



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



## **TESE DE DOUTORADO**

**Óxido de zinco dopado para produção de biodiesel**

**MARIA DE FÁTIMA PEREIRA**

**João Pessoa – PB – Brasil**

**Agosto/2016**



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



## **TESE DE DOUTORADO**

# **Óxido de zinco dopado para produção de biodiesel**

**MARIA DE FÁTIMA PEREIRA**

Tese apresentada como um dos requisitos para obtenção do título de Doutora em Química pela Universidade Federal da Paraíba.

**Orientadora: Profa . Dra. Ieda Maria Garcia dos Santos**

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

**Co-orientador: Prof. Dr. Ary da Silva Maia**

**João Pessoa – PB – Brasil**

**Agosto/2016**

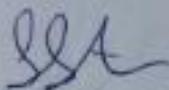
P436o Pereira, Maria de Fátima.  
Óxido de zinco dopado com aplicação para produção de biodiesel.- João Pessoa, 2016.  
118f. : il.  
Orientadoras: Ieda Maria Garcia dos Santos, Lílana Fátima Bezerra Lira de Pontes  
Coorientador: Ary da Silva Maia  
Tese (Doutorado) - UFPB/CCEN  
1. Química. 2. Óxido de zinco - dopagem. 3. Catálise heterogênea. 4. Transesterificação. 5. Cinética química.

UFPB/BC

CDU: 54(043)

# Óxido de zinco dopado para produção de biodiesel

Tese de doutorado apresentada pela aluna Maria de Fátima Pereira e aprovada pela banca examinadora em 22 de agosto de 2016.

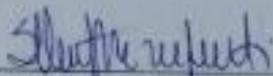


---

Prof<sup>ª</sup> Dr<sup>ª</sup> Iêda Maria Garcia dos Santos  
Orientadora/Presidente

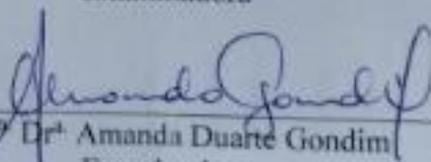
---

Prof<sup>ª</sup> Dr<sup>ª</sup> Liliana de Fátima Bezerra Lira de Pontes  
2<sup>ª</sup>. Orientadora



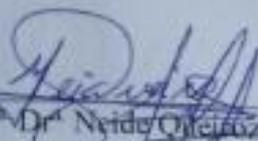
---

Prof<sup>ª</sup> Dr<sup>ª</sup> Simoni Margaret Plentz Meneghetti  
Examinadora



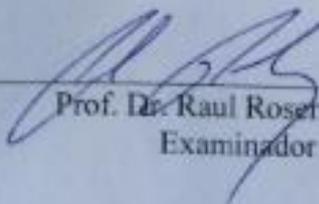
---

Prof<sup>ª</sup> Dr<sup>ª</sup> Amanda Duarte Gondim  
Examinadora



---

Prof<sup>ª</sup> Dr<sup>ª</sup> Neide Queiroz  
Examinadora



---

Prof. Dr. Raul Rosenhaim  
Examinador

*Ao meu Deus, que sempre me amparou e iluminou nos momentos mais difíceis da minha vida.*

*Ao meu filho, João Guilherme, que foi toda a razão para essa busca, bem como aos meus pais, Dona Josefa (**in memorian**) e Seu José (**in memorian**), por me mostrarem que para vencer é preciso ter coragem.*

***Dedico***

*O olho é a lâmpada do corpo.*

*Se teu olho é bom, todo o teu corpo se encherá de luz.*

*Mas se ele é mau, todo teu corpo se encherá de escuridão.*

*Se a luz que há em ti está apagada, imensa é a escuridão.*

*Atribuída a Jesus Cristo (Google)*

## ***AGRADECIMENTOS***

À Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup> Ieda Maria Garcia dos Santos, pela orientação, pelos ensinamentos, pelas valiosas discussões, pelo apoio e dedicação com que trata a todos os seus orientandos.

À Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup>. Liliana Lira Pontes, pela orientação, pelo apoio e valiosas discussões.

Ao Prof. Dr. Ary da Silva Maia pela co-orientação e valiosas discussões.

Ao Prof. Dr. Antonio Gouveia de Souza, pela oportunidade e por todo apoio.

Aos amigos Andréa Suame, Antonio Jefferson, Francisco Rodrigues, Alex, Raquel, Guilherme Lucena, Drika, Everton, Kleber, João Jarlys, Handerson, Hiago, Ana Rita, Romário, Rodrigo, Líbia, Laís, Herbert, Marco Aurélio, Dona Jô, Marcos Pequeno, Márcia e Daniele, pelos grandes momentos de companheirismo e deliciosas risadas dentro de LACOM.

A Ana Rosa, pela tão preciosa amizade e pela paciência com o programa Origin e a Gabi, pelo carinho e pelas ajudas no processo de digitação.

A Laís Chantelle de Lima, pelos espectros de UV-Vis e pela atenção e apoio cedidos nos mais diversos momentos dentro do LACOM.

A Alex Meireles e Suelen, pelos espectros de infravermelho.

A Polliana, pelos espectros raman e ao pessoal do LPBS, pelos empréstimos cedidos.

A Allan, do LPBS, pela tão grandiosa ajuda com o programa Mestre Nova.

A Lúcia, Técnica de Análises Térmicas do LACOM, pelas curvas termogravimétricas.

Aos operadores do DRX no LACOM, pelos difratogramas.

Ao chefe e aos operadores do RMN do Nucal – UFPB, pelos espectros de RMN.

À CAPES, pelo apoio financeiro.

À UEPB, pelo apoio através da minha liberação para conclusão desse trabalho.

## RESUMO

Pós de óxido de zinco puro (ZnO) e de óxido de zinco dopado com 5% de  $\text{Al}^{3+}$  (ZNAL) foram obtidos pelo método Pechini utilizando  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  como precursores. A caracterização foi realizada através de DRX, Raman, FTIR e UV-Vis, tendo a estequiometria confirmada por FRX. Os resultados do estudo de caracterização por UV-vis e Raman, indicaram que  $\text{Al}^{3+}$  encontra-se completamente incorporado à rede cristalina do ZnO. Tentativas de dopagem com  $\text{Fe}^{3+}$  apresentaram fase secundária que, de acordo com a carta ICCD 01-070-3377, foi atribuída a  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ , por esse motivo este óxido não foi utilizado como catalisador. Testes de variação de pH com os óxidos em meio ácido e básico indicaram que ZNAL apresenta um caráter básico muito maior do que ZnO. Utilizando um planejamento fatorial  $2^3$ , ZnO e ZNAL foram testados como catalisadores na transesterificação etanólica do óleo de algodão em temperaturas de 130 e 200 °C, relações álcool/óleo 6:1 e 12:1 e 3% (m/m em relação ao óleo) de catalisador. As reações ocorreram em reator Parr com tempo de 4 horas e rotação de 600 rpm. As espectroscopias RMN  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$  foram utilizadas para caracterizar e avaliar o teor de ésteres etílicos produzidos nas transesterificações indicando que a adição de 5% de  $\text{Al}^{3+}$  à rede cristalina do ZnO aumentou significativamente o potencial catalítico do óxido, chegando a um índice de conversão superior a 81% a  $T = 130$  °C e maior que 94% a  $T = 200$  °C. Os resultados analisados pelo planejamento fatorial indicaram que o tipo de catalisador e a temperatura foram os fatores mais determinantes nos índices de conversão. Através de um estudo cinético utilizando temperaturas de 130, 160, 180 e 200 °C e tempos reacionais de 30, 60, 120 e 240 minutos, observou-se que as reações catalisadas por ZnO tiveram um comportamento linear de índice de conversão, enquanto que, as catalisadas por ZNAL chegaram a índices superiores a 80% de conversão em apenas 30 minutos quando  $T = 200$  °C. Também foi possível observar que as transesterificações etanólicas do óleo de algodão foram influenciadas pela transferência de massa, abaixo de 120 minutos de reação, quando catalisadas por ZnO. Para as etanólises catalisadas por ZNAL observou-se um comportamento de 1ª ordem quando  $T = 130$  °C e de 2ª ordem nas demais temperaturas.

**Palavras-chave:** Dopagem; Catálise heterogênea; Transesterificação; Cinética Química

## ABSTRACT

Powders of pure zinc oxide (ZnO) and zinc oxide doped with 5%  $\text{Al}^{3+}$  (ZNAL) were obtained by the Pechini method using  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  as precursors. The characterization was performed using XRD, Raman, FTIR and UV-Vis, and stoichiometry was confirmed by XRF. The results obtained by Raman and XRD indicated that  $\text{Al}^{3+}$  is completely incorporated into the ZnO crystal lattice. Attempts of doping ZnO with  $\text{Fe}^{3+}$  lead to a secondary phase which, according to ICDD 01-070-3377, was assigned to  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ , for this reason this oxide was not used as a catalyst. Tests of pH variation with the oxides in acidic and basic media indicated that ZNAL presents a much larger basic character than ZnO. Using a  $2^3$  factorial design, ZnO and ZNAL were tested as catalysts for the ethanolic transesterification of cottonseed oil at temperature 130 and 200 °C, alcohol/oil ratio of 6:1 and 12:1 and 3% catalyst (w/w relative to the oil). The reactions were performed in the Parr reactor for 4 hours and agitation of 600 rpm.  $^1\text{H}$  NMR and  $^{13}\text{C}$  NMR spectroscopies were used to characterize and evaluate the ethyl ester content produced during transesterifications indicating that 5% of  $\text{Al}^{3+}$  addition into the crystalline ZnO lattice significantly increased the catalytic potential of the oxide, reaching a higher conversion ratio of 81% when  $T = 130$  °C and greater than 94% when  $T = 200$  °C. The results analyzed by factorial design indicated that the type of catalyst and the temperature were the most determining factors in conversion rates. Using a kinetic study at temperatures of 130, 160, 180 and 200 °C and reaction times of 30, 60, 120 and 240 minutes, it was observed that the reactions catalyzed by ZnO had a linear behavior conversion rate, while reaction catalyzed by ZNAL reached rates greater than 80% of conversion after 30 minutes when  $T = 200$  °C. It was also observed that the rate of ethanolic transesterification of cottonseed oil was influenced by mass transport phenomena when catalyzed by ZnO. For transesterifications catalyzed by ZNAL a 1<sup>st</sup> order behavior was observed at  $T = 130$  °C and 2<sup>nd</sup> order was observed for the other temperatures.

**Keywords:** *Doping; heterogeneous catalysis; transesterification; chemical kinetics*

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 3.1.</b> Estrutura cristalina hexagonal do óxido de zinco tipo wurtzita .....	19
<b>Figura 3.2.</b> Representação esquemática do método Pechini .....	23
<b>Figura 3.3.</b> Matérias primas para a produção de biodiesel no Brasil em abril/2016.....	24
<b>Figura 3.4.</b> Esquema geral para a transesterificação etanólica parcial de TAGs com os principais sinais de RMN $^{13}\text{C}$ e $^1\text{H}$ .....	25
<b>Figura 3.5.</b> Esquema morfológico de catalisadores mássicos e suportados .....	27
<b>Figura 3.6.</b> Mecanismos ácido e básico para transesterificação em meio heterogêneo .....	29
<b>Figura 4.1.</b> Esquema para as rotas de sínteses através do método Pechini, para os catalisadores de ZnO puro e dopado com 5% de $\text{Al}^{3+}$ .....	42
<b>Figura 5.1.</b> Difractogramas das amostras resultantes das sínteses para obtenção de ZnO dopado com 5% de $\text{Fe}^{3+}$ .....	53
<b>Figura 5.2.</b> Difractogramas das amostras com $\text{Fe}^{3+}$ ampliados na região entre 32 e 40 °C .....	54
<b>Figura 5.3.</b> Difractogramas do ZnO puro e dopado com 5% de $\text{Al}^{3+}$ (ZNAL) calcinado nas temperaturas de 600, 700 e 800 °C.....	56
<b>Figura 5.4.</b> Espectros FT-IR do ZnO puro e dopado com 5% de $\text{Al}^{3+}$ calcinados nas temperaturas de 600, 700 e 800 °C.....	58
<b>Figura 5.5.</b> Espectros Raman do ZnO puro e dopado com 5% de $\text{Al}^{3+}$ calcinados nas temperaturas de 600, 700 e 800 °C.....	59
<b>Figura 5.6.</b> Espectros UV-Vis para ZnO e ZNAL calcinados na temperatura de 800 °C.....	60
<b>Figura 5.7.</b> Variação do pH para ZnO e ZNAL em meios ácido e básico.....	61
<b>Figura 5.8.</b> Espectros RMN $^1\text{H}$ para o óleo de algodão e para os biodieseis derivados de transesterificação homogênea através de rotas metanólica e etanólica.....	63
<b>Figura 5.9.</b> RMN $^1\text{H}$ das etanólises do óleo de algodão catalisadas por ZnO e ZNAL.....	64
<b>Figura 5.10.</b> RMN $^1\text{H}$ da transesterificação etanólica do óleo de algodão catalisada por ZnO através de mecanismo ácido.....	65
<b>Figura 5.11.</b> Aparência dos produtos das transesterificações etanólicas do óleo de algodão, por mecanismo ácido, catalisadas por ZnO e por ZNAL .....	66
<b>Figura 5.12.</b> RMN $^{13}\text{C}$ após a etanólise do óleo de algodão utilizando os catalisadores ZNAL e ZnO a 200 °C e relações álcool/óleo = 12:1 e 6:1 .....	69

<b>Figura 5.13.</b> RMN $^{13}\text{C}$ após a etanólise do óleo de algodão utilizando o catalisador ZNAL a $130\text{ }^{\circ}\text{C}$ e relações álcool/óleo = 12:1 e 6:1 (a) e ZNAL a $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ e relação álcool/óleo = 12:1 nos tempos de 60 e 30 minutos (b).....	<b>70</b>
<b>Figura 5.14.</b> Pontos de ataque do grupo etóxico ao triacilglicerídeo na transesterificação do óleo de algodão catalisado por ZNAL a $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ e relação álcool/óleo = 12:1 .....	<b>71</b>
<b>Figura 5.15.</b> Curvas termogravimétricas para os biodieseis obtidos nas transesterificações catalisadas por ZNAL e ZnO .....	<b>72</b>
<b>Figura 5.16.</b> Gráfico de Pareto do planejamento fatorial $2^3$ obtido para o rendimento da reação de transesterificação etanólica de algodão .....	<b>74</b>
<b>Figura 5.17.</b> Superfície de resposta para as etanólises do óleo de algodão .....	<b>75</b>
<b>Figura 5.18.</b> Índices de conversão para as transesterificações catalisadas por ZnO e ZNAL na relação etanol/óleo = 12:1 em diferentes intervalos de tempo e temperatura.....	<b>76</b>
<b>Figura 5.19.</b> Gráficos para reações de $1^{\text{a}}$ e $2^{\text{a}}$ ordens nas transesterificações catalisadas por ZNAL a $130^{\circ}\text{C}$ .....	<b>78</b>
<b>Figura 5.20.</b> Gráficos para reações de $1^{\text{a}}$ e $2^{\text{a}}$ ordens nas transesterificações catalisadas por ZNAL a 160, 180 e $200^{\circ}\text{C}$ .....	<b>79</b>
<b>Figura 5.21.</b> Gráficos para reações de $1^{\text{a}}$ e $2^{\text{a}}$ ordens nas transesterificações catalisadas por ZnO a 130 e $160^{\circ}\text{C}$ .....	<b>81</b>
<b>Figura 5.22.</b> Gráficos para reações de $1^{\text{a}}$ e $2^{\text{a}}$ ordens nas transesterificações catalisadas por ZnO nas temperaturas de 180 e $200^{\circ}\text{C}$ .....	<b>82</b>

## ***LISTA DE TABELAS***

<b>Tabela 3.1</b> <i>Produção de biodiesel no Brasil por regiões</i> .....	<b>24</b>
<b>Tabela 4.1</b> <i>Reagentes utilizados nas sínteses por Pechini</i> .....	<b>41</b>
<b>Tabela 4.2</b> <i>Níveis para as variáveis utilizadas no planejamento experimental</i> .....	<b>48</b>
<b>Tabela 4.3</b> <i>Matriz gerada no planejamento fatorial para os testes catalíticos</i> .....	<b>48</b>
<b>Tabela 5.1</b> <i>Valores dos parâmetros de rede e do volume de célula em função da temperatura para ZnO e ZNAL</i> .....	<b>57</b>
<b>Tabela 5.2</b> <i>Índices de conversão por RMN <sup>1</sup>H e viscosidades cinemáticas das transesterificações do óleo de algodão</i> .....	<b>67</b>
<b>Tabela 5.3</b> <i>Sinais RMN <sup>13</sup>C para reações de transesterificação</i> .....	<b>68</b>
<b>Tabela 5.4</b> <i>Valores de perdas de massa observados no estudo termogravimétrico</i> .....	<b>73</b>
<b>Tabela 5.5</b> <i>Índices de conversão para as transesterificações catalisadas por ZnO e ZNAL a 130, 160, 180 e 200 °C</i> .....	<b>77</b>
<b>Tabela 5.6</b> <i>Valores cinéticos observados para as etanólises catalisadas por ZNAL</i> .....	<b>80</b>
<b>Tabela 5.7</b> <i>Valores de R<sup>2</sup> para as leis de 1<sup>a</sup> e 2<sup>a</sup> ordem das reações catalisadas por ZnO considerando os tempos de até 120 minutos e até 240 minutos</i> .....	<b>83</b>
<b>Tabela 5.8</b> <i>Valores observados para a constante de velocidade no intervalo de 120 a 240 minutos e no tempo integral das etanólises catalisadas por ZnO seguindo lei de 1<sup>a</sup> ordem</i> .....	<b>84</b>

## ***SÍMBOLOS E ABREVIATURAS***

ZNAL 600 – Óxido de zinco dopado com 5% de  $\text{Al}^{3+}$  calcinado a 600 °C.

ZNAL 700 – Óxido de zinco dopado com 5% de  $\text{Al}^{3+}$  calcinado a 700 °C.

ZNAL 800 – Óxido de zinco dopado com 5% de  $\text{Al}^{3+}$  calcinado a 800 °C.

ZNAL 200–12 – Transesterificação utilizando como catalisador ZNAL com  $T = 200$  °C e relação álcool/óleo igual a 12.

ZNAL 200–6 – Transesterificação utilizando como catalisador ZNAL com  $T = 200$  °C e relação álcool/óleo igual a 6.

ZNAL 130–12 – Transesterificação utilizando como catalisador ZNAL com  $T = 130$  °C e relação álcool/óleo igual a 12.

ZNAL 130–6 – Transesterificação utilizando como catalisador ZNAL com  $T = 130$  °C e relação álcool/óleo igual a 6.

ZNO 200–12 – Transesterificação utilizando como catalisador ZNO com  $T = 200$  °C e relação álcool/óleo igual a 12.

ZNO 200–6 – Transesterificação utilizando como catalisador ZNO com  $T = 200$  °C e relação álcool/óleo igual a 6.

ZNO 130–12 – Transesterificação utilizando como catalisador ZNO com  $T = 130$  °C e relação álcool/óleo igual a 12.

ZNAL 130–6 – Transesterificação utilizando como catalisador ZNO com  $T = 130$  °C e relação álcool/óleo igual a 6.

$E_g$  – Energia do gap.

$\delta$  – deslocamento químico em ppm nos espectros RMN  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$ .

## Sumário

Capítulo 1 INTRODUÇÃO .....	13
Capítulo 2. OBJETIVOS .....	16
2.1. OBJETIVOS GERAIS .....	17
2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	17
Capítulo 3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	18
3.1. ÓXIDO DE ZINCO.....	19
3.1.1. Óxido de zinco dopado com Al <sup>2+</sup> ou Fe <sup>3+</sup> .....	20
3.1.2. Obtenção do óxido de zinco pelo método Pechini.....	22
3.2. BIODIESEL.....	23
3.2.1. Reações de transesterificação .....	25
3.3. CATÁLISE QUÍMICA .....	26
3.3.1. Catalisadores heterogêneos .....	27
3.3.2. Mecanismo da catálise heterogênea na síntese do biodiesel .....	28
3.3.3. Cinética das reações de transesterificação com catalisadores heterogêneos .....	30
3.3.4. Óxido zinco como catalisador em reações de transesterificação .....	35
3.4. AVALIAÇÃO DO TEOR DE ÉSTERES NO BIODIESEL POR RMN <sup>1</sup> H .....	38
Capítulo 4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	40
4.1. OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES .....	41
4.1.1. Síntese dos óxidos de zinco puro e dopado com Al <sup>3+</sup> .....	42
4.1.2. Síntese do ZnO dopado com Fe <sup>3+</sup> .....	43
4.1.3. Caracterização dos óxidos .....	44
4.1.3.1. Difração de raios X .....	44
4.1.3.2. Espectroscopia Raman .....	45
4.1.3.3. Espectroscopia UV-Vis .....	45
4.1.3.4. Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR).....	46

4.1.3.5. Fluorescência de raios X (FRX) .....	46
4.1.3.6. Avaliação do caráter ácido/básico dos catalisadores ZnO e ZNAL .....	46
4.2. PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL .....	47
4.2.1. Testes catalíticos baseados no planejamento experimental.....	48
4.2.2. Caracterização e quantificação dos biodieseis.....	49
4.2.2.1. Medidas da viscosidade cinemática .....	49
4.2.2.2. Análises termogravimétricas TG-DTA.....	50
4.2.2.3. Ressonância magnética nuclear (RMN <sup>1</sup> H e <sup>13</sup> C).....	50
4.2.2.4. Determinação dos índices de conversão por RMN <sup>1</sup> H.....	50
4.2.3. Estudo cinético das reações de transesterificação.....	51
Capítulo 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	52
5.1. CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES MÁSSICOS.....	53
5.1.1. DRX para o óxido de zinco dopado com Fe <sup>3+</sup> .....	53
5.1.2. DRX para o óxido de zinco puro e óxido de zinco dopado com Al <sup>3+</sup> .....	55
5.1.3. Espectroscopia infravermelho (FTIR) .....	57
5.1.4. Espectroscopia Raman .....	59
5.1.5. Espectroscopia UV-Vis.....	60
5.1.6. Análise qualitativa e quantitativa por fluorescência de raios-X .....	61
5.1.7. Avaliação do caráter ácido/básico para ZnO e ZNAL .....	61
5.2. TESTES CATALÍTICOS COM ZnO E ZNAL .....	62
5.2.2. Avaliação das transesterificações através de RMN <sup>1</sup> H .....	62
5.2.3. Avaliação do mecanismo das transesterificações por RMN <sup>13</sup> C .....	67
5.2.4. Análise termogravimétrica dos biodieseis.....	71
5.2.1. Fatores de influência nas conversões pelo planejamento fatorial 2 <sup>3</sup> .....	74
5.3. ESTUDO CINÉTICO DAS TRANSESTERIFICAÇÕES .....	76
5.3.1. Avaliação da ordem de reação.....	78
Capítulo 6. CONCLUSÕES E PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS .....	86

6.1 CONCLUSÕES .....	87
6.2 PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS.....	89
Capítulo 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	90
APÊNDICE .....	99
Estudos com os catalisadores ZnO e ZNAL impregnados em montmorilonita.....	100
ANEXOS.....	105

# Capítulo 1

# INTRODUÇÃO

## INTRODUÇÃO

A busca por energias renováveis tem se acentuado nos últimos anos, principalmente por conta das mudanças climáticas. Com isso, vários países vêm ampliando suas matrizes energéticas e, ao mesmo tempo, tentando minimizar os impactos ambientais causados pela liberação dos agentes poluentes resultantes da queima dos combustíveis fósseis.

