA}$
30,15	100,00	2,96	30,46	100,00	2,93	30,40	100,00	2,94
28,58	57,60	3,12	50,60	54,08	1,80	28,69	59,30	3,11
50,38	52,45	1,81	28,38	32,37	3,14	50,52	54,25	1,81
59,91	32,63	1,54	60,16	31,04	1,54	60,07	29,59	1,54
34,95	27,99	2,57	35,17	27,89	2,55	35,11	25,53	2,55

Fonte: da autora.

APÊNDICE B-

Trabalho- *Utilização da Termogravimetria como alternativa à Cromatografia Gasosa na determinação do grau de conversão para biodiesel*

Utilização da Termogravimetria como alternativa à Cromatografia Gasosa na determinação do grau de conversão para biodiesel

Caroline Gaglieri^{1*}, Rafael T. Alarcon¹, Aniele de Moura², Roni A. Mendes³, Manoel L. de Menezes¹, Flávio J. Caires¹

1 Universidade Estadual Paulista (Unesp), Faculdade de Ciências, Bauru

2- Universidade Estadual Paulista (Unesp), Instituto de Química, Araraquara

3- Universidade Federal de Alfenas (Unifal), Instituto de Ciência e Tecnologia

** carolinegaglieri@gmail.com*

RESUMO

Palavras-chave:
termogravimetria,
cromatografia gasosa,
biodiesel,
determinação da
conversão

O objetivo deste trabalho foi comparar as técnicas termogravimetria (TG) e cromatografia gasosa (CG) para determinar-se o grau de conversão de óleo de soja em biodiesel utilizando-se CaO como catalisador heterogêneo na reação de transesterificação. Os resultados mostraram conversões próximas entre as duas técnicas, com um desvio padrão relativamente baixo, indicando que a termogravimetria pode ser utilizada com este propósito.

Introdução

O biodiesel é considerado um substituto ao diesel, o qual é considerado um recurso finito [1,2]. Atualmente ocorre a adição de 8% de biodiesel ao diesel comercial (com previsão de 10% em 2018), como estabelecido na Lei nº 13.263 que passou a vigorar a partir de 23 de março de 2016 [3].

A crescente demanda por biodiesel proporcionou um aumento em sua produção mundial [4,5] e a produção global deve aumentar 24% até 2024 em relação ao ano de 2014 [6]. No Brasil o comportamento da produção de biodiesel não é diferente. De acordo com o Boletim Mensal de Biodiesel⁷, divulgado em maio/2016 pela ANP (Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis), a produção deste aumentou em aproximadamente 33% entre 2013 e 2015, e atualmente o país apresenta uma capacidade total autorizada de 19.976,81 m³ dia⁻¹ podendo ser a terceira potência em produção de biodiesel em 2024 [7].

A técnica utilizada para determinar a conversão da reação de transesterificação, pela quantificação do teor de ésteres presente na amostra, é a cromatografia gasosa (CG). O procedimento é determinado pela NBR 15764 que utiliza como solvente o n-heptano (considerado um solvente intermediário na química verde).

Esta quantificação pode ser realizada utilizando-se a termogravimetria, que consiste em uma técnica mais simples e de fácil acesso em relação à cromatografia. Outra vantagem na utilização desta técnica é que a mesma já é amplamente utilizada no estudo de outras propriedades do biodiesel, tais como estabilidade térmica, teor de umidade, a oxidação do mesmo; logo é possível determinar a conversão reacional e as propriedades citadas anteriormente utilizando-se apenas uma técnica. Por fim, a termogravimetria não utiliza solventes no preparo de amostra, o que diminui as etapas analíticas, minimiza os custos e corrobora com a química verde.

Materiais e metodos

Materiais

Óleo de soja comercial Liza ®, metanol (Merck) e o carbonato de cálcio utilizado como precursor (CaCO_3) do óxido de cálcio (CaO).

Preparação catalisador

O CaCO_3 foi calcinado a temperatura de 850 °C por 4 horas.

Síntese do biodiesel

O biodiesel foi preparado sob sistema de refluxo as condições experimentais foram baseadas em um trabalho previamente realizado, alterando-se apenas a proporção do catalisador e o tempo reacional [8]: temperatura de 60° C, e razão molar óleo: álcool de 6:1. O óleo utilizado foi o vegetal de soja, na presença de metanol e o catalisador utilizado foi o óxido de cálcio.

Caracterização Térmica

Todas as curvas TG foram obtidas no equipamento Netzsch modelo STA 449F3, utilizando cadinhos de 70 μL de α -alumina abertos, com massa de amostra próximas de 27,0 mg e atmosfera de ar seco com uma vazão de 50,0 mL min^{-1} , razão de aquecimento de 10 °C min^{-1} no intervalo de temperatura 30,0-750,0 °C.