As alternativas ao combustível de petróleo devem ser tecnicamente viáveis, economicamente competitivas e ambientalmente aceitáveis. Desse modo, os biocombustíveis podem ser uma das potenciais fontes de energias alternativas.<sup>1,2</sup> Entre os possíveis combustíveis que podem ser obtidos a partir de biomassa, os quais são potencialmente aplicáveis a motores de ignição por compressão, o biodiesel tem sido apontado como uma alternativa altamente viável.<sup>3</sup> A rota mais comum para a produção deste biocombustível é a transesterificação de gorduras vegetais ou animais utilizando catalisadores que podem ser homogêneos ou heterogêneos.<sup>4-6</sup>

A transesterificação de óleos vegetais é uma reação reversível, cuja cinética obedece ao *Princípio de Le Chatelier*, de modo que o índice de conversão dependerá do sentido do deslocamento do equilíbrio. Assim, fatores como presença de ácidos graxos livres na gordura, umidade, polaridade do álcool utilizado bem como a razão molar álcool/óleo, quantidade e tipo de catalisador, tempo de reação e temperatura são fatores determinantes no índice de conversão do processo.<sup>5,6</sup> Desse modo, a utilização de um planejamento fatorial pode ser uma ferramenta estatística simples para avaliar a influência de todos os fatores do processo, de forma a otimizá-lo para que se obtenha condições operacionais mais favoráveis.<sup>7,8</sup>

Em escala industrial utiliza-se comumente a catálise homogênea básica, uma vez que o processo é mais rápido, menos agressivo e requer temperaturas mais amenas. Embora a alcóolise utilizando catalisadores básicos (KOH ou NaOH) alcance altos níveis de conversão em curto espaço de tempo, alguns problemas são inerentes a este tipo de catalisador.<sup>3</sup> A recuperação do glicerol torna-se difícil devido à formação de emulsões causadas pela presença de umidade e ácidos graxos livres no sistema que, reagindo com o

catalisador, levam à formação de sabão. Além disso, várias lavagens com água são necessárias para uma completa eliminação do catalisador homogêneo no produto final.<sup>3,5</sup>

Diversos sólidos na forma de hidróxidos lamelares ou de óxidos ou sais, puros, dopados, misturados, ancorados ou impregnados em uma matriz, têm sido propostos para a síntese de biodiesel por catálise heterogênea.<sup>4,5</sup> O desempenho destes materiais está diretamente ligado à natureza dos sítios ácidos ou básicos encontrados nas suas estruturas. A atividade catalítica de sólidos que possuam sítios básicos de Lewis está relacionada a fenômenos de interação entre o álcool usado como agente de transesterificação e a superfície do sólido catalítico. Já os catalisadores ácidos de Lewis, são capazes de interagir com o grupamento carbonila dos materiais graxos, levando à formação de carbocátions.<sup>6,7</sup>

O óxido de zinco, devido ao seu caráter anfótero, pode atuar tanto como ácido quanto como base de Lewis, motivo pelo qual tem sido estudado como possível catalisador nas reações de transesterificação, seja na forma pura, misturado a outros óxidos e/ou sais, ou ainda como suporte ou matriz de outras espécies.<sup>9-18</sup> Entre outras vantagens para a utilização do ZnO pode-se ainda citar sua boa estabilidade química, baixo custo e baixa toxicidade.

Na forma estrutural wurtzita, o óxido de zinco apresenta uma estrutura relativamente aberta, o que torna relativamente fácil a incorporação de dopantes em seu reticulado. As propriedades elétricas e ópticas de ZnO podem ser alteradas pela dopagem com  $M^{3+}$  uma vez que o cátion trivalente entra na estrutura do óxido substituindo  $Zn^{2+}$  e, por consequência, produz uma carga adicional na banda de condução, melhorando sua condutividade elétrica.<sup>19,20</sup> Por conta dessas alterações, óxido de zinco dopado com  $M^{3+}$  tem sido aplicado em células fotoelétricas,<sup>21,22</sup> sensores de gases e vapores,<sup>23,24</sup> bem como em reações de fotocatalise.<sup>26,27,31</sup> Por outro lado, nenhum trabalho foi encontrado avaliando este tipo de material como catalisador em reações de transesterificação.

Neste contexto, a utilização de um catalisador heterogêneo baseado em óxido de zinco dopado com  $Al^{3+}$  ou  $Fe^{3+}$  pode ser uma alternativa viável para a síntese de biodiesel, uma vez que a dopagem pode deslocar o sistema óxido para um maior caráter ácido ou básico e, desse modo, apresentar vantagens para a reação de transesterificação quando comparado ao catalisador homogêneo bem como ao óxido puro.

## Capítulo 2.

# OBJETIVOS

### 2.1. OBJETIVOS GERAIS

Sintetizar e caracterizar compostos a base de óxido de zinco dopado com  $\text{Al}^{3+}$  ou  $\text{Fe}^{3+}$  e aplicar os compostos monofásicos como catalisadores na transesterificação etanólica do óleo de algodão.

### 2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- ✓ Sintetizar óxido de zinco puro e dopado com  $\text{Al}^{3+}$  ou  $\text{Fe}^{3+}$  através do método Pechini.
- ✓ Caracterizar os compostos obtidos utilizando técnicas de difração de raios X, espectroscopia na região do infravermelho com transformada fourier, espectroscopia na região do ultravioleta-visível, espectroscopia raman e fluorescência de raios X.
- ✓ Realizar um planejamento fatorial para estudar a influência de diferentes variáveis na reação de transesterificação etanólica do óleo de algodão.
- ✓ Caracterizar e quantificar os produtos das reações da transesterificação utilizando RMN  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$ .
- ✓ Avaliar a cinética da reação de transesterificação utilizando o catalisador puro e dopado.

Capítulo 3.

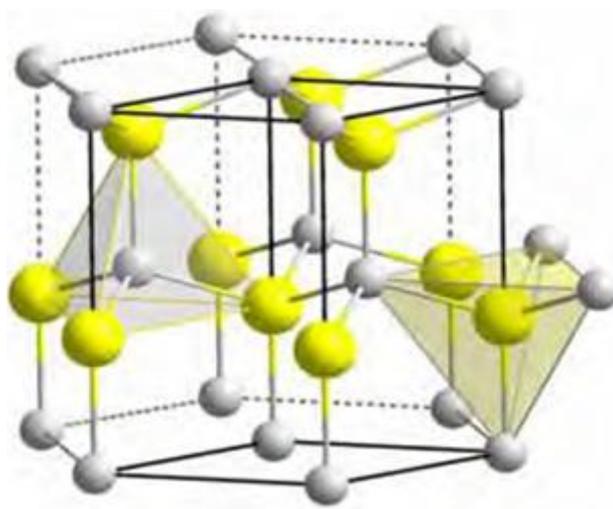
FUNDAMENTAÇÃO

TEÓRICA

### 3.1. ÓXIDO DE ZINCO

O óxido de zinco é um composto encontrado naturalmente no mineral zincita e que possui diversas aplicações tecnológicas, tais como: dispositivos piezoelétricos, dielétricos, óptico-acústicos, fotoeletroquímicos e semicondutores. Sua estrutura cristalina mais estável à temperatura ambiente e pressão atmosférica é a do tipo wurtzita (Figura 3.1), a qual apresenta parâmetros de rede:  $a = b = 0,3249$  nm e  $c = 0,5206$  nm e é constituída por camadas nas quais ânions de oxigênio ( $O^{2-}$ ) e cátions de zinco ( $Zn^{2+}$ ) estão coordenados tetraedricamente em um arranjo hexagonal compacto.<sup>27,28</sup>

Por ser um material semicondutor do grupo II-VI, que possui um “gap” de energia largo, variando entre 3,2 a 3,7 eV<sup>24</sup> e energia da banda de excitação de 60meV, ZnO tem demonstrado boa atuação como catalisador em reações de fotocatalise.<sup>25-31</sup> Por outro lado, devido ao seu caráter anfótero decorrente da presença dos sítios ácidos e básicos de Lewis ( $Zn^{2+}$  e  $O^{2-}$ , respectivamente), este óxido tem a capacidade de atuar como catalisador heterogêneo, ácido ou básico, em reações orgânicas como as transesterificações de óleos vegetais.<sup>9-18</sup>



**Figura 3.1.** Estrutura cristalina hexagonal do óxido de zinco tipo wurtzita<sup>10</sup>

A estrutura wurtzita do ZnO pertence ao grupo espacial  $P^6_{3mc}$ , que é formada por duas subredes hexagonais compactas de Zn e O ligadas de maneira mútua. Esta estrutura é composta por íons de  $O^{2-}$  e  $Zn^{2+}$  e forma um grande número de planos coordenados de maneira tetraédrica e orientados em apenas uma direção de modo alternado. A coordenação tetraédrica faz com que o ZnO apresente uma configuração assimétrica e central, resultando em um único óxido dentre todos a obter propriedades duais de piezoeletricidade e piroeletricidade.<sup>40,41</sup>

Devido a uma estrutura Wurtzita relativamente aberta, o óxido de zinco apresenta facilidade em incorporar impurezas em seu retículo, o que acaba ocasionando defeitos. Estes também podem ser formados por processo de migração de átomos do próprio composto para os interstícios do reticulado cristalino sendo, desta maneira, denominados de defeitos intrínsecos.<sup>42</sup> A presença de defeitos intrínsecos (defeitos tipo Schottky) na rede cristalina do ZnO ocorrem a partir de uma vacância catiônica associada a uma vacância aniônica dentro da rede cristalina sem perda da estequiometria, ou através da migração de átomos de zinco ( $Zn_i$ ) para o interstício do retículo cristalino. Por outro lado, não há uma conclusão na literatura sobre qual defeito é predominante.<sup>43,44</sup>

### 3.1.1. Óxido de zinco dopado com $Al^{2+}$ ou $Fe^{3+}$

Entre os vários dopantes do óxido de zinco, elementos do Grupo III tais como B<sup>43</sup>, Al<sup>44,45</sup>, Ga<sup>46,47</sup>, são bem conhecidos como as espécies mais adequadas para a obtenção de um sistema ZnO doador do tipo *n*. Espera-se que esses dopantes do grupo III atuem como doadores de carga única, conduzindo o sistema  $ZnO:E^{3+}$  a um deslocamento de carga negativa para a banda de condução para compensação de carga, o que poderá melhorar a condutância do sistema.

A dopagem do ZnO com íons  $Al^{3+}$  se dá pela substituição de um íon de zinco por um íon de Alumínio em sua rede hexagonal ou pelo desmembramento para uma região não cristalina no contorno de grão, formando ligações Al–O. Desta maneira, grande parte dessas espécies é capaz de substituir o  $Zn^{2+}$  mantendo a estrutura da rede cristalina. Desse modo, os íons de alumínio têm uma grande participação na estrutura, atuando como íons substitucionais. Em consequência da necessidade de compensação de carga, origina-se um elétron livre na banda de condução do óxido para cada íon  $Al^{3+}$  presente no sistema.<sup>33</sup>

Devido ao fato de o raio iônico de Shannon-Prewitt para o  $\text{Al}^{3+}$  (0,53 nm) ser menor do que o raio iônico do  $\text{Zn}^{2+}$  (0,74 nm) quando ambos se encontram em arranjo tetraédrico, a inserção dos íons alumínio na rede wurtzita do ZnO torna-se relativamente fácil até um certo limite, uma vez que a inserção de uma espécie com raio menor provoca contração na estrutura.<sup>38-40</sup> Zhang et al<sup>42</sup> conseguiram obter óxido de zinco dopado em fase única wurtzita com até 7% de  $\text{Al}^{3+}$ , através do método da co-precipitação.

Nesse sentido, óxido de zinco dopado com alumínio tem sido muito utilizado como sensor de gases e vapores redutores.<sup>24,39,43</sup> O mecanismo do sensor de ZnO dopado com  $\text{Al}^{3+}$  para gases foi discutido em vários estudos experimentais.<sup>43-48</sup> Os diversos autores propõem que, inicialmente, as moléculas de  $\text{O}_2$  sejam adsorvidas sobre a superfície do óxido dopado e removam elétrons da banda de condução, levando à diminuição da condutância do material. Após a retirada dos elétrons, as moléculas de  $\text{O}_2$  adsorvidas convertem-se em íons tais como  $\text{O}_2^-$  ou  $\text{O}^-$ , dependendo da temperatura do sistema. Assim, quando os gases ou vapores redutores são introduzidos, eles reagem com as diferentes formas de íons de oxigênio adsorvidos no óxido.

Devido à presença de pares de elétrons livres na banda de condução e à presença de defeitos intrínsecos na estrutura, óxido de zinco dopado com espécies de diferentes cargas iônicas, tem sido muito utilizado como catalisador em reações de fotocatalise para a degradação de espécies orgânicas.<sup>26,27,31</sup> Poucos trabalhos foram encontrados utilizando ZnO dopado com alumínio ou ferro neste tipo de aplicação.

Lee et al<sup>28</sup> sintetizaram nanopartículas de ZnO dopado com  $\text{Al}^{3+}$  (1 a 8 % em mol) através do método da precipitação e avaliaram a atividade fotocatalítica dos óxidos na degradação do alaranjado de metila utilizando lâmpada de Xe de 300 W. Os autores concluíram que a velocidade máxima de reação ocorre com ZnO dopado com 3% de  $\text{Al}^{3+}$  e que a atividade fotocatalítica do óxido dopado não está relacionada com o aumento da área superficial, mas aos pares elétron-buraco que são direcionados para a banda de condução do óxido como consequência da dopagem.

Ahmad et al<sup>29</sup> avaliaram a atividade fotocatalítica do ZnO dopado com  $\text{Al}^{3+}$  (0,5 a 6% em mol), obtidos pelo método da combustão, na degradação do alaranjado de metila utilizando luz visível a 420 nm e luz solar. Os autores concluíram que ZnO dopado com 4% de  $\text{Al}^{3+}$  exibiu atividade fotocatalítica 5 vezes maior do que ZnO puro.

Sun et al,<sup>30</sup> sintetizaram nanofolhas de ZnO dopado com Al<sup>3+</sup> (0,5 a 3% em mol) através do método hidrotermal por microondas e avaliaram a capacidade de adsorção do alarajado de metila utilizando luz solar. Os autores utilizaram o modelo de Langmuir para avaliar a cinética de adsorção nas nanofolhas e encontraram uma pseudo-segunda ordem para o processo. Também observaram que ZnO dopado com alumínio exibiu capacidade de adsorção para o corante superior ao TiO<sub>2</sub> e P25 comerciais e atribuíram essa capacidade aos pares elétron-buraco fotoexcitados. Concluíram que ZnO dopado com Al<sup>3+</sup> pode ser um fotocalizador eficiente para tratamento de água na degradação de corantes.

Ba-Abbad et al<sup>54</sup> avaliaram a atividade fotocatalítica do ZnO dopado com Fe<sup>3+</sup> (0,25 a 1%) sintetizado através do método sol-gel, na degradação do 2-clorofenol em meio aquoso utilizando luz solar. Os autores observaram que o máximo da atividade fotocatalítica do óxido foi conseguido com 0,5% de Fe<sup>3+</sup> na estrutura (80% de degradação em 60 minutos) e que percentuais acima desse valor provocaram diminuição nessa atividade.

Nenhum trabalho foi encontrado utilizando ZnO dopado com alumínio ou ferro em catálise heterogênea para a produção de biodiesel.

### **3.1.2. Obtenção do óxido de zinco pelo método Pechini**

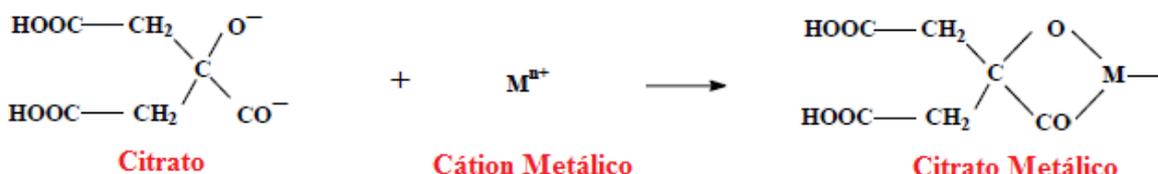
Diversos métodos de obtenção têm sido utilizados para a síntese do ZnO, seja na forma pura, dopada com outros metais ou na forma de mistura de óxidos. Entre os métodos mais utilizados na literatura para a síntese de ZnO dopado com outro metal podem ser citados o método da co-precipitação<sup>11,12</sup>, sol-gel<sup>15,25</sup>, hidrotermal assistido por microondas<sup>26,40</sup> e o método Pechini ou precursores poliméricos.<sup>21</sup>

Entre esses trabalhos, o que utilizou o método Pechini, conseguiu produtos mais livres de fases secundárias, uma vez que a maioria dos métodos convencionais utilizados para a obtenção de pós cerâmicos ou óxidos mistos permitem a formação de aglomerados unidos fortemente, formação de fases indesejáveis, crescimento anormal dos grãos, baixa reprodutibilidade e imprecisão no controle estequiométricos dos cátions.<sup>49</sup>

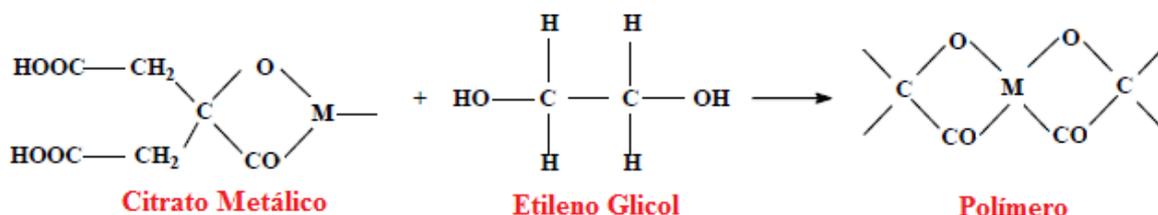
O método Pechini baseia-se na obtenção de poliésteres a partir de citratos, envolvendo duas etapas: a primeira consiste na quebra dos cátions metálicos pelo ácido

policarboxílico e a segunda etapa envolvendo a poliesterificação do sistema através da adição de um poliálcool,<sup>49,50</sup> conforme a Figura 3.2. A resina obtida é calcinada em duas etapas distintas, com eliminação de CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O e cristalização da fase óxido.

### Etapa 1 - Quelação



### Etapa 2 - Poliesterificação



**Figura 3.2.** Representação esquemática das reações de poliesterificação pelo método Pechini

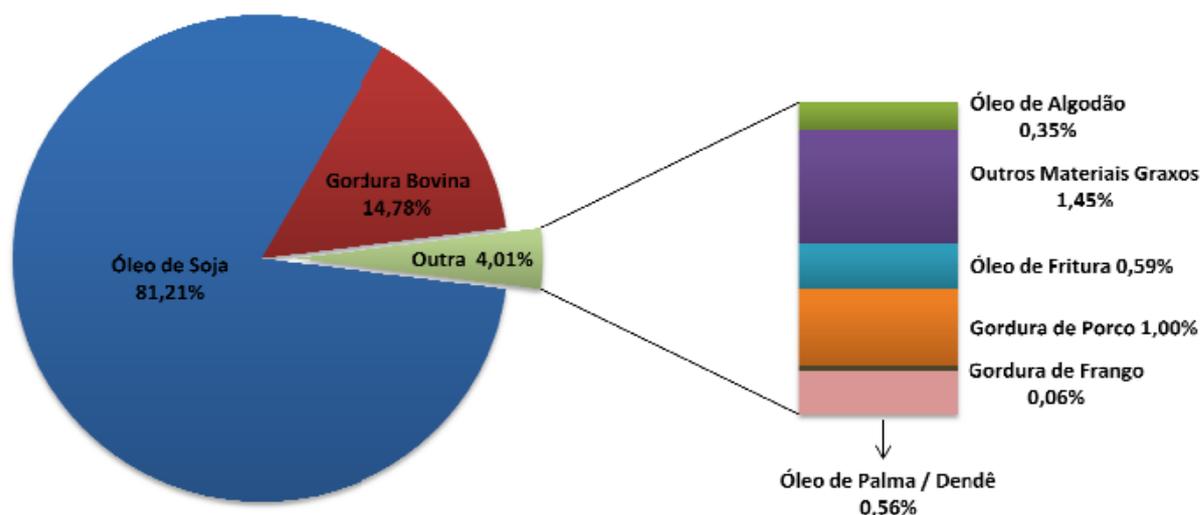
## 3.2. BIODIESEL

Biodiesel é um biocombustível formado de alquil ésteres (AE) derivados de ácidos carboxílicos de cadeia longa. É obtido industrialmente a partir da transesterificação de triacilglicerídeos (TAG) com alcoóis de cadeia curta e baixo peso molecular tais como metanol ou etanol. Apresenta como vantagens, em relação ao diesel mineral, a biodegradabilidade, não toxicidade, alto ponto de ignição e obtenção a partir de fontes de energias renováveis tanto vegetais quanto animais, inclusive de gorduras que já tenham sido utilizadas em frituras.<sup>1-5</sup>

Segundo informações da Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), em média anual, a cada 5 gotas de biodiesel produzido no Brasil, 4 tem origem no óleo de soja (Figura 3.3). Entretanto, especialistas alertam para o potencial de outras culturas como algodão, palma, dendê ou gordura bovina. Nesse

contexto, a região nordeste tem se destacado na produção de biodiesel derivado do óleo de algodão, sendo responsável por mais de 66% da produção nacional (Tabela 3.1). Este óleo foi utilizado no presente trabalho.

abril/ 2016



**Figura 3.3.** Matérias primas para a produção de biodiesel no Brasil em abril/2016

Fonte: ANP

**Tabela 3.1.** Produção de biodiesel no Brasil por regiões

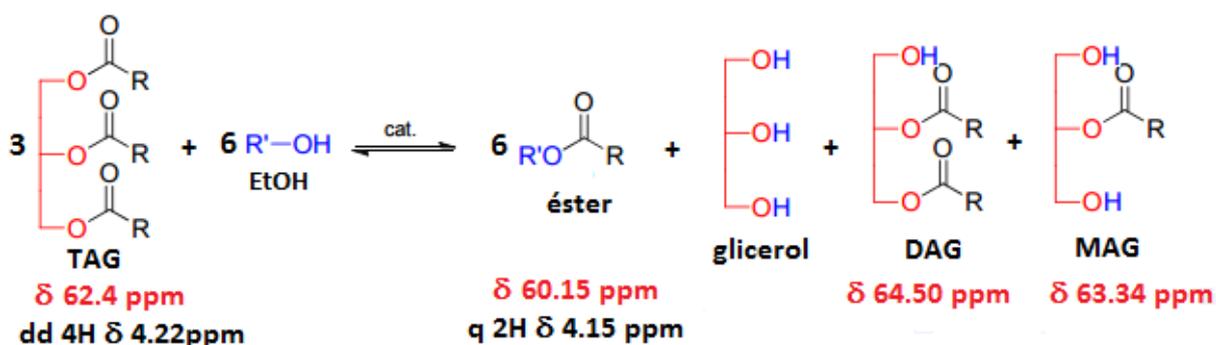
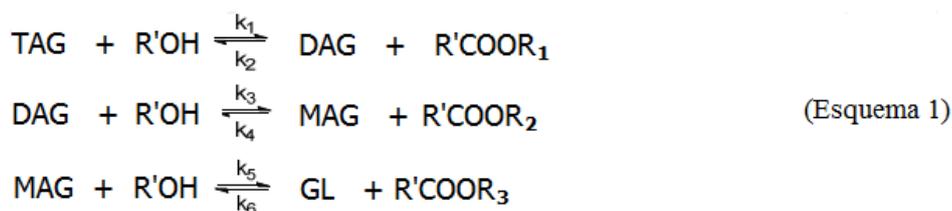
Matéria-Prima	Região (%)				
	Norte	Nordeste	Centro-Oeste	Sudeste	Sul
Óleo de Soja	99,55	45,16	78,66	34,68	70,27
Gordura Bovina	0,45	35,97	15,39	52,01	25,68
<b>Óleo de Algodão</b>	--	<b>14,52</b>	<b>4,71</b>	<b>2,66</b>	--
Outros Materias Graxos	--	4,35	0,86	6,54	1,21
Óleo de Fritura Usado	--	--	0,39	4,11	0,29

Fonte: ANP

### 3.2.1. Reações de transesterificação

Transesterificação é o termo geral usado para descrever uma importante classe de reações orgânicas nas quais um éster é transformado em outro através da troca dos grupos alcóxidos.<sup>3</sup> Na transesterificação de óleos vegetais, moléculas de triacilglicerídeos reagem com moléculas de álcool, geralmente de cadeia curta, na presença de um catalisador produzindo uma mistura de ésteres monoalquílicos de ácidos graxos e glicerol.

As reações de transesterificação ocorrem em três etapas consecutivas através das quais triacilglicerídeos (TAGs) são convertidos em ésteres de ácidos graxos (R'COOR<sub>x</sub>) e glicerol (GL) de acordo com o esquema 1. Deste modo, entre os produtos, podem ser encontrados monoacilglicerídeos (MAG) e/ou diacilglicerídeos (DAG) de acordo com a o esquema descrito na Figura 3.4.



**Figura 3.4.** Esquema geral para a transesterificação etanólica parcial de TAGs com os principais sinais de RMN <sup>13</sup>C e <sup>1</sup>H

### 3.3. CATÁLISE QUÍMICA

Os processos químicos de interesse industrial precisam ser rápidos e limpos e isso pode ser mais facilmente conseguido com a utilização de um catalisador. Por esse motivo, a utilização de catalisadores pode ser considerada como uma das variáveis, além da temperatura, tempo e composição, que permite controlar a velocidade e a direção de uma reação química.<sup>56</sup>

A catálise é um processo cíclico no qual o catalisador atua combinando-se com os reagentes para gerar compostos intermediários, facilitando, por meio da redução da energia de ativação, a conversão destes nos produtos esperados. Ao final da reação ocorre, normalmente, a regeneração do catalisador, ficando este apto para reiniciar novo ciclo catalítico.<sup>55</sup> Como consequência desta definição, poderia-se supor que a duração do catalisador seria ilimitada. Entretanto, na prática, não é o que acontece, pois devido a reações competitivas, o catalisador sofre alterações e a sua atividade torna-se inferior à inicial ou até mesmo nula, motivo pelo qual este tem muitas vezes de ser regenerado ou mesmo substituído. Contudo, o tempo de vida útil do catalisador ativo é sempre maior que a duração do ciclo reacional.<sup>55,56</sup>

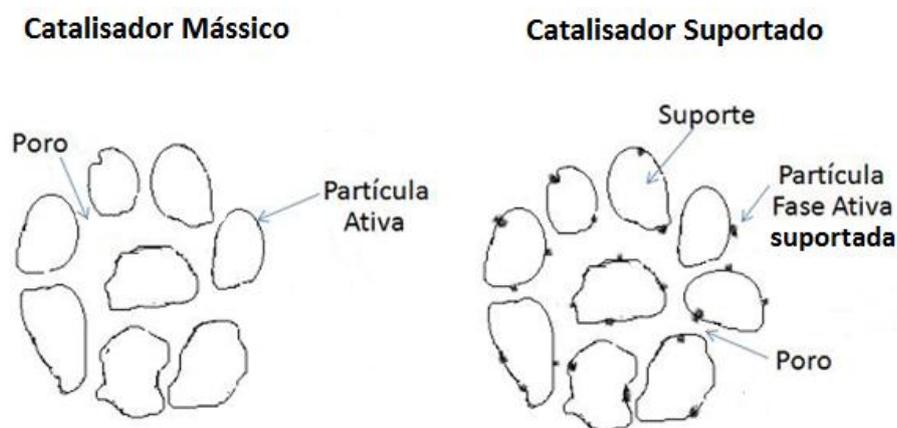
Além de acelerarem reações, os catalisadores têm igual capacidade de influenciar na seletividade das mesmas. Desse modo, diferentes produtos podem ser obtidos a partir de um determinado material de partida usando diferentes sistemas catalíticos, ou seja, por modificação da estrutura do catalisador, pode-se dirigir a reação até um produto desejado. Este é, portanto, um ponto crucial na perspectiva da catálise: criar e modificar substâncias capazes de catalisar reações de forma seletiva.<sup>55</sup>

Um grande número de transformações catalíticas utilizam compostos contendo metais de transição como catalisadores. O potencial desses sistemas reside no fato de tais metais possuírem orbitais eletrônicos vazios na esfera de coordenação, o que implica, por um lado, em uma significativa variabilidade de estados de oxidação e, por outro, confere-lhes uma grande versatilidade para a formação de ligações com as espécies reagentes através de interações ácido/base de Lewis e sua consequente ativação. Esta característica possibilita ainda a formação de complexos de coordenação com vários tipos de centro metálico, o que permite, muitas vezes, a mudança controlada da atividade e seletividade catalítica.<sup>55,56</sup>

### 3.3.1. Catalisadores heterogêneos

A catálise heterogênea implica em uma transformação química na qual o catalisador se encontra em fase diferente dos reagentes e/ou produtos. Neste caso, a reação se desenvolve sobre pontos específicos do catalisador, nomeados de sítios catalíticos. Em situações ideais, a velocidade da reação é diretamente proporcional ao número de sítios catalíticos, que por sua vez, é proporcional à área específica ou total do catalisador heterogêneo.<sup>57</sup> Entretanto, a atividade e seletividade de um catalisador heterogêneo são dependentes de diversos fatores tais como: o método de preparação e ativação do catalisador, a composição química, a forma estrutural, os efeitos eletrônicos, bem como interações que podem ocorrer entre a fase ativa e o seu suporte.<sup>58</sup>

Os catalisadores heterogêneos podem ser divididos em dois grandes grupos: os catalisadores mássicos e os suportados. Os catalisadores mássicos são aqueles constituídos de aglomerados formados por partículas da fase ativa pura ou quase pura, com dimensões que podem variar entre milimétricas a nanométricas. Já os catalisadores suportados apresentam a natureza da superfície ativa formadas por partículas quimicamente diferentes do suporte (Figura 3.5). De modo geral, o suporte isolado apresenta comportamento inerte, de modo que não atua na catálise da transformação química. Um bom exemplo de catalisadores suportados são os catalisadores ancorados ou catalisadores homogêneos imobilizados em suportes, que são, basicamente, sólidos sobre a superfície dos quais se colocam complexos de coordenação, ou outras espécies que podem, inclusive, se solubilizar durante o processo catalítico.<sup>5,59</sup>



**Figura 3.5.** Esquema morfológico de catalisadores mássicos e suportados

Por outro lado, o processamento dos catalisadores suportados em superfícies ativas pode levar, frequentemente, ao surgimento de diferentes tipos de reações químicas decorrentes das interações entre os sítios ativos e o suporte do catalisador. A quantidade relativa dos sítios de Lewis e suas características ácido/base estão relacionadas com a natureza dos óxidos e grau de hidratação superficial. A superfície de óxidos inorgânicos pode, conseqüentemente, ser representada como um ligante multidentado. Este dualismo da superfície relativa pode ser interpretado como inerente à elevada atividade, reconhecido como uma característica determinante nas propriedades de um suporte catalítico.<sup>59</sup>

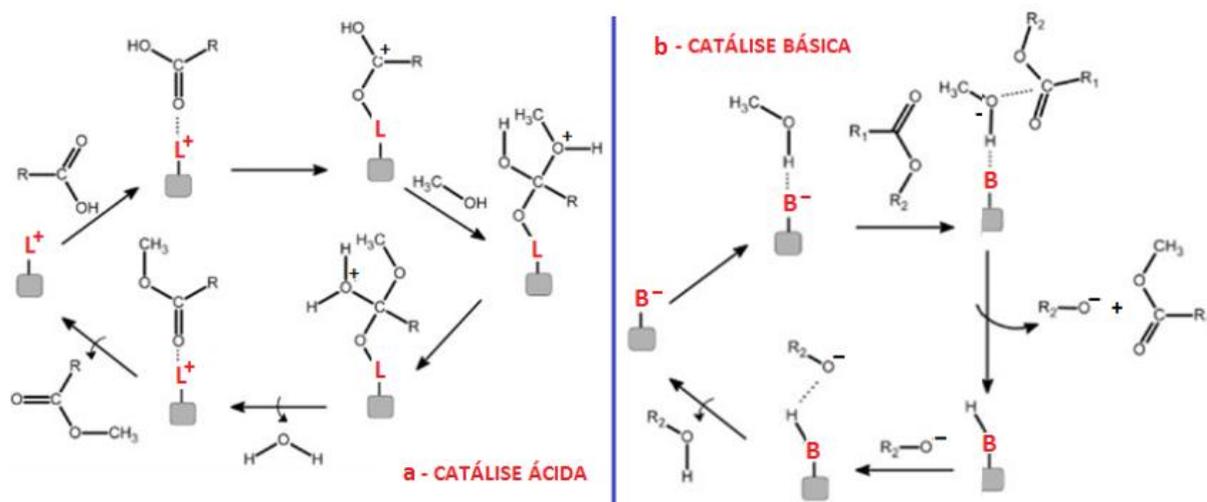
### 3.3.2. Mecanismo da catálise heterogênea na síntese do biodiesel

É cada vez mais crescente o número de trabalhos propondo o uso de catalisadores heterogêneos, especialmente os sólidos básicos, como meios potencialmente capazes de melhorar os métodos de síntese de biodiesel, eliminando custos adicionais do processo associados à purificação dos monoésteres alquílicos, bem como a reutilização do catalisador sólido e minimização da geração de resíduos durante a recuperação da glicerina.<sup>5,6,60</sup>

Entre as várias vantagens do processo catalítico heterogêneo, pode-se citar:

- ✓ Eliminação da formação de emulsões de glicerina na fase orgânica;
- ✓ Eliminação das etapas de lavagem do biodiesel;
- ✓ Possibilidade de uso de matéria-prima de menor custo;
- ✓ Reutilização do catalisador sólido após o processo.

Uma grande limitação encontrada nos catalisadores heterogêneos é que estes não são tão ativos quanto os catalisadores homogêneos e, por isso, necessitam de condições operacionais mais intensificadas como: aumento da temperatura da reação e da quantidade de catalisador, tempos reacionais mais prolongados e uma maior relação álcool/óleo para que se possa alcançar rendimentos similares aos processos utilizando catalisadores homogêneos.<sup>3</sup> Para uma melhor racionalização da ação destes catalisadores, a Figura 3.6 apresenta os mecanismos geralmente associados à ação de ácidos e bases de Lewis propostos por Cordeiro et al.<sup>5</sup> em reações de transesterificação.



**Figura 3.6.** Mecanismos ácido e básico para transesterificação em meio heterogêneo onde *L* representa o sítio ácido de Lewis (3.6 a) e *B* um sítio básico de Lewis (3.6 b)<sup>5</sup>

O mecanismo ácido utilizando um catalisador heterogêneo (Figura 3.6a), inicia-se através da adsorção do óleo na superfície do catalisador. Esta adsorção permite uma maior interação ácido/base entre o metal presente na estrutura do catalisador e o par de elétrons do oxigênio carbonílico provocando um aumento na densidade de carga positiva no carbono da carbonila. Em consequência, é gerado um carbocátion que, por sua vez, sofre um ataque nucleofílico do par de elétrons da hidroxila existente na molécula do álcool, formando um intermediário tetraédrico. Este intermediário, elimina uma molécula de água, um éster graxo e gera um diacilglicerídeo, juntamente com a regeneração do sítio ácido do catalisador, a qual ocorre quando o éster formado é desorvido de sua superfície. Por processos semelhantes serão formados os monoacilglicerídeos e glicerol.<sup>5</sup>

A transesterificação de triacilglicerídeos com alcoóis na presença de bases de Lewis (Figura 3.6b), inicia-se pela formação do alcóxido (espécie ativa) através da reação entre do álcool com a base de Lewis. Numa segunda etapa, as carbonilas dos acilglicerídeos sofrem gradualmente ataque nucleofílico do alcóxido produzido anteriormente, formando intermediários tetraédricos. A partir de um rearranjo destes intermediários, há a formação de um éster e outro alcóxido, o qual, após a desprotonação do ácido conjugado, regenera a base de partida. Esse mecanismo ocorre sucessivamente, até que praticamente todos os tri-, di- e monoacilglicerídeos sejam transformados em ésteres alquílicos e glicerol.<sup>5</sup>

### 3.3.3. Cinética das reações de transesterificação com catalisadores heterogêneos

A cinética para transesterificação de óleos vegetais utilizando catalisadores heterogêneos foi objeto de vários estudos<sup>61-67</sup> sendo geralmente descrita por um modelo cinético de primeira ordem. Este tipo de reação é muito complexo porque ocorre num sistema constituído por três fases, que são: uma fase sólida (catalisador) e duas fases líquidas imiscíveis (óleo e álcool). Desse modo, combinações de diferentes processos químicos e físicos afetam a cinética da reação.

As resistências à transferência de massa do triacilglicerídeo (TAG) do óleo para a fase do álcool desempenham um papel importante no início do processo, enquanto que na fase posterior, a velocidade de conversão do processo é governada por um conjunto de 3 reações químicas sequenciais sobre os sítios ativos na superfície do catalisador. Diferentes variáveis tais como quantidade de catalisador, relação molar álcool/óleo, temperatura do sistema e velocidade de agitação influenciam na velocidade da reação.<sup>68-70</sup>

A velocidade de agitação permite um melhor contato entre os reagentes e contribui para a ruptura de gotas da fase alcoólica provocando, assim, um aumento na área interfacial específica entre álcool e óleo.<sup>68</sup> Por outro lado, a velocidade de agitação influencia apenas o passo inicial de processo de transesterificação, durante o qual as condições de transferência de massa constituem uma etapa dominante.<sup>69,70</sup> A catálise heterogênea ocorre nos sítios ativos do catalisador, desse modo, a quantidade utilizada desse catalisador afetará sensivelmente a velocidade de reação, uma vez que, quanto maior a sua quantidade, maior será a área contendo os sítios ativos, que é onde a reação ocorre de forma efetiva.

Estequiometricamente, a transesterificação ou alcóólise ocorre com a participação de 3 mols de álcool para cada mol de TAG. Entretanto, uma quantidade superior de mols de álcool em relação à quantidade estequiométrica favorece a transferência de massa de TAG do óleo para o meio alcoólico, bem como desloca o equilíbrio do sistema no sentido da produção de ésteres alquílicos (EA).

Estudos para a modelagem da transesterificação de óleos vegetais, foram feitos através de hipóteses simplificadas, com base nos seguintes pressupostos:<sup>59,64</sup>

- i. A alcoólise ocorre entre íons alcóxido adsorvidos sobre a superfície do catalisador e os triacilglicerídeos dissolvidos na fase de álcool que se encontram muito próximos da superfície desse catalisador.
- ii. A contribuição de catálise homogênea é negligenciável considerando que o catalisador seja praticamente insolúvel no álcool.
- iii. A velocidade de adsorção do álcool, assim como de dessorção do glicerol a partir dos sítios ativos do catalisador não limitam a taxa global de processo.
- iv. A taxa de transferência de massa dos TAGs pode influenciar a taxa do processo global no período inicial da reação e a transferência de massa depende da formação de dispersão fina entre o óleo e álcool.
- v. Na fase posterior da reação, a influência da resistência de transferência de massa diminui e a velocidade global do processo é comandada principalmente pela velocidade da reação entre os íons alcóxidos e os TAGs que se encontram na fase do álcool.

Para simplificar a notação, a reação de transesterificação pode ser escrita como o somatório das 3 etapas envolvidas no esquema 1 do ítem 3.2.1, de acordo com a equação:



Em que:  $TAG$  = Triacilglicerídeos,  $ROH$  = Álcool (geralmente Metanol ou Etanol),  $EA$  = Éster alquílico e  $GL$  = Glicerol.

A forma diferencial da equação feita para um reator de batelada<sup>98,100</sup>, ajustado para reações heterogêneas, é:

$$\frac{dN_{TAG}}{dt} = -r_{TAG}V \quad (2)$$

Em que:  $N_{TAG}$  = número de mols de triacilglicerídeos,  $t$  = tempo,  $r_{TAG}$  = taxa de conversão e  $V$  = volume total da mistura álcool/óleo.

Usando a Equação 2, é possível gerar uma lei de velocidade para a reação, uma vez que, considerando que o álcool presente no sistema encontra-se em excesso, pode-se presumir que a reação deve ocorrer irreversivelmente no sentido dos produtos.<sup>99-101</sup> Desse modo, a lei de velocidade pode ser expressa como:

$$-r_{TAG} = k [TAG]^{\alpha} [ROH]^{\beta} \quad (3)$$

Em que:  $k$  = constante de velocidade,  $[TAG]$  = concentração molar de triacilglicerídeos,  $[ROH]$  = concentração molar do álcool,  $\alpha$  = ordem da reação em relação ao triacilglicerídeo e  $\beta$  = ordem da reação em relação ao álcool.