Caracterização Cromatográfica

O preparo das amostras do óleo de soja foi realizado seguindo-se a metodologia descrita na literatura [9]. Já para as amostras de biodiesel seguiu-se a norma ABNT NBR 15764 [11]. As análises foram realizadas no cromatógrafo modelo CG-Claurus da Perkin Elmer, utilizando-se a coluna ZEBRON ZB WAX CAPILAR (30 m/ 0,25 mm/ 0,25 μm), com sistema de detecção por chama (FID). As condições experimentais foram baseadas em um trabalho previamente reportado utilizando-se o mesmo equipamento experimental na quantificação de ésteres.¹¹

Resultados e discussão

As curvas TG obtidas para cada mistura padrão entre biodiesel e óleo de soja (BS : OS) estão dispostas na Figura 1. A curva referente à amostra 100% biodiesel (preta) é estável termicamente até 160,8 °C e apresentou duas etapas de degradação, ambas associadas a oxidação da matéria orgânica. Sendo que a segunda (3,65 %) ocorre de forma sutil e contínua até a temperatura de 533,0 °C e pode ser atribuída ao formato do cadinho utilizado na análise. Comportamento semelhante é observado para a amostra 100% OS (vermelha), mas com uma estabilidade térmica maior (266,5 °C). As curvas referentes as misturas entre BS e OS (roxa, verde e azul) apresentaram estabilidade térmica em torno de 160,8, como esperado, e três etapas de perda de massa; sendo a primeira referente a degradação do biodiesel, a segunda uma sobreposição das perdas de biodiesel e óleo de soja, e a terceira referente ao óleo. Nota-se que até a temperatura de 312,1 °C praticamente todo biodiesel já se degradou (96,35%), enquanto que o óleo de soja apenas 4,5 % foi degradado.

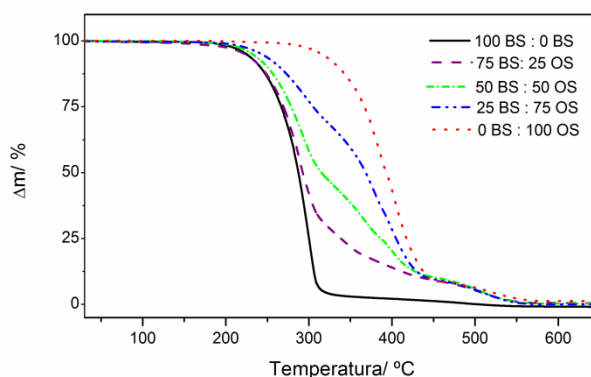


Figura 1- Curvas TG com as diferentes proporções de biodiesel (BS) e óleo de soja (OS).

Na Tabela 1 encontram-se as porcentagens de perda de massa das misturas até a temperatura de 312,1 °C (referente a degradação do BS) e a taxa de degradação associada (TD) a cada uma. Como esperado o valor de TD diminui com o aumento de OS na mistura, indicando que esta etapa é proveniente

exclusivamente do BS.

Tabela 1- perdas de massa obtidas a 312,1 °C para as misturas entre OS e BS.

BS : OS	Δm (312,1 °C) (%)	TD (mg min ⁻¹)
100 : 0	95,62	23,00
75 : 25	70,29	13,24
50 : 50	53,22	8,51
25 : 75	31,65	4,11
0 : 100	7,31	-

Correlacionando-se as porcentagens de BS com a de perda de massa em 312,1 °C (Figura 2), e realizando-se um ajuste linear neste conjunto de dados obtém-se Equação (1):

$$y = 0,86496x + 4,668 \quad \text{Eq. (1)}$$

O ajuste proporcionou um $R^2 = 0,99473$ e um coeficiente de Person $\rho = 0,99802$; indicando que o ajuste pode ser considerado de boa qualidade e que as variáveis apresentam uma forte correlação.

Devido à similaridade entre as curvas obtidas para o produto da reação de transesterificação, as Figura 2 e 3 exibem uma curva TG e um cromatograma representativos do sistema em triplicata. A curva TG do produto da reação de transesterificação utilizando-se o CaO como catalisador mostra que o biodiesel foi termicamente estável até 158,7 °C, temperatura em que inicia-se a primeira perda de massa. O comportamento térmico desta amostra foi bem próximo do observado para a amostra de BS em condições homogêneas. O cromatograma representativo da técnica CG mostra os picos associados aos ésteres metílicos (produto da transesterificação): (1) palmitato de metila, (2) estereato de metila, (3) oleato de metila, (4) linoleato de metila e (5) linolenato de metila.

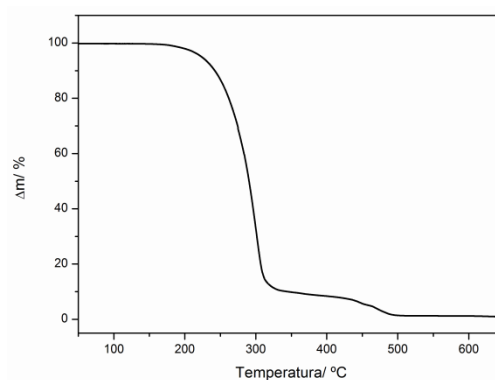


Figura 2- Curva TG representativa obtida do produto da reação de transesterificação utilizando-se CaO como catalisador heterogêneo.