A equação 3 pode ser simplificada, uma vez que, estando o álcool em excesso, sua concentração em qualquer ponto do processo será equivalente à sua concentração inicial, ou seja,  $[ROH] = [ROH]_0$ . Desse modo, agrupando a constante da taxa de reação e a concentração do álcool, pode-se criar uma pseudo-taxa de reação constante denominada  $K'$ .<sup>64,100</sup>

$$K' = k[ROH]_0^\beta \quad (4)$$

Substituindo a equação 4 na equação 3, chega-se à seguinte lei de velocidade simplificada:

$$-r_{TAG} = K' [TAG]^\alpha \quad (5)$$

A concentração inicial de triacilglicerídeos,  $[TAG]_0$ , pode ser determinada dividindo-se o número de mols de TAG presentes no sistema pelo volume total da mistura álcool/óleo e a concentração de TAG após o início do processo pode ser determinada através da equação 5.1, em que  $X_{TAG}$  corresponde à conversão do óleo em qualquer tempo reacional, a qual pode ser determinada por RMN <sup>1</sup>H, por exemplo.

$$[TAG] = [TAG]_0(1 - X_{TAG}) \quad (5.1)$$

Combinado-se as equações 2 e 5, tem-se o seguinte resultado:

$$\frac{dN_{TAG}}{dt} = K' [TAG]^\alpha \quad (6)$$

Reações de primeira ordem são aquelas nas quais a velocidade da reação química é proporcional à concentração de um reagente. Desse modo, a lei da velocidade de primeira ordem é descrita pela equação:

$$-d[A]/dt = k[A] \quad (7)$$

Rearranjando a equação 7, tem-se que:

$$d[A]/[A] = -kdt \quad (8)$$

A integração de ambos os lados da equação 8 fornece:

$$\ln[A] = -kt + \text{constante} \quad (9)$$

Uma vez que a concentração original  $[A]_0$  estava presente no início da reação em que  $t = 0$ , então a constante de integração será  $\ln[A]_0$ . A lei da velocidade integrada para a reação de primeira ordem será então:

$$\ln[A] = -kt + \ln[A]_0 \quad (10)$$

Reações de segunda ordem são aquelas nas quais a velocidade da reação química é proporcional ao produto das concentrações de dois reagentes. Desse modo, a lei da velocidade poderá ser descrita como:

$$-d[A]/dt = k[A]^2 \quad (11)$$

Rearranjando a equação 11, temos que:

$$d[A]/[A]^2 = -kdt \quad (12)$$

A integração dos dois lados da equação 12 fornece:  $[A]^{-1}/(-2 + 1) = -kt + \text{constante}$ , que corresponde a:

$$1/[A] = kt - \text{constante} \quad (13)$$

Uma vez que a concentração original  $[A]_0$  estava presente no início da reação, em que  $t = 0$ ,  $-1/[A]_0$  é o valor da constante de integração. Admitindo que a reação envolva apenas um tipo de reagente, a lei da velocidade integrada para uma reação de segunda ordem será:

$$1/[A] = kt + 1/[A]_0 \quad (14)$$

Reações de 1<sup>a</sup> e de 2<sup>a</sup> ordem podem ser identificadas graficamente, se obedecem linearmente às equações 10 e 14, as quais representam a equação da reta  $y = ax + b$ , cuja inclinação será a constante de velocidade  $k$ .

Para uma reação de transesterificação,  $[A]$  e  $[A]_0$  correspondem às concentrações inicial e final para o óleo utilizado no processo e  $k$  corresponde à constante de velocidade, que será obtida a partir do coeficiente angular da reta gerada pelo gráfico  $\ln[\text{óleo}] \times \text{tempo}$  ou  $1/[\text{óleo}] \times \text{tempo}$  para reações de 1<sup>a</sup> e 2<sup>a</sup> ordem, respectivamente.<sup>100</sup>

A cinética das reações de transesterificação para óleos vegetais utilizando catalisadores heterogêneos tem sido pouco explorada na literatura e a maioria dos trabalhos utilizam o metanol como o segundo reagente. Um aspecto interessante dessas reações é seu perfil cinético, uma vez que a maioria dos estudos relacionados a esses sistemas sugerem que esses processos não ocorrem em apenas uma etapa e, de modo geral, os triacilglicerídeos (TAG), após a etapa de adsorção, são rapidamente transformados em diacilglicerídeos (DAG) e monoacilglicerídeos (MAG) concluindo com a formação dos ésteres alquílicos (EA). Para transesterificações homogêneas, a conversão de MAG em ésteres alquílicos constitui a etapa lenta da reação<sup>51</sup>, entretanto os trabalhos envolvendo catálise heterogênea não comentam sobre essa possibilidade, provavelmente pelos complexos mecanismos de adsorção e dessorção que envolvem esse tipo de sistema catalítico.

Wang e Yang<sup>61</sup> sugeriram um modelo cinético simples de primeira ordem para a transesterificação metanólica global do óleo de soja na presença de MgO nanométrico em altas temperaturas. Kouzu et al.<sup>63</sup> reportaram que a cinética de reação para a metanólise do óleo de soja catalisada pelo óxido de cálcio pode ocorrer variando entre ordem zero e primeira ordem com relação aos triacilglicerídeos. Birla et al<sup>65</sup> avaliaram o comportamento cinético da transesterificação metanólica do óleo de soja catalisado por óxidos metálicos e concluíram que o processo obedeceu a uma reação de primeira ordem.

A cinética das metanólises heterogêneas do óleo de girassol e outros óleos vegetais, catalisadas pelo sistema CaO\_ZnO foi avaliada por Lukic et al<sup>59</sup> com temperatura variando entre 60 e 96 °C. Foi observado que a transesterificação do óleo obedece a uma cinética de pseudo-primeira ordem quando a temperatura varia entre 60 e 70 °C. Os autores também observaram que a velocidade do processo, no início da síntese do biodiesel, é limitada pela resistência da transferência de massa dos triacilglicerídeos para a fase do óleo. Porém, uma vez transferida, a velocidade reacional do sistema é comandada pela velocidade de uma reação química na superfície do catalisador. Observaram também que, em temperaturas mais elevadas, a influência inicial da resistência de transferência de massa torna-se insignificante, predominando a velocidade de uma reação nos sítios ativos do catalisador.

Em outro trabalho, Lukic et al<sup>64</sup> avaliaram os efeitos de diferentes suportes bem como a temperatura de calcinação na cinética da metanólise do óleo de girassol utilizando

um catalisador heterogêneo de ZnO suportado sobre alumina/sílica. Os autores concluíram que o catalisador exibiu boa atividade e que a cinética da metanólise reversível poderia ser expressa pela lei de uma reação de primeira ordem. Também concluíram que, para outros catalisadores com atividade mais baixa, o modelo da reação irreversível de primeira ordem pode ser aplicado com sucesso para também descrever a cinética do processo.

Nambo et al<sup>101</sup> avaliaram a cinética da metanólise do óleo de oliva catalisada por nanobastões de ZnO a 150 °C por 8 horas. Observaram que, durante os primeiros 120 minutos, o processo foi dominado pela limitação de transferência de massa de TAG do óleo para a fase do metanol e que a partir desse tempo, o índice de conversão ocorreu de forma moderada. Concluiu que a cinética da reação obedeceu a uma pseudo-primeira ordem.

#### **3.3.4. Óxido zinco como catalisador em reações de transesterificação**

Óxido de zinco puro tem mostrado boa atuação como catalisador em reações de transesterificação. Entretanto quando misturado a outros óxidos ou sais, ou como suporte ou ainda suportado numa matriz, tem mostrado resultados ainda mais promissores na obtenção de biodiesel através da metanólise de triacilglicerídeos.

Pasupulety et al<sup>10</sup> sintetizaram o óxido misto MgO/ZnO através do método da precipitação com CO<sub>2</sub> em proporções Mg/Zn de 1:1, 3:1 e 5:1. Esses sistemas foram testados na transesterificação metanólica do óleo de soja, utilizando relações álcool/óleo que variaram no intervalo entre 12–24, temperatura entre 60–65 °C, 4 horas de reação e os catalisadores fixados em 500 mg. O melhor resultado, cerca de 98% de rendimento, foi conseguido quando Zn/Mg 1:1 foi empregado, nas condições de T = 60 °C e relação álcool/óleo = 20.

A atuação do óxido misto de zinco/alumínio, obtido pelo método da co-precipitação, também foi avaliado por Veiga et al<sup>11</sup> na transesterificação metanólica do óleo de soja. Nesse trabalho, os autores utilizaram 1 e 5% do catalisador (m/m em relação ao óleo) nas temperaturas de 130 e 200 °C e relações álcool/óleo de 15, 45 e 75. Para todas as reações, o tempo foi de 4 horas. O melhor resultado, 98,5%, foi obtido quando foram utilizados T = 200 °C, 5% do catalisador 75 (Al/Zn + Al) e relação álcool/óleo igual a 75.

Silva et al<sup>12</sup> desenvolveram um reator de leito fixo tubular contínuo para produzir biodiesel, usando paletas de óxido de alumínio dopado com óxido de zinco, obtidas pelo método da co-precipitação, numa relação  $(Al_2O_3)_8(ZnO)_2$ . As paletas foram colocadas num reator tubular com uma coluna de 30 cm de comprimento (2,65 kg). O reator foi alimentado com óleo de soja ( $168 \text{ g h}^{-1}$ ) e metanol ou etanol ( $89 \text{ g h}^{-1}$ ) com a temperatura fixada em  $100 \text{ }^\circ\text{C}$ . Nestas condições, conseguiram converter óleo de soja em biodiesel em até 75% de rendimento no caso de metanol e 35% de etanol. Aumentando a temperatura para  $180 \text{ }^\circ\text{C}$ , conseguiram otimizar o rendimento para a etanólise do mesmo óleo em até 78%. Neste trabalho, o sistema manteve seu leito fixo ativo por mais de 120 horas, não se observando nenhuma lixiviação do catalisador.

Madhuvilakku e Piraman<sup>13</sup> sintetizaram óxidos mistos tipo  $TiO_2-ZnO$  e  $ZnO$  pelo método da combustão e testaram a mistura na produção de biodiesel conseguindo um rendimento de 92,2% a  $60 \text{ }^\circ\text{C}$ , durante 5 horas utilizando uma relação 6:1 de metanol/óleo e 200 mg do catalisador.

Yan et al.<sup>32</sup> produziram uma espécie cataliticamente ativa na metanólise do óleo de soja, a qual foi obtida pela calcinação, a  $600 \text{ }^\circ\text{C}$  por 5 horas, de uma mistura contendo 2,5 mmol de nitrato de estrôncio por grama de óxido de zinco. O catalisador foi testado a 5% em relação à massa de óleo com relação molar metanol/óleo = 12:1 sob refluxo, fornecendo rendimentos da ordem de 94,7% na ausência e de 96,8% na presença de tetra-hidrofurano (THF) como co-solvente para melhorar a miscibilidade entre o metanol e o óleo.

Wan et al<sup>34</sup> prepararam, pelo método da co-precipitação, um catalisador  $MnCO_3/ZnO$  com diferentes razões molares  $Mn/Zn$  e testaram na transesterificação metanólica do óleo de soja. O melhor resultado (94,2%) foi obtido com o catalisador 1:1  $Mn/Zn$ , a 573 K durante meia hora, utilizando uma relação metanol/óleo igual a 18 e 4% de catalisador (m/m em relação ao óleo).

Óxido de zinco dopado com  $Mg^{2+}$  obtido pelo método da co-precipitação foi utilizado como catalisador por Olutoye e Hameed<sup>17</sup> na transesterificação metanólica do óleo da *jatropha*. Uma conversão de 80% foi alcançada quando foram utilizados os parâmetros de 2,55% do óxido dopado a  $188 \text{ }^\circ\text{C}$  com uma relação 9:1 de álcool/óleo. Em outro trabalho,<sup>18</sup> esses mesmos autores avaliaram diferentes proporções de dopagem entre  $Zn:Mg$  para atuarem como catalisadores na transesterificação metanólica de óleos vegetais utilizados em frituras em condições semelhantes, conseguindo conversões próximas de

90%. Em 2013, utilizaram o mesmo método para sintetizar  $Mg_{1-x}Zn_{1+x}Al_{(2-y)/3}O_3$  e avaliá-los como catalisadores nas transesterificações metanólicas de diversos óleos vegetais utilizando 3,32% de catalisador a 182 °C e uma relação metanol/óleo 16:1, conseguindo conversões de até 98%.

Entretanto, os óxidos de ZnO dopados com  $Mg^{2+}$  obtidos nesses trabalhos, apresentaram, de acordo com as análises por DRX, fases secundárias, o que leva a pensar na possibilidade de atuação catalítica, positiva ou negativa, dessas fases. A avaliação dessas possibilidades não foi comentada pelos autores.

Corro et al<sup>51</sup> impregnaram óxido de zinco em  $SiO_2$  (10%) através da adição do óxido de silício em solução de  $Zn(NO_3)_2$  com agitação por 1 hora em temperatura ambiente, seguindo-se pela secagem a 120 °C por toda noite e posterior calcinação a 500 °C por 8 horas. Desse modo foi obtido o sistema ZnO/ $SiO_2$ . Esse sistema foi utilizado como fotocatalizador na metanólise do óleo de jatropha a 20 °C, utilizando-se de 2 a 20% de catalisador sob radiação UV em diferentes tempos de reação e relação metanol/óleo = 12:1. Os melhores resultados foram conseguidos com 15 e 20% de catalisador num tempo inferior a 2 horas, com rendimentos superiores a 98%.

Baskar e Aiswarya<sup>52</sup> avaliaram a atividade catalítica do óxido de zinco dopado com 5% de  $Cu^{2+}$  na transesterificação metanólica do óleo de cozinha, em temperaturas que variaram entre 35 a 65 °C, utilizando relações óleo/metanol que variaram de 1:3 a 1:9, quantidade de catalisador variando de 2 a 14% m/m em relação ao óleo e tempos de reações variando de 10 a 70 minutos. Os melhores resultados foram obtidos nas condições máximas utilizadas para todas as variáveis.

Lee et al<sup>9</sup> avaliaram a atividade catalítica do óxido misto MgO–ZnO (porcentagens de Mg variando de 0,5 a 10%) na transesterificação metanólica do óleo da jatropha, utilizando temperatura de 120 °C, relação metanol/óleo = 25:1 e 3% do catalisador durante 3 horas. Neste trabalho os autores utilizaram as mesmas condições para também avaliar a atuação de ZnO puro e MgO puro. Como resultado, observaram conversões com esses óxidos isolados de 64% e 41% respectivamente para MgO e ZnO. Com o óxido misto, os autores obtiveram conversões que variaram de 73% (ZnO com 0,5% de MgO) a 83% (ZnO com 8% de MgO). Acima de 8% de MgO houve decréscimo no índice de conversão.

### 3.4. AVALIAÇÃO DO TEOR DE ÉSTERES NO BIODIESEL POR RMN <sup>1</sup>H

O método analítico usando a ressonância magnética nuclear protônica (RMN <sup>1</sup>H), para avaliar reações de transesterificação consiste, basicamente, em monitorar os prótons do grupo metoxila, etoxila ou de qualquer outro álcool que tenha sido utilizado na transesterificação e do grupo *R-αCH<sub>2</sub>*. Nos casos específicos da quantificação de etil ésteres utilizando RMN protônico de baixa frequência (200 MHz) há uma sobreposição dos picos dos hidrogênios pertencentes ao grupo etoxi ou metoxi do éster e dos hidrogênios metilênicos do glicerol puro na região de 4,0–4,4 ppm. Para os casos em que as transesterificações são completas, esta sobreposição de sinais não é importante, porque os triacilglicerídeos do óleo são transformados em ésteres etílicos e os prótons metilênicos do glicerol não são observados. Por outro lado, quando a conversão é parcial, devido à sobreposição desses sinais, torna-se impossível relacionar as áreas dos prótons, como as realizadas por Geldard et al<sup>75</sup> para ésteres metílicos.

Os primeiros trabalhos utilizando análises de RMN <sup>1</sup>H na síntese de biodiesel por transesterificação focaram primeiramente na determinação do rendimento de metanólises<sup>71,72</sup> ou etanólises.<sup>74,75</sup> Entretanto, Knothe,<sup>71</sup> não apenas mediu o índice de conversão de ácidos graxos nesse tipo de reação utilizando RMN <sup>1</sup>H, como também utilizou essa mesma técnica de análise para estudar a velocidade de conversão dos ácidos graxos em ésteres removendo alíquotas em determinados intervalos de tempo e avaliando o desaparecimento do duplo dublete. Esse deslocamento aparece entre 4,2–4,4 ppm, o qual é observado nos triacilglicerídeos, com o surgimento simultâneo do quarteto na mesma região referente ao grupo *-CH<sub>2</sub>* do éster.

A publicação desse trabalho foi expandida em artigos seguintes,<sup>72,73</sup> em que a espectroscopia RMN foi usada para elucidar aspectos relacionados com a cinética e o mecanismo da produção de biodiesel por transesterificação. Esses resultados mostraram ainda que a espectroscopia RMN <sup>1</sup>H pode ser aplicada com sucesso para quantificar os produtos de uma reação de transesterificação para obtenção de biodiesel em todas as etapas do processo.

A espectroscopia de RMN <sup>13</sup>C também tem sido usada para o monitoramento de reações de transesterificação. O sinal a 14,5 ppm dos grupos metil terminais, que não são afetados pela reação, funciona como um padrão interno, e os carbonos glicerídicos entre

60–70 ppm juntamente com carbono do éster etílico do óleo em 60 ppm ou de ésteres metílicos em 51 ppm são utilizados para determinar a taxa de conversão. Entretanto, o núcleo do  $^{13}\text{C}$  é menos sensível que o de  $^1\text{H}$  devido ao valor de sua constante magnetogírica e de sua menor abundância natural, o que explica a não utilização RMN  $^{13}\text{C}$  para avaliar índices de conversão na obtenção de biodiesel por transesterificação.<sup>78</sup>

Adicionalmente, Freedman et al<sup>76</sup> demonstraram que RMN  $^{13}\text{C}$  é capaz de fornecer informações valiosas sobre distribuição posicional de triacilglicerídeos (TAG) em óleos vegetais. De forma semelhante, Jin et al<sup>77</sup> utilizaram as técnicas de RMN  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$  para identificar as posições dos isômeros do di e mono acilglicerídeos gerados durante reações de transesterificação. Eles reportaram que a metanólise ocorre, preferencialmente, através do mecanismo  $\text{S}_{\text{N}}-1,3$  para diacilglicerídeos e  $\text{S}_{\text{N}}-1$  para monoacilglicerídeos.

Capítulo 4.

MATERIAIS E  
MÉTODOS

#### 4.1. OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES

Todos os precursores utilizados nas sínteses do óxido de zinco puro e dopado com  $\text{Al}^{3+}$  ou  $\text{Fe}^{3+}$  pelo método Pechini encontram-se listados na Tabela 4.1, com suas respectivas características.

*Tabela 4.1. Reagentes utilizados nas sínteses por Pechini*

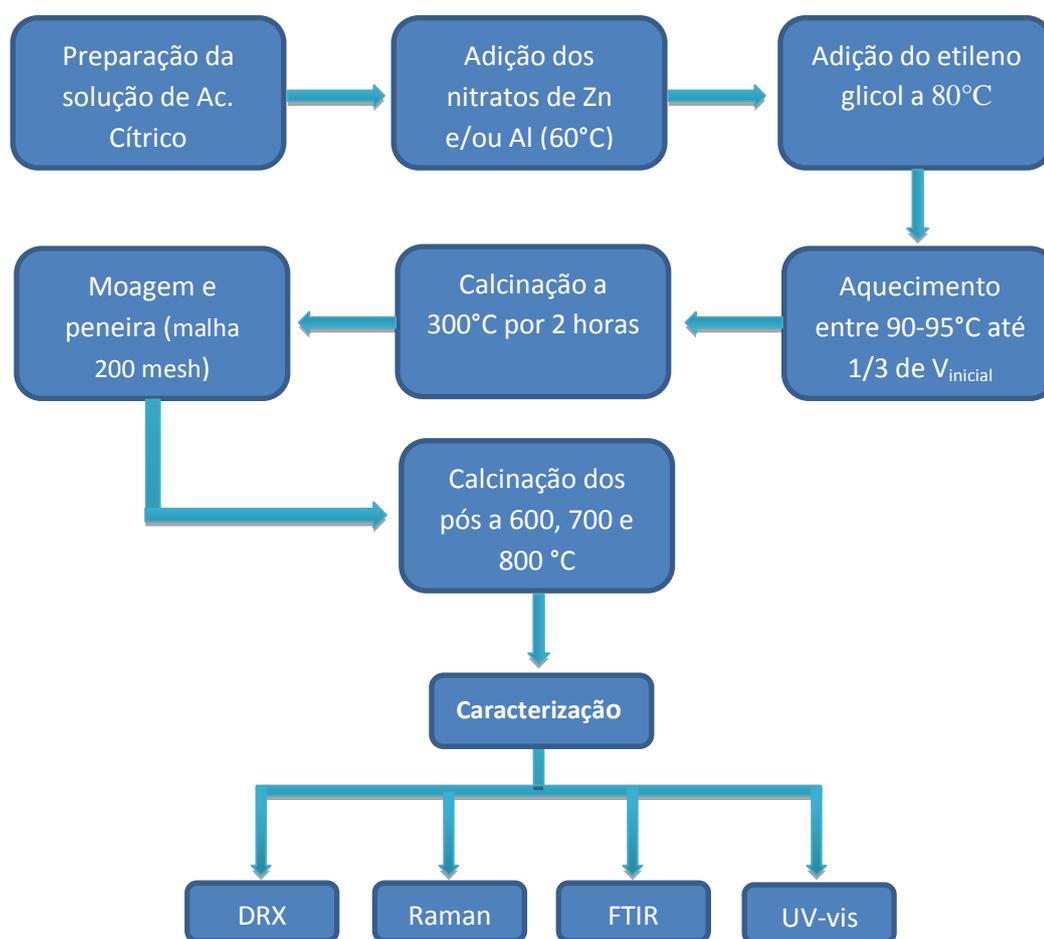
Reagentes	Fórmula química	MM (g.mol <sup>-1</sup> )	Pureza (%)	Fornecedor
Ácido Cítrico	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	192,1	99,5	Cargill
Nitrato de Zinco	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	298,48	98,0	Vetec
Nitrato de Alumínio	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	375,13	98,6	Aldrich
Nitrato de Ferro III	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	404,00	99,5	Aldrich
Etileno Glicol	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$	62,10	99,5	Vetec
Ácido Nítrico	$\text{HNO}_3$	63,00	65	Vetec
Hidróxido de amônio	$\text{NH}_4\text{OH}$	35,00		Vetec

Em todas as sínteses foi utilizada uma relação molar 3:1 entre o ácido cítrico e o número de mol total do metal puro ou da mistura de metais e uma relação m/m = 4:6 entre o etileno glicol e o ácido cítrico. Para o caso dos óxidos dopados, foi mantida uma relação molar percentual de 95:5 entre os íons  $\text{Zn}^{2+}$  e as espécies dopantes  $\text{Al}^{3+}$  ou  $\text{Fe}^{3+}$ . Para todas as sínteses, as resinas resultantes das polimerizações foram queimadas a 300 °C em atmosfera de ar por 2 horas, com uma rampa de aquecimento de 2 °C.min<sup>-1</sup> gerando uma espécie de espuma negra (precursor). Cada precursor foi triturado, peneirado em malha de 200 mesh e levado novamente à mufla para queimas, em atmosfera de ar, nas temperaturas

de 600, 700 e 800 °C com rampa de aquecimento e de resfriamento de 5 °C.min<sup>-1</sup>. De um modo geral, as sínteses obedeceram à mesma sistemática.

#### 4.1.1. Síntese dos óxidos de zinco puro e dopado com Al<sup>3+</sup>

As sínteses do ZnO puro e dopado com Al<sup>3+</sup> obedeceram ao esquema da Figura 4.1.



**Figura 4.1.** Esquema para as rotas de sínteses através do método Pechini, para os catalisadores de ZnO puro e dopado com 5% de Al<sup>3+</sup>

#### 4.1.2. Síntese do ZnO dopado com Fe<sup>3+</sup>

Várias sínteses de óxido de zinco dopado com 5% de Fe<sup>3+</sup> foram repetidas com algumas modificações como descrito a seguir:

1. Dissolveu-se, no mesmo recipiente e com quantidade mínima de água, os nitratos de zinco e ferro III (95% e 5% em mol, respectivamente), seguindo-se pela adição da mistura à solução aquosa de ácido cítrico à 60 °C. Elevou-se a temperatura a 80 °C, na qual foi adicionado o etileno glicol. Após adição do etileno glicol, elevou-se a temperatura entre 90-95 °C, mantendo-a até que o volume fosse reduzido a 1/3 do volume inicial. O procedimento a seguir foi idêntico ao descrito anteriormente. Código da amostra: **ZnFe1**
2. Os nitratos de zinco e de ferro III foram dissolvidos separadamente em água destilada e em seguida adicionados à solução de ácido cítrico obedecendo à ordem de raio de covalência, ou seja, primeiro adicionou-se os íons Fe<sup>3+</sup> e, após 5 minutos, adicionou-se os íons Zn<sup>2+</sup>, seguindo toda a sequência da primeira tentativa. Código da amostra: **ZnFe2**
3. Dissolveu-se o ácido cítrico no etileno glicol a 60 °C, em seguida adicionou-se os íons: primeiro os de Fe<sup>3+</sup> e, 5 minutos após, os íons Zn<sup>2+</sup>, ambos dissolvidos nas quantidades mínimas de água necessária para solubilizá-los na temperatura ambiente. Elevou-se a temperatura a 100 °C durante 1 hora. Seguiu-se, então, todos os passos seguintes do primeiro método. Código da amostra: **ZnFe3**
4. Preparou-se separadamente a 60 °C, os citratos de Zn<sup>2+</sup> e Fe<sup>3+</sup>. Após 5 minutos, os sistemas foram misturados, a temperatura elevada para 80 °C com a subsequente adição do etileno glicol. Seguindo-se, então, todos os passos subsequentes da primeira tentativa para obtenção do pó de óxido dopado. Código da amostra: **ZnFe4**.
5. Em solução de ácido cítrico a 60 °C foram adicionadas, separadamente, soluções aquosas contendo os nitratos de Fe<sup>3+</sup> e Zn<sup>2+</sup>, exatamente nessa ordem. Em seguida o pH foi ajustado entre 2,5 e 3 com a adição de hidróxido de amônio. Deixou-se a

mistura reacional ácido cítrico:Fe<sup>3+</sup>:Zn<sup>2+</sup> em agitação magnética durante 2 horas a 60 °C a fim de garantir a quelação de todos os íons do sistema pelo ácido cítrico. Após esse tempo, elevou-se a temperatura até 80 °C e adicionou-se o etileno glicol, permitindo-se o aumento gradativo da temperatura até 100 °C. Seguiu-se os mesmos passos descritos anteriormente. Código da amostra: **ZnFe5**.

6. O mesmo processo foi repetido, porém, após a adição dos íons Fe<sup>2+</sup> e Zn<sup>2+</sup>, ajustou-se o pH em 3. manteve-se a mistura reacional em agitação magnética durante 10 horas a 50 °C, seguindo-se pela elevação da temperatura até 80 °C com adição o etileno glicol. Elevou-se a temperatura até 100°C, mantendo-a até que o volume fosse reduzido a 1/3 do volume inicial. Código da amostra: **ZnFe6**.

### 4.1.3. Caracterização dos óxidos

Todas as análises foram realizadas no Laboratório de Combustíveis e Materiais (LACOM) no Departamento de Química/CCEN da UFPB, com exceção da fluorescência de raios-X, que foi realizada no Laboratório de Solidificação Rápida do Centro de Ciências e Tecnologia da UFPB.

#### 4.1.3.1. Difração de raios X

Os pós foram identificados por difração de raios-X (DRX) na faixa de ângulo variando entre 20 a 80°. Para isso, empregou-se um difratômetro Shimadzu, XRD-6000 usando radiação K<sub>α</sub>(Cu) ( $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$ ), uma etapa de varredura de 0,02°s<sup>-1</sup> e uma variação 2 $\theta$  de 3 até 80°. Os difratogramas obtidos nos ensaios com difração de raios-x foram comparados com os padrões do arquivo ICDD número 89-1397 para o ZnO.

Utilizando os valores da ficha cristalográfica ICDD 89-1397 para o ZnO e da equação de Bragg (4.1) foi possível calcular o 2 $\theta$  teórico e comparar com o experimental na identificação dos picos nos difratogramas do ZnO e ZNAL, os quais apresentaram os mesmos planos (h k l) dos picos correspondentes.

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (\text{Eq. 4.1})$$

Em que:

$n$  é a ordem de reflexão ( $n = 1, 2, 3, \dots$ );

$\lambda$  é o comprimento de onda da radiação eletromagnética;

$d$  é a distância entre os planos ( $h k l$ );

$\theta$  é o ângulo de Bragg, que é o ângulo formado pela direção do feixe de raios X com os planos cristalinos, cujo espaçamento é  $d$ .

Com os dados experimentais de  $2\theta$  e respectivos índices ( $h k l$ ) dos planos, juntamente com os valores de  $d$  e dos parâmetros de rede da ficha cristalográfica ICDD 89-1397 e da equação de Geometria de Rede (4.1) foi dada entrada para o programa REDE 93, que está baseado no método dos mínimos quadrados, para se obter os valores experimentais dos parâmetros de rede ( $a$  e  $c$ ) e do volume da célula unitária hexagonal ( $V_{cu}$ ) (Equação 4.2), determinados a partir das reflexões dos planos.

$$V_{cu} = \frac{\sqrt{3} a^2 c}{2} \quad (\text{Eq. 4.2})$$

#### 4.1.3.2. Espectroscopia Raman

Os espectros Raman foram registrados em um espectrofotômetro, marca RENISHAW, modelo InVia Raman microscope, usando um laser de  $\text{Ar}^+$ , com potência de 100 mW e comprimento de onda 514 nm. Foi utilizada a objetiva de 50x.

#### 4.1.3.3. Espectroscopia UV-Vis

As transições eletrônicas das amostras foram analisadas em um espectrofotômetro de UV-visível Shimadzu UV-2550 no modo de reflectância com intervalo entre 190 e 900 nm.

A partir dos espectros de reflectância dos pós, o valor da banda óptica proibida do ZnO puro e do ZnO dopado com  $\text{Al}^{3+}$  pôde ser obtido através da teoria proposta por Tauc<sup>79</sup> com o uso da equação 4.3. A energia de banda proibida (*band gap* óptico  $E_g$ -tauc) foi resultante da extrapolação da região linear do gráfico gerado pela equação 4.3 em que  $E_g$ -Tauc é o valor da interseção do prolongamento da parte linear do gráfico com o eixo x (eixo das energias).

$$hv\alpha \propto (hv - E_g)^2 \quad (\text{Eq. 4.3})$$

Em que:

$h$  = constante de Plank;

$\nu$  = frequência;

$E_g$  = gap óptico da banda;

$\alpha$  = absorvância, que é pode ser calculada pela expressão  $\alpha = -\ln(R/100)$ , em que  $R$  é a reflectância.

#### 4.1.3.4. Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR)

As análises das amostras foram realizadas em um espectrofotômetro de infravermelho modelo IR Prestige-21 da marca SHIMADZU. As amostras sólidas (pó) foram diluídas em brometo de potássio (grau espectroscópico) aplicando a razão aproximada KBr:Amostra de 100:1 mg, respectivamente, e prensadas para formação de pastilha com cerca de 1 cm de diâmetro. As pastilhas confeccionadas foram submetidas à análise por transmitância do feixe de infravermelho, realizando varreduras nas regiões entre 400 e 4000  $\text{cm}^{-1}$ , com resolução de 4  $\text{cm}^{-1}$  e medidas de 20 scans.

#### 4.1.3.5. Fluorescência de raios X (FRX)

As análises por FRX foram realizados utilizando o método do pó em um espectrômetro Shimadzu XRF-1800, com potência de 2 kVA, voltagem de 30 kV, corrente de 30 mA e radiação  $K\alpha$  do cobre ( $\lambda = 0,1542 \text{ nm}$ ). Foi realizada uma varredura no intervalo de 3-80°, com passo de 0,02° e velocidade de 2°s<sup>-1</sup>.

#### 4.1.3.6. Avaliação do caráter ácido/básico dos catalisadores ZnO e ZNAL

Foram feitos testes para observar a variação de pH que poderia ocorrer a partir da adição das matrizes ZnO e ZNAL, em meio ácido e básico utilizando o procedimento utilizado por Corro.<sup>51</sup> Para isso, foram feitas adições de 500 mg de cada catalisador a 20 mL de solução 0,005 mol/L de HCl e de solução 0,005 mol/L de KOH. Um pHmetro de bancada DIGIMED modelo DM22 foi utilizado para medir a variação de pH durante 60 minutos com leitura do pH a cada 6 minutos.

## 4.2. PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

Um planejamento fatorial  $2^3$  foi realizado para avaliar os testes catalíticos usando os catalisadores mássicos ZnO e ZNAL. Os fatores e os níveis estudados estão apresentados na Tabela 4.2. Os dados experimentais foram processados empregando-se o programa Statistic 8.0 (Statistica for windows 8.0, Statsoft, USA).

**Tabela 4.2.** Níveis usados no planejamento fatorial  $2^3$  para os fatores temperatura, relação álcool/óleo e tipo de catalisador para um tempo de 4 horas e 3% de catalisador

Variáveis	Níveis	
	-1	+1
Temperatura (°C)	130	200
Relação Molar Álcool/Óleo	6:1	12:1
Tipo de Catalisador	ZnO	ZNAL

Este planejamento permitiu a obtenção de 8 amostras preparadas através das 8 condições de experimentos que se encontram na Tabela 4.3.

**Tabela 4.3.** Matriz contendo todos os testes catalíticos com ZnO e ZNAL.

Testes	Variáveis de Estudo		
	Temperatura	Relação álcool/óleo	Catalisador
1	130 (-)	6:1 (-)	ZNO (-)
2	200 (+)	6:1 (-)	ZNO (-)
3	130 (-)	12:1 (+)	ZNO (-)
4	200 (+)	12:1 (+)	ZNO (-)
5	130 (-)	6:1 (-)	ZNAL (+)
6	200 (+)	6:1 (-)	ZNAL (+)
7	130 (-)	12:1 (+)	ZNAL (+)
8	200 (+)	12:1 (+)	ZNAL (+)

#### 4.2.1. Testes catalíticos baseados no planejamento experimental

Nesta etapa, os óxidos de zinco puro (ZnO) e dopado com 5% de Al<sup>3+</sup> (ZNAL) foram testados como catalisadores nas transesterificação do óleo de algodão comercial marca *Flor de Algodão*. Previamente aos testes catalíticos, fez-se a avaliação do índice de acidez do óleo através da titulação, em triplicata, de uma solução contendo 10 mL do óleo dissolvidos em 20 mL de uma mistura etanol:éter etílico = 2:1 contra uma solução padronizada de KOH 0,0469 mol.L<sup>-1</sup>, utilizando fenolftaleína como indicador.

Também para um conhecimento prévio da composição do óleo de algodão, fez-se a análise por GC-MS para o óleo previamente transesterificado com álcool etílico Vetec na relação 15:1 por catálise homogênea (1% de KOH m/m em relação ao óleo). Esta análise foi feita por cromatografia em fase gasosa acoplada ao espectrômetro de massa equipado com injetor split (1:50) de marca Shimadzu, modelo GCMS-QP2010 com detector FID e amostrador automático. A coluna capilar utilizada foi DB-23 (30 m x 0,25 mm x 0,25 µm), tendo como fase estacionária 50% cianopropil-metilpolisiloxano e gás de arraste hélio, na vazão de 96 mL.min<sup>-1</sup>. O volume de injeção da amostra foi de 1,0 µL

Todas as reações catalisadas por ZnO ou ZNAL ocorreram em Reator Parr modelo 4842 do tipo autoclave com pressão autógena, cuja máxima de trabalho é de 200 bar, tempo de 4 horas, temperaturas de 130 e 200 °C, relações molares álcool/óleo 6:1 e 12:1, rotação de 600 rpm, 50 g de óleo e etanol da marca Vetec. Em todas as reações, os catalisadores foram previamente ativados através do aquecimento a 120 °C durante 2 horas para eliminar possível presença de água que estivesse adsorvida na superfície. A escolha das condições reacionais de tempo, temperatura e rotação foram feitas com base em pesquisa na literatura. Também com base nas proporções de catalisador utilizadas na literatura, que variou na faixa de 1,5–5% na maioria dos trabalhos, optou-se por utilizar um valor intermediário de 3% (m/m em relação ao óleo).

Os testes catalíticos foram feitos em duas sequências. Numa primeira, o catalisador foi adicionado ao álcool, deixando-se em agitação por 10–12 horas para, em seguida, adicionar o óleo e levar a mistura ao reator por 4 horas. Numa segunda sequência, adicionou-se primeiro o catalisador ao óleo, deixando-se em agitação pelo mesmo período, para em seguida adicionar o álcool e levar a mistura ao reator sob as mesmas condições.

Essa mudança na orden de adição do catalisador teve o ojetivo de forçar mecanismos básico e ácido, respectivamente. Para a segunda sequência, foram utilizadas apenas as condições de síntese que apresentaram melhores índices de conversão quando o catalisador foi primeiro adicionado ao álcool ( $T = 200\text{ }^{\circ}\text{C}$  e razão álcool/óleo = 12:1).

Ao final de cada reação o catalisador foi separado dos produtos através da centrifugação, utilizando uma rotação de 5000 rpm durante 25 minutos. Ao produto reacional, após separação do catalisador, foi adicionado água para acelerar a separação das fases. Em seguida, a mistura reacional foi mantida em repouso por aproximadamente 10–12 horas em funil de decantação para completa separação das fases. Após separação, os biodieseis foram filtrados e secados em linha de vácuo num intervalo de temperatura entre 80–90 °C durante 30 minutos e guardados em frascos âmbar para caracterização e determinação dos índices de conversão.

#### **4.2.2. Caracterização e quantificação dos biodieseis**

Todas as análises foram realizadas no Laboratório de Combustíveis e Materiais (LACOM) no Departamento de Química/CCEN da UFPB, com exceção dos RMN, que foram realizados no Laboratório Multidisciplinar de Caracterização e Análise, da UFPB.

##### **4.2.2.1. Medidas da viscosidade cinemática**

As medidas da viscosidade cinemática dos produtos das reações de transesterificação foram feitas utilizando um Viscosímetro JULABO, modelo V18, com banho a 40 °C e capilar de vidro Cannon Fenske (número 75), com constante capilar de  $0,03901\text{mm}^2/\text{s}^2$ . O calculo da viscosidade foi feito com base na equação 4.4.

$$v = C \cdot t \quad (\text{Eq 4.4})$$

Em que:

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

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

$t$  = tempo (segundos).

#### 4.2.2.2. Análises termogravimétricas TG-DTA

Foram registradas curvas TG-DTA utilizando uma termobalança Shimadzu, modelo TGA-50H, em atmosfera de ar sintético, com fluxo de 100 ml/min. Foram utilizados cadinhos de alumina, contendo aproximadamente 10 mg de amostra, que foram analisadas em um intervalo de temperatura de 25 a 500 °C, com uma taxa de aquecimento de 10 °C/min.

#### 4.2.2.3. Ressonância magnética nuclear (RMN <sup>1</sup>H e <sup>13</sup>C)

Os espectros de RMN <sup>1</sup>H foram registrados em espectrômetro VARIAN, modelo GEMINI 300BB, operando no modo FT a temperatura ambiente, utilizando amostras dissolvidas em clorofórmio deuterado. Para RMN <sup>1</sup>H foram utilizados os seguintes parâmetros de aquisição: frequência: 200 MHz, tempo de aquisição: 2s e largura de varredura: 16 ppm. Para RMN <sup>13</sup>C foram utilizados os seguintes parâmetros de aquisição: frequência: 50 MHz, tempo de aquisição: 2,7 s e largura de varredura: 240 ppm.

#### 4.2.2.4. Determinação dos índices de conversão por RMN <sup>1</sup>H

As conversões do óleo de algodão em ésteres etílicos de biodiesel foram avaliadas através dos espectros RMN <sup>1</sup>H. Este método consiste basicamente em monitorar os prótons do grupo metoxila ou etoxila (dependendo do álcool utilizado ser metanol ou etanol) e do grupo R- $\alpha$ CH<sub>2</sub> glicerídico.<sup>80</sup> A equação proposta por Silva<sup>81</sup> (Equação 4.5) foi escolhida para quantificar os biodieseis.

$$\%C_{EE} = 100 \left( \frac{I_{TAG+EE} - I_{TAG}}{I_{\alpha CH_2}} \right) \quad (\text{Eq. 4.5})$$

Em que:

- I. ( $I_{TAG+EE}$ ) = Integração de hidrogênios glicerídicos e dos hidrogênios O-CH<sub>2</sub> do etoxi sobrepostos em 4,0–4,2 ppm;
- II. ( $I_{TAG}$ ) = Integração de hidrogênios metilênicos do gliceril em 4,2–4,4 ppm;
- III. ( $I_{\alpha CH_2}$ ) = Integração dos hidrogênios  $\alpha$ -acil metilênicos dos ésteres do óleo de algodão e dos etil ésteres em 2,2–2,4 ppm.

### 4.2.3. Estudo cinético das reações de transesterificação

Para comparar os índices de conversões para as reações catalisadas por ZnO e ZNAL em diferentes intervalos de tempo e temperatura, as reações foram repetidas utilizando as seguintes condições: 3% de catalisador, 50 g (0,6 mol) de óleo, relação álcool/óleo 12:1, e velocidade de rotação de 600 rpm. Para cada teste, o álcool foi previamente misturado ao catalisador e deixado em agitação por 10–12 horas. Mantidas essas condições, as catálises ocorreram em temperaturas de 130, 160, 180 e 200 °C com intervalos de tempos reacionais de 30, 60, 120 e 240 minutos.

A fim identificar uma possível 1<sup>a</sup> ou 2<sup>a</sup> ordem de reação das transesterificações catalisadas por ZNAL, a concentração inicial do óleo, que foi de 0,6 mol.L<sup>-1</sup> em cada teste, foi subtraída das porcentagens observadas nas conversões em cada intervalo de tempo estudado e, para cada valor encontrado, foi calculado  $\ln[\text{óleo}]$  e  $1/[\text{óleo}]$  e seus valores plotados versus os tempos reacionais.

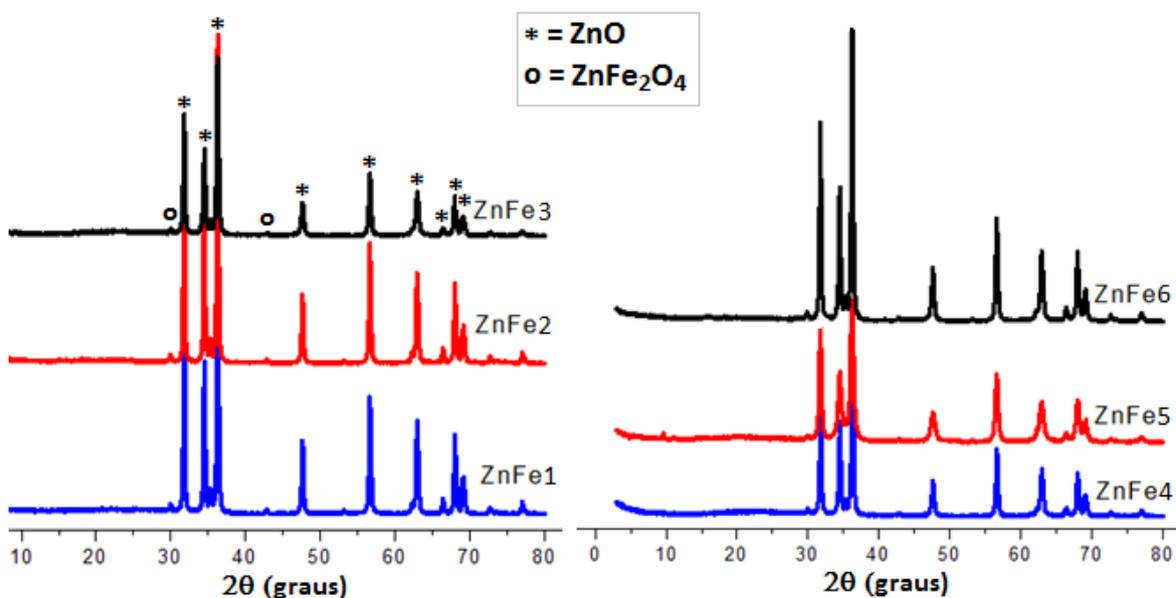
Espectros RMN <sup>13</sup>C dos produtos também foram registrados para identificar os produtos intermediários e, com isso, avaliar os possíveis pontos de ataque predominantes nas moléculas de triacilglicerídeos que se encontram próximas da superfície do catalisador pelas moléculas do álcool adsorvidas nesta superfície.