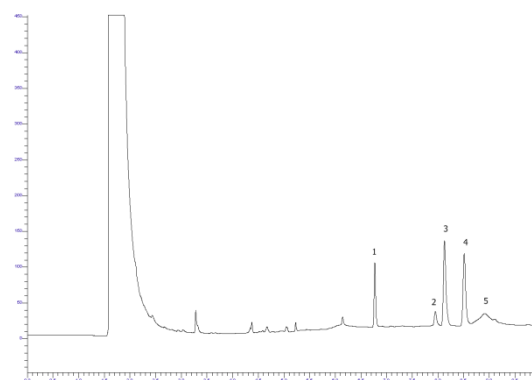


Figura 3- Cromatograma representativo obtida do produto da reação de transesterificação utilizando-se CaO como catalisador heterogêneo.

Utilizando-se a Eq. (1) foi possível calcular a conversão OS em BS utilizando-se o CaO como catalisador heterogêneo. Sabe-se que o OS perde 4,5 % de massa em 312,1 °C, então o valor utilizado na variável “x” da Eq. 1 é a perda de massa em 312,1 °C menos 4,55 (isto é realizado para a eliminação da contribuição do OS sem reagir na perda de massa). Os valores das perdas de massas obtidas nas curvas 1,2 e 3 foram: 84,96 %, 85,13 % e 84,96 % respectivamente.

Os valores de conversão obtidos por TG e por CG para cada amostra, bem como os valores da média e desvio padrão (DP) da conversão obtida para cada técnica, estão dispostos na Tabela 2.

Tabela 2- Valores de conversão obtidos utilizando-se as técnicas CG e TG.

Análise	Conversão (%)	
	CG	TG
1	73,86	74,26
2	74,63	75,27
3	73,79	74,26
Média (%)	74,09	74,59
DP (%)	0,46	0,58

Nota-se que os valores obtidos para cada técnica estão muito próximos, indicando a repetitividade da técnica e resultando em um DP relativamente baixo. Além disso, os valores médios obtidos de conversão de cada técnica estão muito próximos: 74,09% e 74,59 %, mostrando que a termogravimetria pode ser utilizada para determinar o grau de conversão do OS a BS neste caso.

Conclusão

A proximidade entre os valores de conversão obtidos por CG ($74,09 \pm 0,46$) e TG ($74,59 \pm 0,58$) indicam que a termogravimetria pode ser utilizada para determinar-se a conversão do OS em BS em uma reação de transesterificação. Embora a termogravimetria seja mais demorada que a cromatografia gasosa, ela apresenta a vantagem de poder analisar-se outras propriedades do biodiesel em uma mesma curva. Além disso, não se utiliza nenhum solvente no preparo da amostra, ao contrário da preparação da amostra (em que é empregado o n-heptano como solvente), contribuindo para a química verde.

Agradecimentos

Os autores gostariam de agradecer a CAPES (proc. 024/2012 Pro-equipamentos), FAPESP (processos: 2012/21450-1 e

2013/09022-7) pelo suporte financeiro e a POSMAT/ UNESP.

Referências

- [1] KNOTHE, G. et al. (2006). *Manual do Biodiesel*. Tradução de Luiz Pereira Ramos. São Paulo: Edgard Blücher.
- [2] BAIRD, C.; CANN, M. (2008). *Environmental chemistry*. 4 ed. New York: W. F. Freeman and Company.
- [3] BRASIL. Constituição (2016). Lei nº 13.263, de 23 de março de 2016. *Lei nº 13.263, de 23 de Março de 2016*.
- [4] CREMONEZ, P.A. (2015). Biodiesel production in Brazil: current scenario and perspectives. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 42, 415-28.
- [5] LAMERS, P. (Alemanha). *International biodiesel markets: Developments in production and trade*. Berlin: German Union For The Promotion Of Oils And Protein Plants (ufop), 2011. 26 p.
- [6] OECD/FAO (2015), “*Biofuels*”, in OECD-FAO Agricultural Outlook 2015, OECD Publishing, Paris.
- [7] BRASIL. Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biodiesel. *Boletim Mensal do Biodiesel*: Maio de 2016. ANP, 2016. 13 p.
- [8] GAGLIERI, C. et al. (2017). Synthesis, Thermal Behaviour and Catalytic Study of Ni-Chitosan in Transesterification Reaction Using Soybean Oil. *Brazilian Journal of Thermal Analysis*, 6, 1-6.
- [9] HARTMAN, L.; LAGO, R.C.A. (1973). Rapid preparation of fatty acid methyl esters from lipids. *Laboratory Practice*, 22, 475-76,
- [10] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. (2015) *NBR 15764: Biodiesel — Determinação do teor total de ésteres por cromatografia gasosa*.
- [11] MENEZES, M.L.; LOPES, L.F.S.; PASSARETTI FILHO, J. (2009). Síntese de biodiesel empregando óleo de abacate. *Revista analytica*, 44, 68-78.