Capítulo 5.  
RESULTADOS  
E DISCUSSÃO

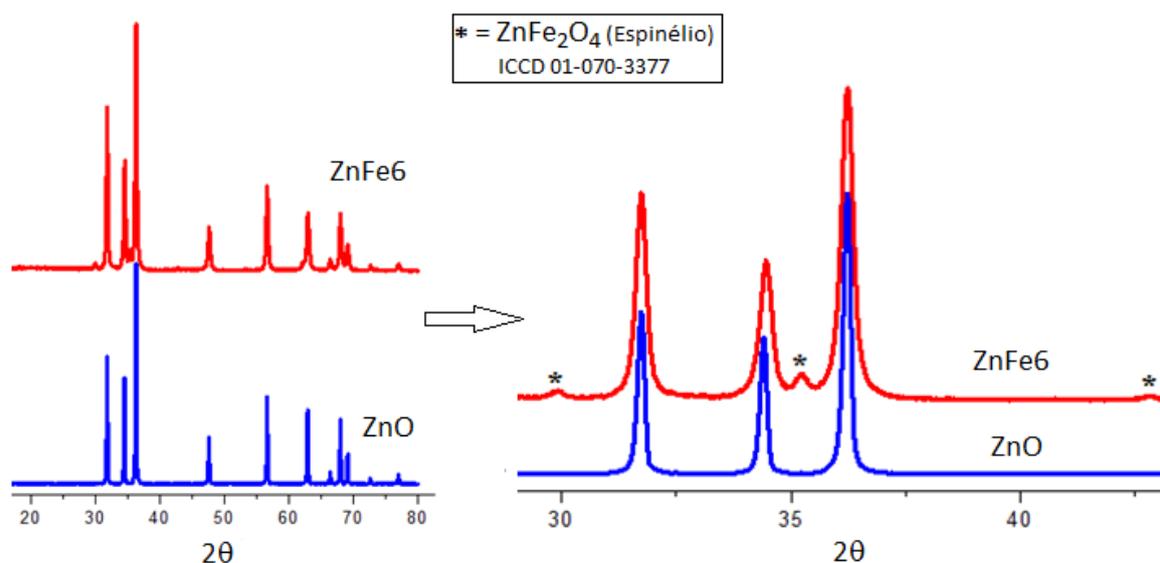
## 5.1. CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES MÁSSICOS

### 5.1.1. DRX para o óxido de zinco dopado com $Fe^{3+}$

A análise das difrações de raios-X para ZnO dopado 5% de  $Fe^{3+}$  indicaram a presença de fase secundária. Por este motivo, a síntese para obtenção do óxido de zinco dopado com  $Fe^{3+}$  foi repetida por 6 vezes com diferentes sequências e utilizando diferentes condições, conforme descrito no procedimento experimental. De acordo com as análises de DRX para as amostras ZnFe1, ZnFe2, ZnFe3, ZnFe4, ZnFe5 e ZnFe6 (Figuras 5.1 e 5.2), indicaram que a fase secundária, de acordo com a carta ICCD 01-070-3377, pode ser atribuída à presença do espinélio  $ZnFe_2O_4$ .



**Figura 5.1.** Difratogramas das amostras resultantes das sínteses para obtenção de ZnO dopado com 5% de  $Fe^{3+}$



**Figura 5.2.** Difractogramas das amostras com  $Fe^{3+}$  ampliados na região entre 32 e 40  $^{\circ}\theta$

A não efetividade do método Pechini para a dopagem do óxido de zinco com 5% de  $Fe^{3+}$ , pode ser devido à existência de mais de um estado de oxidação estável para o elemento ferro, que pode ser reduzido a  $Fe^{2+}$  pelo carbono existente na matéria orgânica presente no precursor durante o processo de queima para sua eliminação. Outro fator de grande influência seria a diferença de raios iônicos de Shannon-Prewitt entre as espécies  $Zn^{2+}$  e  $Fe^{3+}$ , cujo valor seria de ~15%, uma vez que o raio iônico para  $Zn^{2+}$  em organização tetraédrica corresponde a 0,74 Å, enquanto que  $Fe^{3+}$  (spin alto) na mesma organização, apresenta raio aproximado de 0,63 Å. De acordo com as Leis de Pauling para ligações químicas, essa diferença de 15% entre os raios iônicos de  $Zn^{2+}$  e  $Fe^{3+}$  seria a máxima permitida para a inserção do  $Fe^{3+}$  na rede cristalina wurtzita do ZnO, embora o ferro no estado de oxidação +3 possa organizar-se em estrutura tetraédrica.<sup>82</sup> Outra possibilidade para justificar esta segregação dos íons ferro, seria a maior preferência do  $Fe^{3+}$  por sítios octaédricos e talvez isso dificulte a dopagem no sítio tetraédrico da wurtzita. Já o  $Al^{3+}$ , além de ser menor, não tem orbitais *d* preenchidos.

Analisando o sistema sob o aspecto de ácidos e bases duros e moles e suas interações, tanto  $Al^{3+}$  quanto  $Fe^{3+}$  são classificados como ácidos duros de Lewis enquanto que  $Zn^{2+}$  encaixa-se numa linha de incerteza ou intermediária, porém o alumínio apresenta apenas um estado de oxidação estável, o que dificultaria a possibilidade da formação de

outras fases envolvendo este elemento em outro estado de oxidação, enquanto que para o ferro, por apresentar mais de um estado de oxidação estável, não há muita dificuldade energética para a formação de seus óxidos com diferentes cargas iônicas.<sup>82</sup>

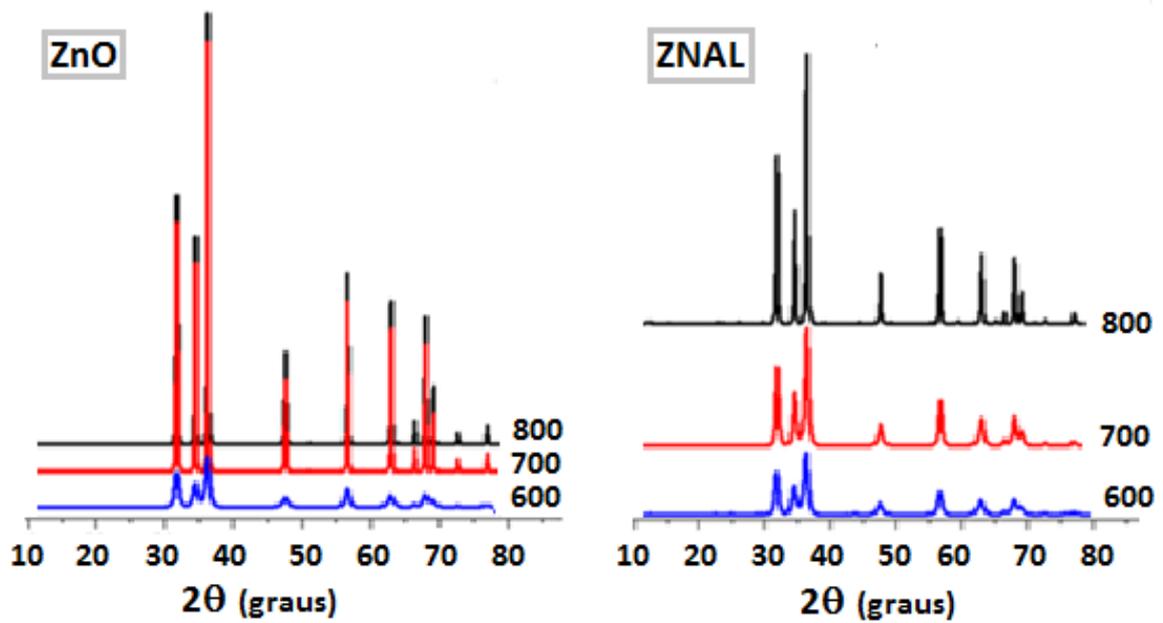
Por fim, tanto  $\text{Fe}^{3+}$  quanto  $\text{Al}^{3+}$  apresentando a mesma carga iônica, levariam o sistema a mesmo tipo de defeito, embora apresentem diferentes números de coordenação devido à presença dos orbitais *d* no ferro.<sup>82,88</sup>

Devido à presença dessa fase secundária observada nos difratogramas de DRX, outras técnicas de análises foram dispensadas, uma vez que o sistema Zn:Fe não deveria ser utilizado como catalisador nas reações de transesterificação, visto que o objetivo do trabalho era a utilização de um catalisador de óxido de zinco dopado e não uma mistura de óxidos. Além disso, qualquer resultado obtido seria duvidoso pela presença de mais de uma fase no catalisador e exigiria um novo direcionamento de estudo para avaliar se o resultado final do processo teria sido influenciado pela fase secundária presente ou apenas pelo dopante diferente.

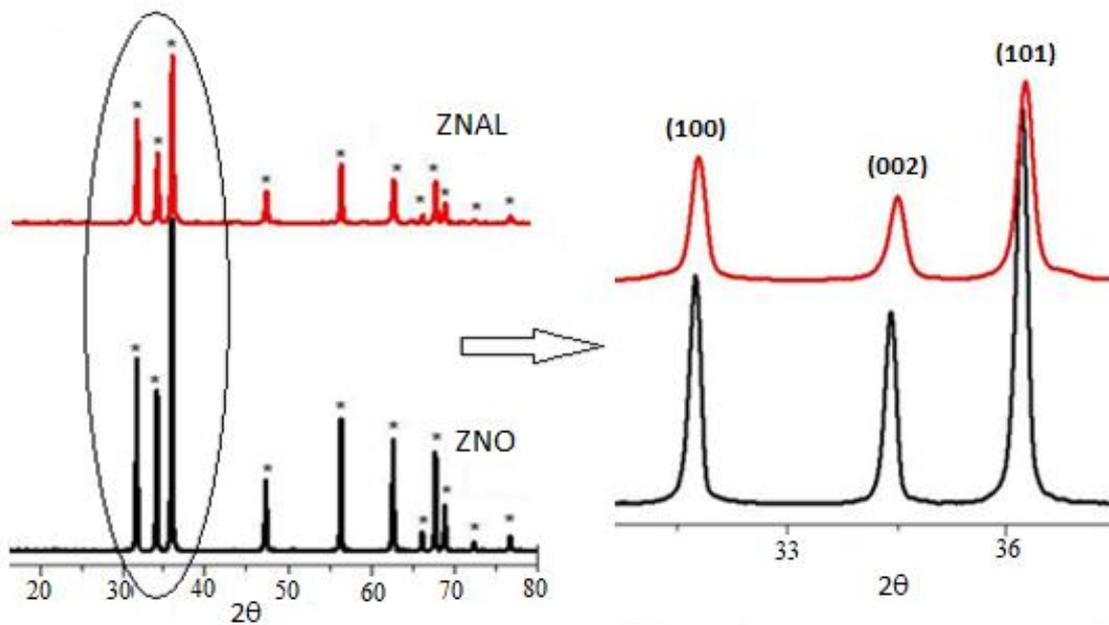
### 5.1.2. DRX para o óxido de zinco puro e óxido de zinco dopado com $\text{Al}^{3+}$

Os DRX (Figura 5.3a) indicam a formação de óxido de zinco tanto na forma pura (ZnO) quanto na dopada com 5% de  $\text{Al}^{3+}$  (ZNAL). Todos os picos de difração mostram-se bem definidos indicando a formação de fase cristalina com uma alta organização a longo alcance, o que demonstra a eficácia do método Pechini para estas sínteses. Os picos foram indexados à célula unitária hexagonal do tipo wurtzita, com grupo espacial  $P^6_{3mc}$  ( $C^4_{6v}$ ) de acordo com a ficha cristalográfica ICCD 89-1397 para o ZnO.

As posições dos picos de difração da fase de ZnO sofrem uma pequena alteração quando comparadas às amostras ZNAL, em que se observa um pequeno deslocamento para regiões de maiores valores de  $\theta$  para todos os picos indicando maior compactação da rede cristalina, provocada pelo caráter covalente mais forte da espécie  $\text{Al}^{3+}$  em relação a  $\text{Zn}^{2+}$ , como pode ser observado pelas ampliações das sobreposições desses picos da região compreendida entre 30–38° (Figura 5.3b). Observa-se, ainda, um alargamento dos picos, indicando uma maior desordem a longo alcance provocada pelas possíveis deformações causadas pela presença do  $\text{Al}^{3+}$  na rede cristalina.



(a)



(b)

**Figura 5.3.** (a) Difratogramas do ZnO puro e dopado com 5% de  $\text{Al}^{3+}$  (ZNAL) calcinado nas temperaturas de 600, 700 e 800 °C; (b) Difratogramas do ZnO e ZNAL calcinados a 800 °C e ampliados na região entre 30–38°. \* = Picos DRX para ZnO estrutura whurtzita (ICCD 89-1397)

Os valores dos parâmetros de rede da célula unitária hexagonal do tipo wurtzita ( $a$  e  $c$ ) e o volume desta célula unitária ( $V_{cu}$ ) foram calculados tanto o óxido de zinco puro quanto para o óxido de zinco dopado 5% de  $Al^{3+}$  e estão ilustrados na Tabela 5.1 em função da temperatura de queima dos puffs geradores das amostras. Estes valores são comparados com os valores reais teóricos obtidos através da ficha ICCD 89-1397, onde  $a = b = 3.2530 \text{ \AA}$ ,  $c = 5.2130 \text{ \AA}$  e  $V_{cu} = 47,77 \text{ \AA}^3$ .

Todos os valores calculados mostram que não houve variação no tamanho da célula unitária. As mudanças da temperatura de queima não provocaram mudanças significativas nos parâmetros de rede  $a$  e  $c$  que venha influenciar no volume da célula unitária.

**Tabela 5.1** Valores dos parâmetros de rede e do volume de célula em função da temperatura para os pós do óxido de zinco puro e dopado

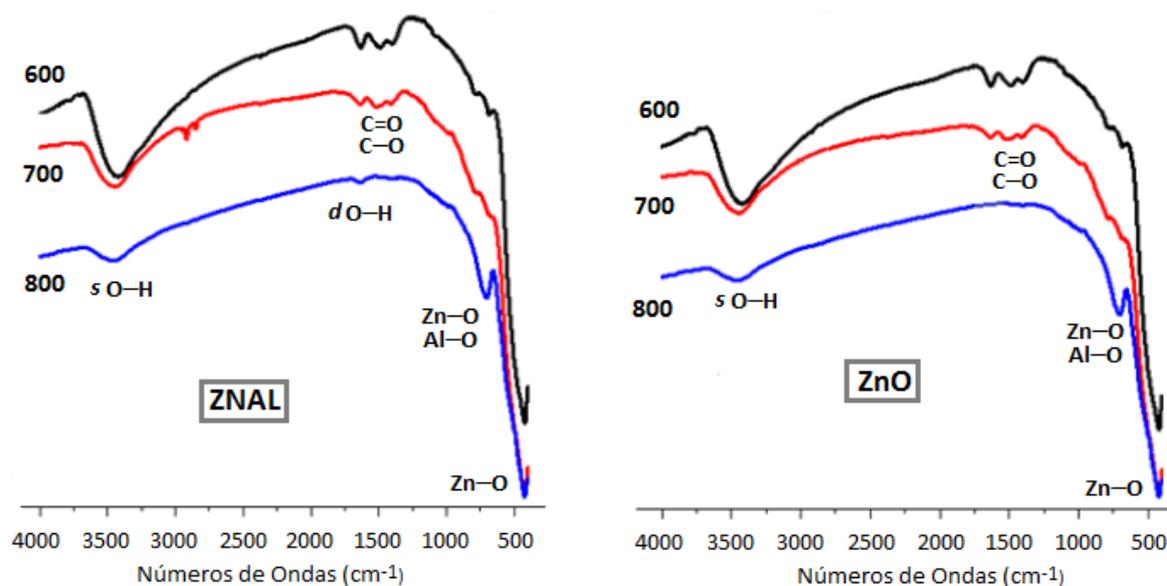
Óxidos	Parâmetros de Rede	Temperaturas de Calcinação(°C)		
		600	700	800
ZnO	a	3,25	3,25	3,25
	c	5,20	5,20	5,20
	$V_{cu} (\text{\AA}^3)$	47,50	47,70	47,82
ZNAL	a	3,25	3,25	3,25
	c	5,20	5,20	5,20
	$V_{cu} (\text{\AA}^3)$	47,50	47,65	47,81

### 5.1.3. Espectroscopia infravermelho (FTIR)

A análise do espectro infravermelho na região compreendida entre  $4000\text{--}400 \text{ cm}^{-1}$ , para as amostras do óxido de zinco puro e dopado com  $Al^{3+}$  (Figura 5.4), mostra a presença de bandas características de Zn–O ou Al–O em coordenação tetraédrica com certa organização a curto alcance. As bandas observadas na região próxima de  $3500 \text{ cm}^{-1}$  e

próximas de  $1635\text{ cm}^{-1}$  estão relacionadas, respectivamente, ao estiramento e flexão do grupo OH devido à presença de água adsorvida. A banda intensa que aparece entre  $400$  e  $500\text{ cm}^{-1}$  é característica do estiramento da ligação Zn–O.<sup>82</sup> As bandas que aparecem na região de  $750\text{--}880\text{ cm}^{-1}$  também envolvem estiramentos das ligações Zn–O ou de Al–O, uma vez que o alumínio e o zinco apresentam vibrações por estiramento na região entre  $750\text{--}850\text{ cm}^{-1}$  quando se encontram em coordenação tetraédrica.<sup>82,84</sup> Tais observações indicam que o alumínio está em coordenação tetraédrica na estrutura wurtzita do ZnO, com a completa entrada do íons  $\text{Al}^{3+}$  na rede cristalina. A banda fraca observada em aproximadamente  $670\text{ cm}^{-1}$ , característica do modo de estiramento da ligação Zn–O foi observada tanto no espectro infravermelho do ZnO puro quanto no ZnO dopado com  $\text{Al}^{3+}$ , tornando-se bem definido após calcinação a  $800\text{ }^\circ\text{C}$ .

Pequenas bandas observadas entre  $1270$  e  $1490\text{ cm}^{-1}$  são atribuídas, respectivamente, a estiramentos das ligações C–O e C=O do grupo carboxil de ésteres derivados do ácido cítrico utilizado, indicando que ainda havia a presença de matéria orgânica no óxido.<sup>83</sup> Essas bandas desaparecem quando as amostras são calcinadas a  $800\text{ }^\circ\text{C}$ . Tal fato indica que os complexos de éster ainda estavam presentes no material após a calcinação a  $600$  e  $700\text{ }^\circ\text{C}$ , mas foram eliminadas a  $800\text{ }^\circ\text{C}$ . Estes resultados sugerem a necessidade de um tratamento térmico a  $800\text{ }^\circ\text{C}$  tanto para a calcinação do ZnO quanto para ZNAL.

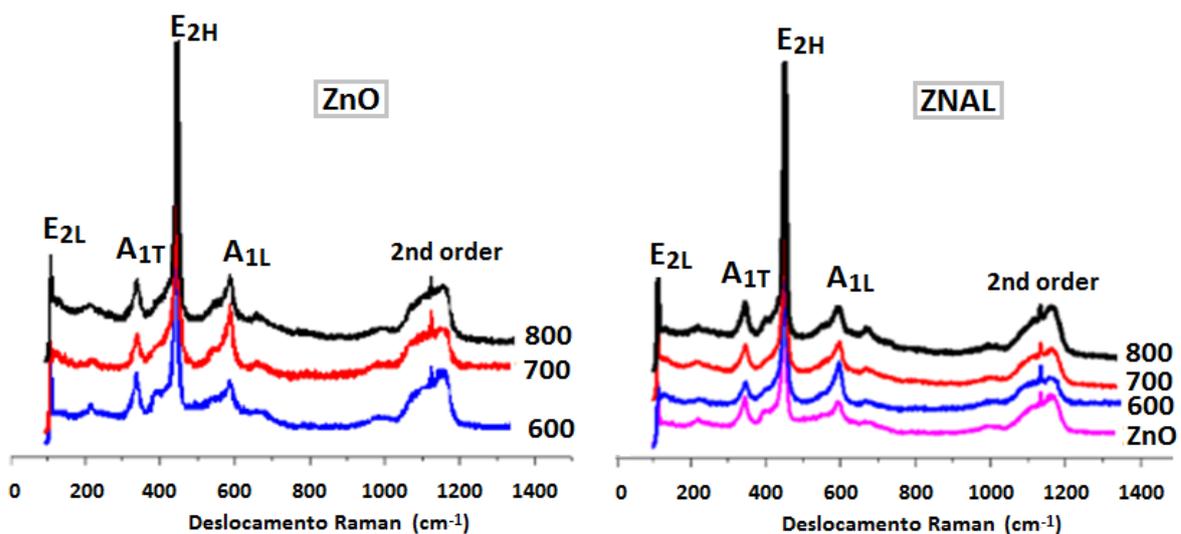


**Figura 5.4.** Espectros FT-IR do ZnO puro e dopado com 5% de  $\text{Al}^{3+}$  calcinados nas temperaturas de  $600$ ,  $700$  e  $800\text{ }^\circ\text{C}$

### 5.1.4. Espectroscopia Raman

Óxido de zinco na forma wurtzita pertence ao grupo espacial  $C_{6v}^4$  com duas unidades de fórmulas por célula unitária, onde todos seus átomos ocupam os sítios 2b de simetria  $C_3^v$ , com os seguintes modos ativos no Raman ( $A_1 + 2B_1 + E_1 + 2E_2$ ). Por outro lado,  $A_1$  e  $E_1$  são modos polares de fônons, que se dividem em ópticos transversais ( $A_{1T}$  e  $E_{1T}$ ) e ópticos longitudinais ( $A_{1L}$  e  $E_{1L}$ ) e  $E_2$  consiste em dois modos de fônons de frequência baixa e alta frequência ( $E_{2L}$  e  $E_{2H}$ ).<sup>84,85</sup>

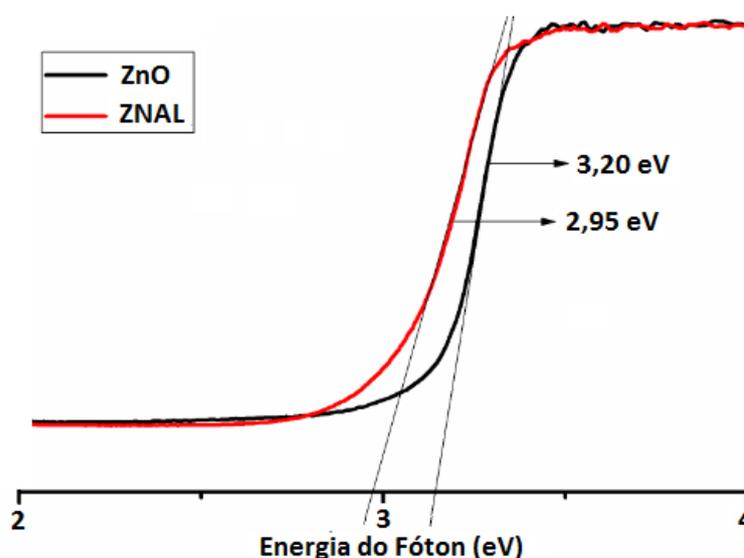
Os espectros de ZnO puro e dopado com 5% de  $Al^{3+}$  (ZNAL), obtidos na região de 100 a 1400  $cm^{-1}$ , são constituídos pelas bandas 101, 339, 388 e 437  $cm^{-1}$ , características da fase ZnO na estrutura wurtzita (Figura 5.5). A banda em 101  $cm^{-1}$  é conhecida como  $E_{2L}$ , já em 339  $cm^{-1}$  tem-se os modos Raman de segunda ordem, proveniente da zona limite de fônons  $3E_{2H} - E_{2L}$  enquanto a banda em 388  $cm^{-1}$  pode ser atribuída ao modo  $A_{1T}$ .<sup>84,85</sup> A banda principal e dominante que ocorre em 437  $cm^{-1}$ , denominada  $E_{2H}$ , confirmam que tanto ZnO puro quanto na forma dopada com 5% de  $Al^{3+}$  apresentaram estrutura wurtzita hexagonal de elevada ordem a curto alcance. A banda observada em torno de 574  $cm^{-1}$  corresponde ao fônnon  $A_1$  e a banda observada em 1100  $cm^{-1}$  corresponde ao fônnon  $A_{2L}$ .<sup>86</sup> Em 221  $cm^{-1}$  há uma banda bem pronunciada que pode ser atribuída à presença de vacâncias de oxigênio na estrutura.<sup>87</sup> A ausência de bandas adicionais após a dopagem com  $Al^{3+}$  indica a sua total inclusão na rede cristalina do ZnO.



**Figura 5.5.** Espectros Raman do ZnO puro e dopado com 5% de  $Al^{3+}$  calcinados nas temperaturas de 600, 700 e 800 °C

### 5.1.5. Espectroscopia UV-Vis

A dopagem do ZnO com alumínio implica na necessidade de compensação de carga. Essa compensação é conseguida através da introdução de elétrons na banda de condução do ZnO, provocando um aumento na concentração de elétrons livres e, por consequência, uma diminuição na resistência do ZnO. Esse aumento na concentração de elétrons livres conduz a um aumento na condutividade do óxido, podendo implicar numa redução no valor do band gap do ZnO.<sup>44,45</sup> As análises de UV-vis para ZnO puro e dopado com 5% de Al<sup>3+</sup> (ZNAL), calcinados a 800 °C e obtidos a partir dos espectros de reflectância (Figura 5.6), indicaram que a dopagem com Al, embora não tenha provocado alterações estruturais conforme foi observado nos espectros Raman, provocou um decaimento no valor do band gap do óxido.



**Figura 5.6.** Espectros UV-Vis para ZnO e ZNAL calcinados na temperatura de 800 °C

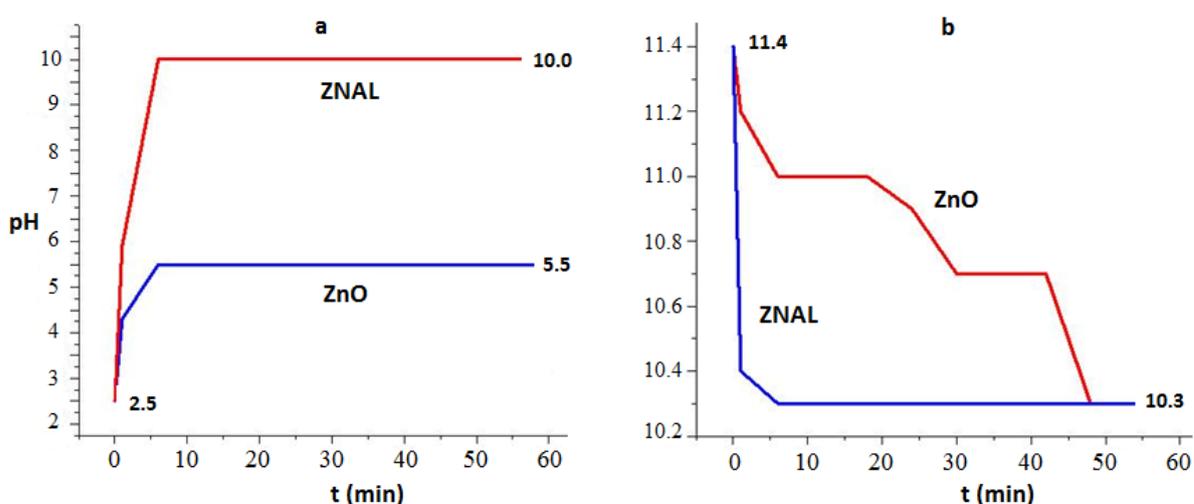
Resultados semelhantes foram observados nos trabalhos de Bel-Hadj-Tahar<sup>89</sup> e nos trabalhos de Mote,<sup>90</sup> nos quais os autores compararam valores de *band gap* para ZnO dopado com diferentes concentrações de índio e ítrio, respectivamente. No trabalho de Bel-Hadj-Tahar et al. foi observado que a dopagem do ZnO com 1% de In<sup>3+</sup> provocou uma diminuição no valor do *band gap* e um aumento na condutividade do sistema ZnO–In. No trabalho de Mote et al, também foi observado que o valor de *band gap* do ZnO diminuiu, gradativamente, com o aumento da concentração de ítrio no sistema.

### 5.1.6. Análise qualitativa e quantitativa por fluorescência de raios-X

Os resultados das análises por FRX para os óxidos de zinco puro e dopado foram satisfatórios, uma vez para o óxido de zinco puro foi observada a presença de 99,3 % de Zn e para o óxido de zinco dopado, os resultados indicaram uma relação esperada para a estequiometria utilizada nas sínteses, ou seja, a relação percentual encontrada Zn/Al = 94,6:4,9 bastante próxima de 95:5. Desse modo pode-se afirmar que o método Pechini mostrou-se bastante eficiente para a dopagem do óxido de zinco uma vez que o sistema  $Zn_{0,95}Al_{0,05}O$  (ZNAL) foi obtido. Os resultados das análises de FRX encontram-se nos anexos.

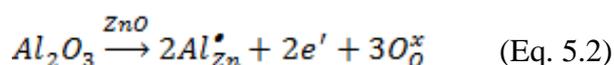
### 5.1.7. Avaliação do caráter ácido/básico para ZnO e ZNAL

Testes de avaliação de acidez foram feitos conforme metodologia proposta por Corro.<sup>51</sup> Os resultados indicaram que a adição de 5% de  $Al^{3+}$  potencializou tanto a capacidade quanto a velocidade de adsorção de espécies  $H_3O^+$  em relação às espécies  $OH^-$  na rede cristalina do ZnO. Tal fato pode ser atribuído a um aumento considerável do caráter básico deste sistema, conforme os gráficos observados na Figura 5.7.



**Figura 5.7.** Variação do pH para ZnO e ZNAL em meios ácido (a) e básico (b)

A influência da dopagem com  $Al^{3+}$  no ZnO sobre o caráter básico do óxido pode ser analisada considerando a notação Kröger-Vink<sup>91</sup>, equação 5.2. Como  $Al^{3+}$  tem um estado de oxidação mais alto do que o  $Zn^{2+}$ , esta substituição ( $Al^{3+}$  por  $Zn^{2+}$ , de acordo com a notação) conduz a uma carga positiva excedente, tal como indicado pelo ponto acima do símbolo Al. O equilíbrio de carga é mantido pela doação de um elétron para a banda de condução, formando um material doador do tipo *n*. Esse comportamento reforça o caráter básico de Lewis no material.



Os resultados dos testes de variação de pH indicam que ZnO apresentou um caráter básico menor do que ZNAL. Desse modo, em uma catálise heterogênea em que essas espécies atuem como catalisadores, ZnO deverá atuar como um catalisador anfótero, porém com maior direcionamento para um mecanismo básico, enquanto que ZNAL, por seu forte caráter básico direcionaria quase que totalmente para um mecanismo básico.

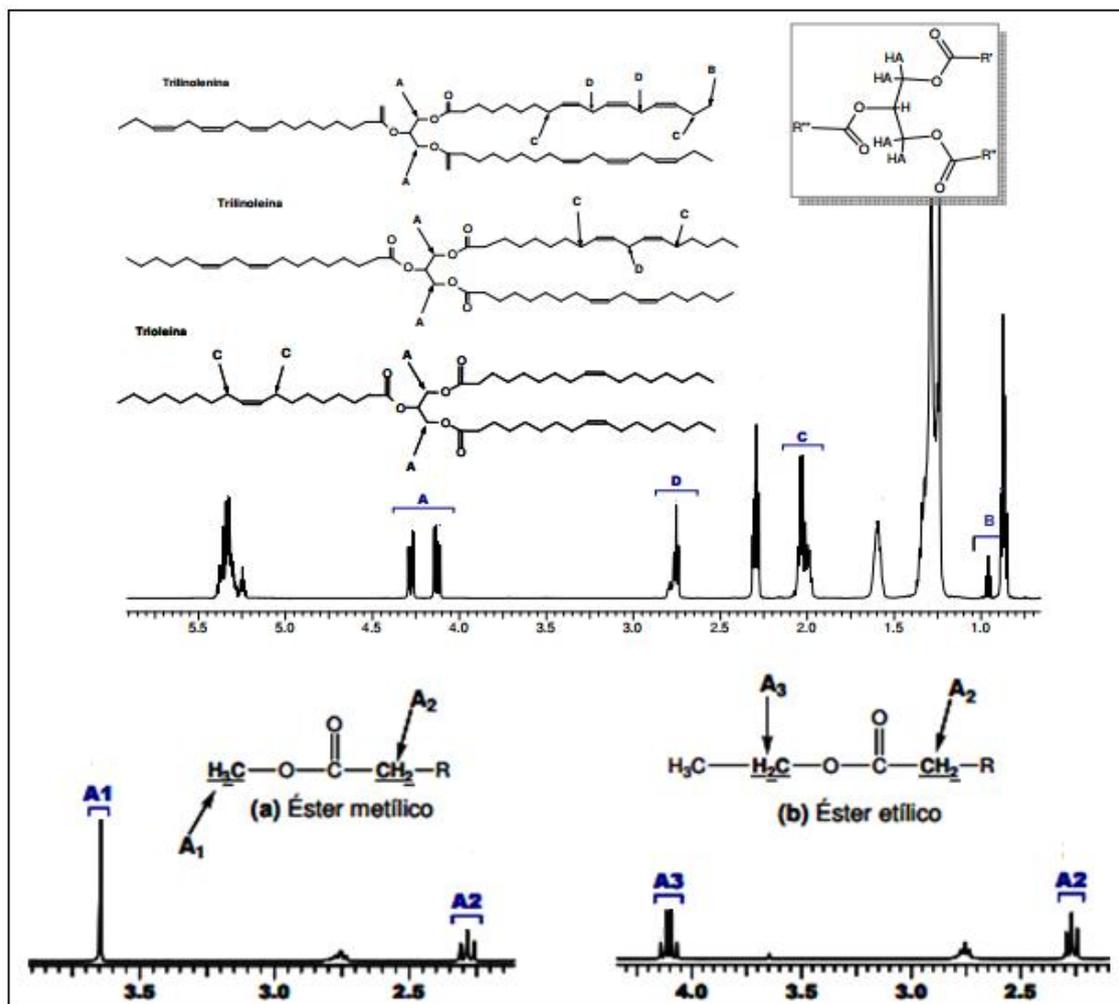
## 5.2. TESTES CATALÍTICOS COM ZnO E ZNAL

### 5.2.2. Avaliação das transesterificações através de RMN <sup>1</sup>H

Antes de iniciar a discussão referente ao estudo por RMN <sup>1</sup>H, convém informar que o óleo de algodão apresentou índice zero de acidez, bem como a análise por GC-MS para o referido óleo previamente transesterificado com álcool etílico (1% de KOH), indicou a presença de 27,69% de palmitato etiléster, 55,58% de linolato etiléster e 16,71% de oleato etiléster. Cabe informar que este óleo apresenta, como composição básica, de 17 a 31% de ácido palmítico (C16:0), 33 a 59% de ácido linoleico (C18:2), 13 a 44% de ácido oleico (C18:1), 0,5 a 2% de ácido mirístico (C13:0) e palmitoleico (C16:1), 1 a 4% de ácido esterárico (C18:0) e 0,1 a 2,1% de ácido linolênico (C18:3).<sup>92</sup>

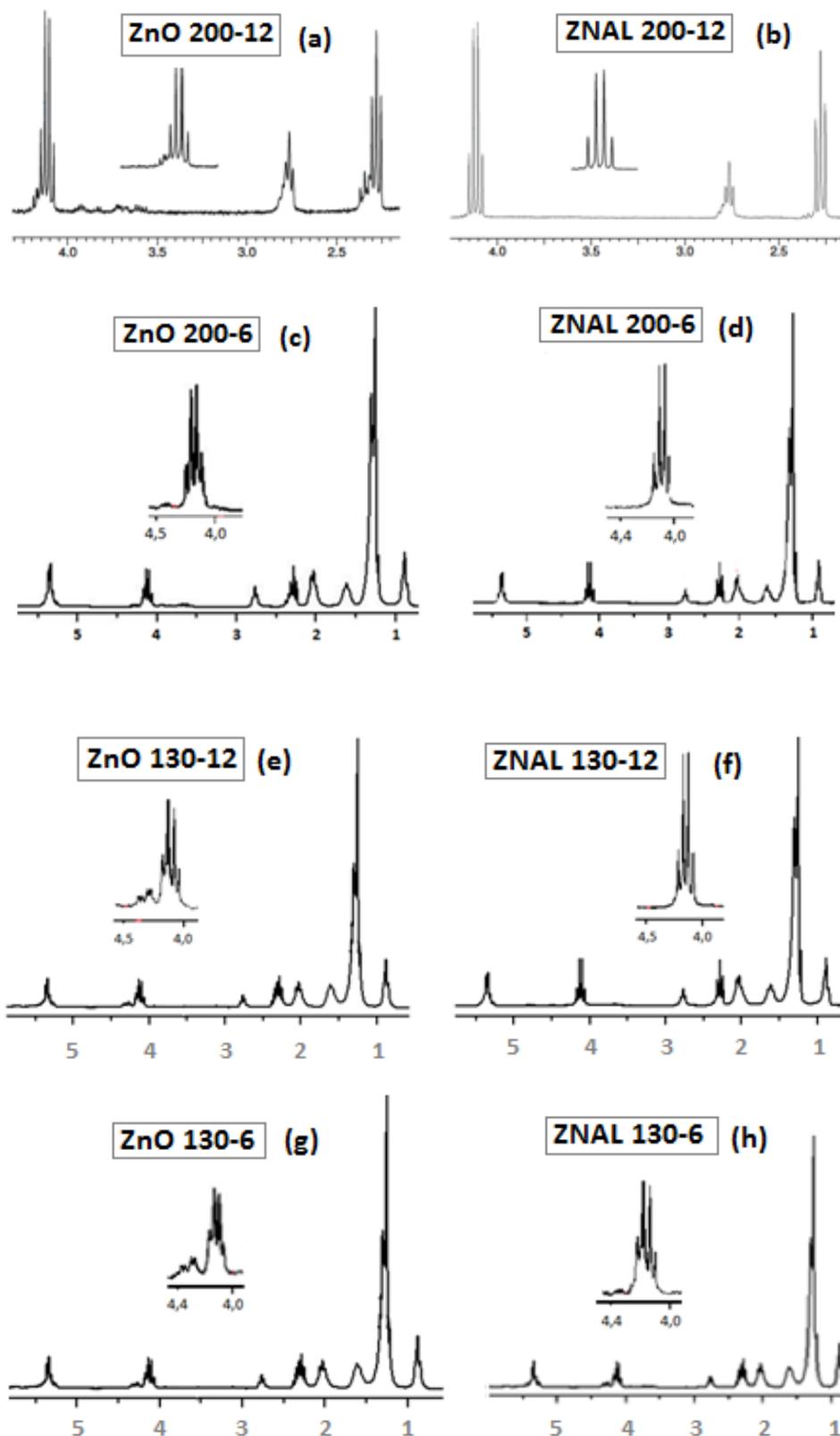
O espectro RMN <sup>1</sup>H do óleo de algodão apresenta um duplo duplete (dd) com integração para 4H que aparece entre 4,2–4,4 ppm atribuído ao grupo  $\alpha-CH_2$  de triacilglicerídeos. Esta duplo dublete é convertido em um quarteto (q) com integração para 2H, que aparece entre 4,0–4,2 ppm, referindo-se ao grupo  $-CH_2CH_3$  do etil éster resultante

da transesterificação etanólica. Em transesterificações metanólicas, o duplo duplo dublete é convertido num singlete com integração para 3H e deslocamento de 3,8 ppm referente ao grupo  $-CH_3$  do metil éster conforme a Figura 5.8.<sup>102</sup>

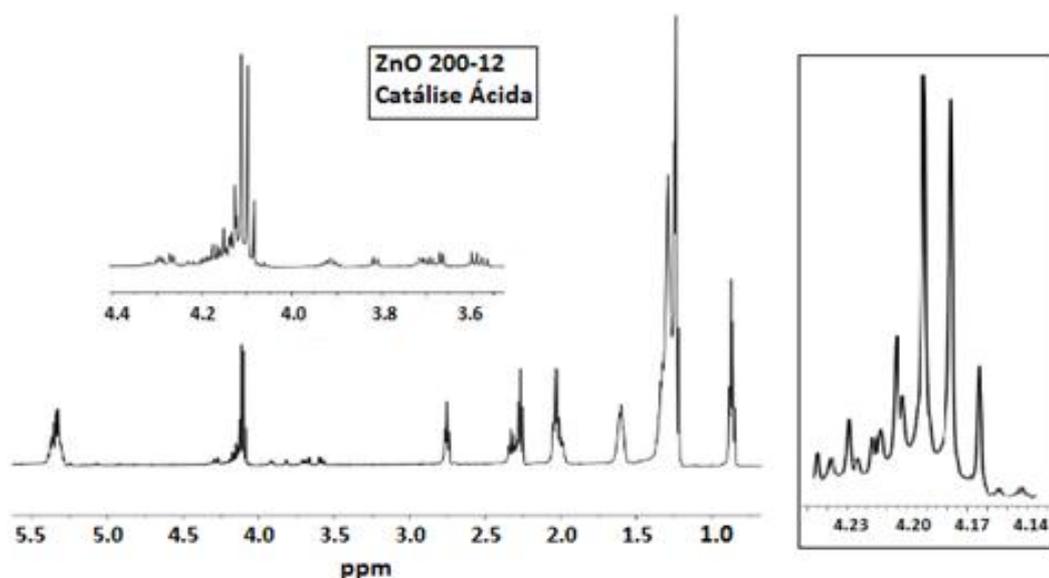


**Figura 5.8.** Espectros RMN  $^1H$  com os respectivos deslocamentos em ppm para o óleo de algodão e para os biodieseis derivados de transesterificação homogênea catalisada por KOH através de rotas metanólica e etanólica<sup>102</sup>

Na Figura 5.9 estão apresentados os espectros RMN  $^1H$  para as transesterificações etanólicas do óleo de algodão catalisadas por ZnO e ZNAL nas temperaturas e relações álcool/óleo propostas pelo planejamento fatorial e na Figura 5.10 encontra-se o RMN  $^1H$  para a transesterificação forçando-se um mecanismo ácido através da adição do catalisador ao óleo para posterior adição do álcool, utilizando-se 3% do ZnO puro com  $T = 200\text{ }^\circ\text{C}$  e relação álcool/óleo = 12:1.



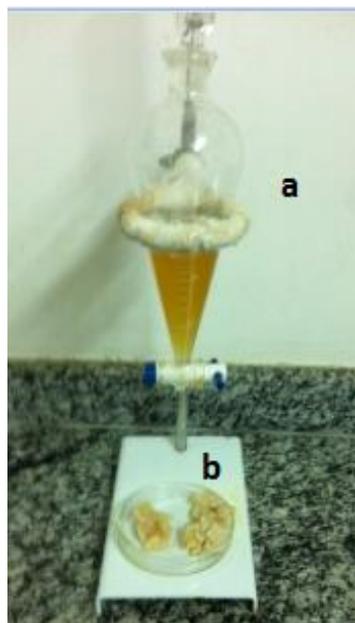
**Figura 5.9.** RMN  $^1\text{H}$  das etanólises do óleo de algodão catalisadas por ZnO e ZNAL nas condições:  $T = 200\text{ }^\circ\text{C}$  e  $R_{\text{álcool/óleo}} = 12:1$  (a e b);  $T = 200\text{ }^\circ\text{C}$  e  $R_{\text{álcool/óleo}} = 6:1$  (c e d);  $T = 130\text{ }^\circ\text{C}$  e  $R_{\text{álcool/óleo}} = 12:1$  (e e f);  $T = 130\text{ }^\circ\text{C}$  e  $R_{\text{álcool/óleo}} = 6:1$  (g e h). Todos os deslocamentos em ppm



**Figura 5.10.**  $\text{RMN } ^1\text{H}$  da transesterificação etanólica do óleo de algodão catalisada por ZnO puro(3%) através de mecanismo ácido com  $T = 200^\circ\text{C}$  e  $R_{\text{álcool/óleo}} = 12:1$

A análise e observação dos espectros  $\text{RMN } ^1\text{H}$  para as catálises direcionadas para um mecanismo básico mostram claramente que o quarteto com  $\delta$  4,2–4,4 ppm, referente ao grupo  $-\text{CH}_2-$  do éster etílico, mostrou-se bem mais definido para as reações catalisadas por ZNAL tanto para  $T = 130^\circ\text{C}$  quanto para  $T = 200^\circ\text{C}$ . Observa-se também que para uma mesma temperatura, a relação álcool/óleo = 12:1 favorece a conversão de TAG em ésteres etílicos quando comparada à relação 6:1.

Para as catálises efetuadas com o intuito de direcionar a transesterificação através de um mecanismo ácido, porém utilizando as melhores condições de síntese ( $T = 200^\circ\text{C}$  e álcool/óleo = 12:1), observou-se uma queda de aproximadamente 23% no índice de conversão dos biodieseis quando ZnO foi utilizado como catalisador e queda de 100% no índice de conversão quando a transesterificação foi catalisada por ZNAL, em que foi observada a formação de uma pasta gordurosa totalmente separada da fase do álcool (Figura 5.11). Esses resultados convergem para o forte caráter básico observado para ZNAL nos testes de variação de pH.



**Figura 5.11.** Aparência dos produtos das transesterificações etanólicas do óleo de algodão, por mecanismo ácido, catalisadas por ZnO (a) e por ZNAL (b)

É importante frisar que os ésteres e/ou produtos intermediários resultantes das transesterificações, devido ao menor tamanho das cadeias, dificultam as interações intermoleculares, que antes eram mais intensas entre as moléculas de TAG provocando uma queda no valor de viscosidade, a qual tende a ser cada vez menor quanto maior for o teor do éster derivado do álcool de cadeia curta em relação ao teor de DAG e/ou MAG presentes no final do tempo reacional. Os resultados dos índices de conversão das transesterificações utilizando os catalisadores ZnO e ZNAL foram determinados através da espectroscopia RMN  $^1\text{H}$  e mostraram-se em concordância com os valores observados para as viscosidades cinemáticas dos produtos de seus testes catalíticos.

Todos os resultados observados tanto para os índices de conversão quanto para as viscosidades cinemáticas observadas para os produtos das transesterificações encontram-se listados na Tabela 5.2

**Tabela 5.2.** Índices de conversão por RMN  $^1H$  e viscosidades cinemáticas para os biodieseis derivados do óleo de algodão. CA = Catálise ácida e CB = Catálise Básica

Catalisador	Temperatura (°C)	Relação Etanol/Óleo	$^1H$ RMN Conversão (%)	Viscosidade Cinemática a 40 °C (CSt)
ZnO (CB)	130	6	48,7	16,6
	130	12	55,6	14,5
	200	6	82,1	8,7
	200	12	85,1	8,2
<b>ZnO (CA)</b>	<b>200</b>	<b>12</b>	<b>65,8</b>	<b>13,7</b>
ZNAL (CB)	130	6	73,8	11,2
	130	12	81,9	9,2
	200	6	84,4	7,8
	200	12	95,6	5,5
<b>ZNAL (CA)</b>	<b>200</b>	<b>12</b>	<b>0,0</b>	--

\* A viscosidade medida para o óleo de algodão comercial a 40 °C foi de 38,4 CSt.

### 5.2.3. Avaliação do mecanismo das transesterificações por RMN $^{13}C$

Para a identificação de transesterificações parciais, a análise do espectro RMN  $^{13}C$  é essencial, uma vez que, através dessa técnica de análise, é possível identificar a presença de TAG, DAG ou MAG, que ainda podem estar presentes no produto final em caso de reações parciais, bem como identificar o alquiléster, que é o produto de interesse.

Por outro lado, sabendo que a transesterificação do óleo ocorre através de reações consecutivas formando DAG e MAG até que se obtenha apenas o alquiléster, a depender da presença do grupo  $-CH_2$  de DAG-1,2 ou do grupo  $-CH$  de DAG-1,3, que estejam presentes nos tempos iniciais do processo, é possível identificar os pontos de ataque do etóxido ao TAG, uma vez que cada uma dessas espécies apresentam deslocamento característico no espectro RMN  $^{13}C$ , conforme é mostrado na Tabela 5.3.

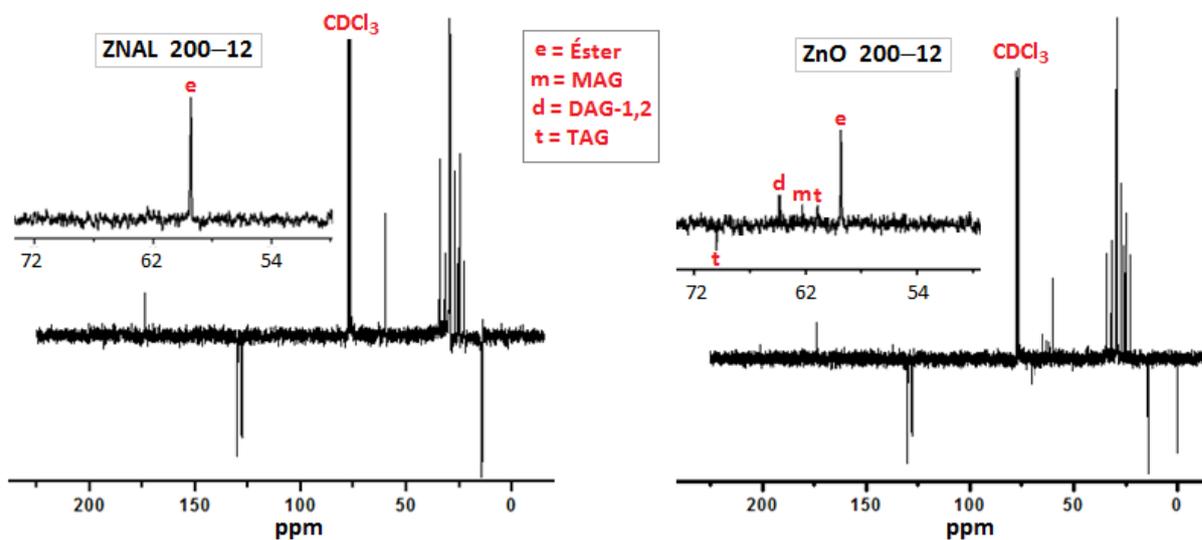
**Tabela 5.3.** Sinais RMN  $^{13}\text{C}$  para os produtos de transesterificação<sup>93-97</sup>

$\delta$ (ppm)	Espécies Relacionadas
62.40	$-\text{CH}_2$ de Diacilglicerídeos-1,2; $-\text{CH}_2$ de Triacilglicerídeos
63.34	$-\text{CH}_2$ de Monoacilglicerídeos
64.99	$-\text{CH}_2$ de Diacilglicerídeos-1,2
68.14	$-\text{CH}$ de Diacilglicerídeos-1,3
69.02	$-\text{CH}$ de Triacilglicerídeos
70.37	$-\text{CH}$ de Monoacilglicerídeos
60.15	( $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ ) do Éster etílico

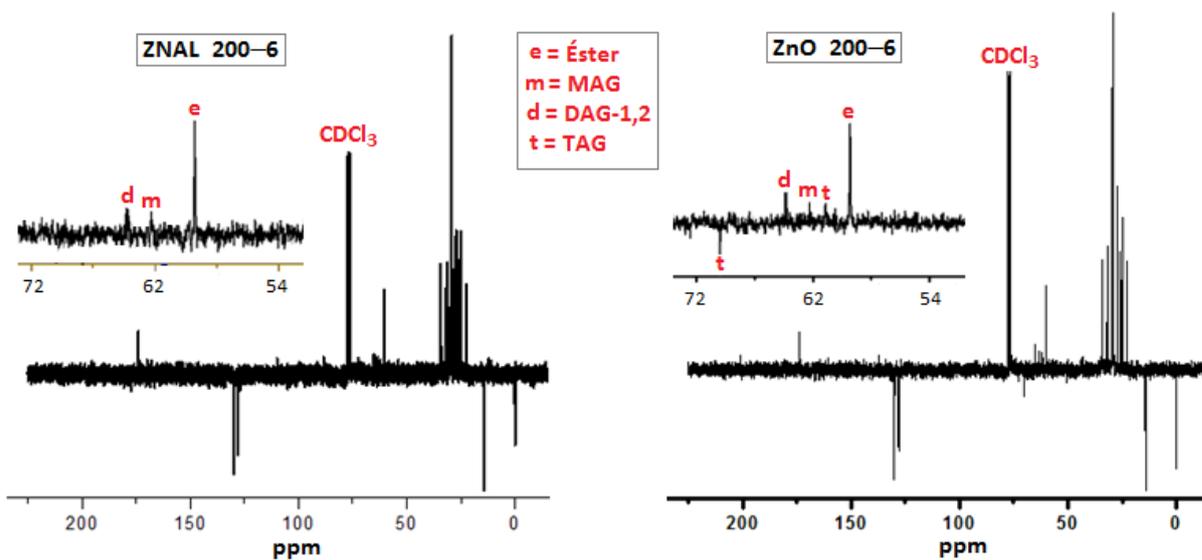
Os espectros RMN  $^{13}\text{C}$  para os biodieseis resultantes das etanolises do óleo de algodão catalisadas pelo ZnO, indicaram a presença do éster etílico em 60 ppm bem como sinais atribuídos ao TAG,  $-\text{CH}_2$  de DAG-1,2 e  $-\text{CH}_2$  de MAG, independentemente da temperatura ou da relação álcool/óleo utilizadas no processo.

Para as reações catalisadas por ZNAL, o sinal atribuído ao éster etílico observado em todas as amostras em 60 ppm, também foi observado que: para  $T = 200\text{ }^\circ\text{C}$  e relação etanol/óleo = 12:1, observou-se apenas este sinal. Entretanto, nessa mesma temperatura, porém com relação álcool/óleo = 6:1, foram observados sinais atribuídos ao TAG (62 e 69 ppm),  $-\text{CH}_2$  de DAG-1,2 (65 ppm) e  $-\text{CH}_2$  de MAG (63 ppm). Para  $T = 130\text{ }^\circ\text{C}$  e relação etanol/óleo = 12:1 foram observados sinais atribuídos ao  $-\text{CH}_2$  de DAG-1,2 (65 ppm) e ao  $-\text{CH}_2$  de MAG (63 ppm). Nessa mesma temperatura, porém utilizando relação etanol/óleo = 6:1, foram observados sinais atribuídos ao TAG (62 e 69 ppm) e  $-\text{CH}_2$  de DAG-1,2 (65 ppm). Nos espectros RMN  $^{13}\text{C}$  para as catálises com ZNAL a  $200\text{ }^\circ\text{C}$  e relação álcool/óleo 12:1 durante 30 e 60 minutos (Figura 5.13b), foram observados sinais atribuídos ao éster etílico (60 ppm),  $-\text{CH}_2$  de DAG-1,2 (65 ppm),  $-\text{CH}_2$  de MAG (63 ppm) e TAG (69 ppm) nos primeiros 30 minutos. Aos 60 minutos, o sinal de TAG enfraquece e surge o sinal

atribuído ao grupo  $-CH$  de MAG em 70 ppm. Nas Figuras 5.12 e 5.13 encontram-se todos os espectros RMN  $^{13}C$  obtidos para as etanólises catalisadas por ZNAL e ZnO nas diferentes condições de temperatura e relação álcool óleo.

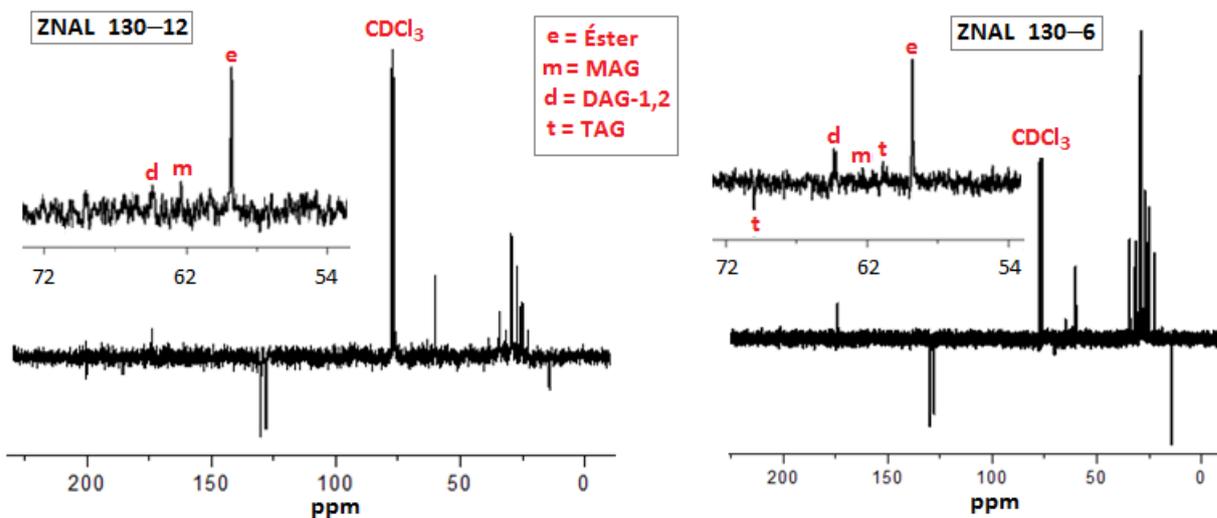


(a)

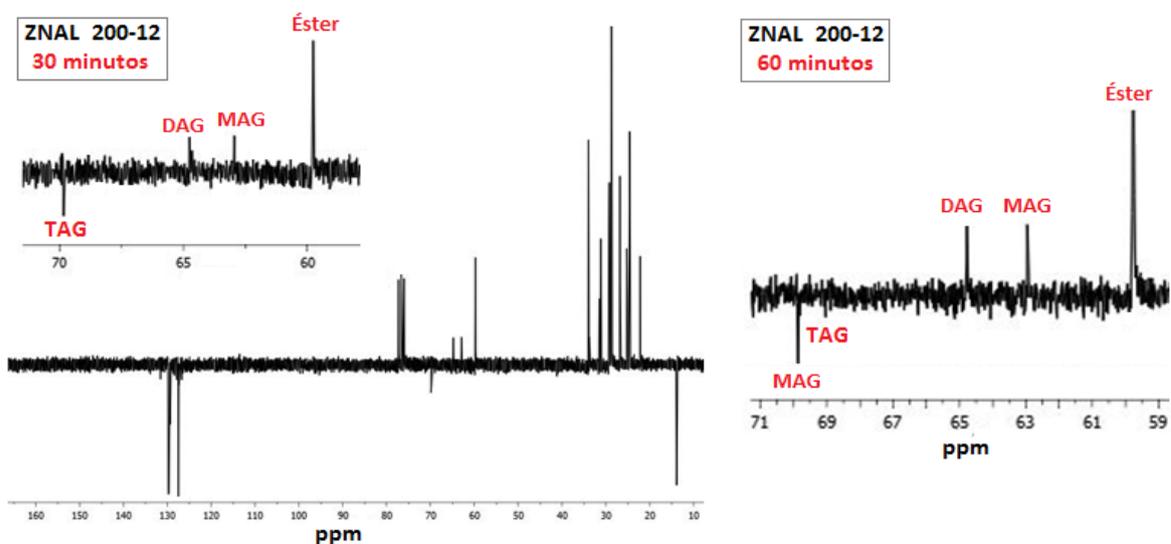


(b)

**Figura 5.12.** RMN  $^{13}C$  após a etanólise do óleo de algodão utilizando os catalisadores (a) ZNAL e ZnO a 200 °C, relação álcool/óleo = 12:1; (b) ZNAL e ZnO a 200 °C e relação álcool/óleo = 6:1



(a)

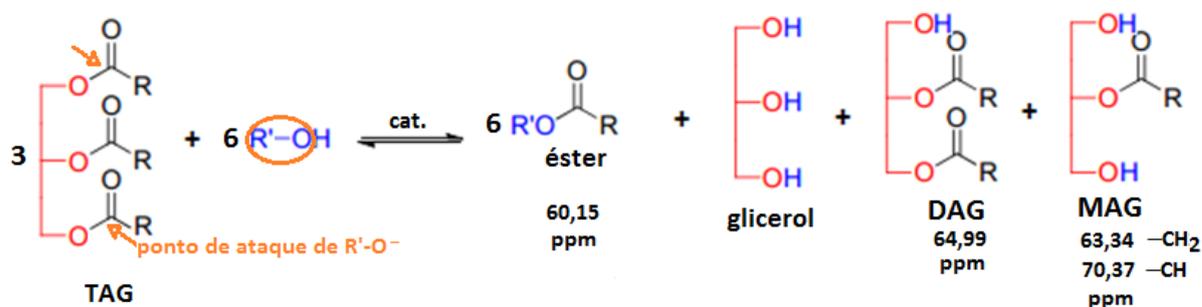


(b)

**Figura 5.13.** RMN  $^{13}\text{C}$  após a etanolise do oleo de algodão utilizando o catalisador ZNAL a 130 °C e relações álcool/óleo = 12:1 e 6:1 (a) e ZNAL a 200 °C e relação álcool/óleo = 12:1 nos tempos de 30 e 60 minutos (b)

Através das análises dos espectros RMN  $^{13}\text{C}$  foi possível avaliar o mecanismo das transesterificações etanólicas do óleo de algodão catalisadas por ZNAL a 200 °C a partir da identificação dos intermediários DAG e/ou MAG presentes no sistema durante os tempos iniciais de 30 e 60 minutos.

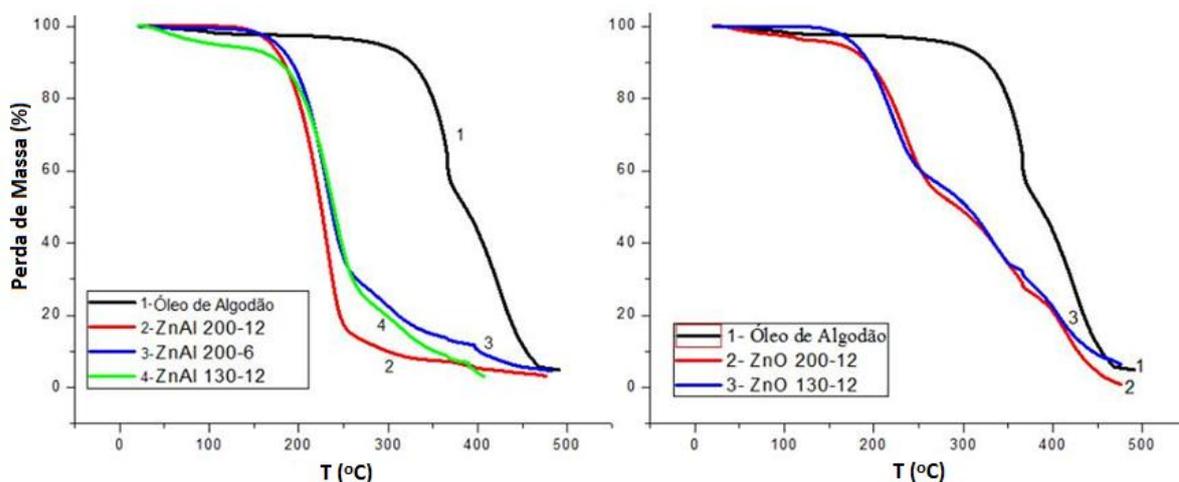
Aos 30 minutos, foram observados sinais atribuídos ao TAG (69 ppm),  $-CH_2$  de DAG-1,2 (65 ppm) e ao grupo  $-CH_2$  de MAG (63 ppm). Aos 60 minutos, observa-se que o sinal de TAG enfraquece e surge o sinal atribuído ao grupo  $-CH$  de MAG (70 ppm). Estes resultados nos permite admitir uma maior probabilidade de que o primeiro ataque do grupo alcóxido ao TAG ocorreu preferencialmentenos carbonos das carbonilas ligadas a grupos  $-OCH_2$  e não ao carbono da carbonila ligada ao grupo  $-OCH$  do TAG (Figura 5.14). Além disso, não se observa o sinal atribuído ao grupo  $-CH$  de DAG-1,3, que deveria aparecer em 68 ppm. Estes ataques ao TAG em pontos preferenciais, provavelmente ocorreram devido ao impedimento estérico.



**Figura 5.14.** Pontos de ataque do grupo etóxido ao triacilglicerídeo na transesterificação do óleo de algodão catalisado por ZNAL a 200 °C e relação álcool/óleo = 12:1

#### 5.2.4. Análise termogravimétrica dos biodieseis

A análise do óleo de algodão indica que a perda de massa dos TAG inicia em aproximadamente 304 °C, sendo mais pronunciada a partir de 320 °C. Por sua vez, a perda de massa dos etilésteres ocorre entre 128 e 250 °C, conforme observado na análise termogravimétrica do biodiesel obtido com o ZNAL, a 200 °C com relação etanol/óleo de 12:1, que, conforme resultados de RMN  $^{13}C$  apresentou pouca ou nenhuma quantidade de DAG ou MAG. Observa-se, portanto, que o produto de reação catalisado por ZNAL, a 200 °C e relação álcool/óleo = 12:1, concluiu sua perda de massa antes da temperatura inicial de decomposição do óleo de algodão. Com base nesses dados, acredita-se que a perda de massa entre 250 e 300 °C seja devido à volatilização ou decomposição do MAG e DAG, com sinais sobrepostos. Na Figura 5.15 encontram-se as curvas termogravimétricas obtidas para as trasesterificações etanólicas.



**Figura 5.15.** Curvas termogravimétricas para os biodieséis obtidos nas transesterificações catalisadas por ZNAL e ZnO em ar sintético

Com o catalisador ZNAL a 130 °C e na relação álcool/óleo 12:1 bem como na a 200 °C e relação álcool/óleo 6:1, observou-se um segundo patamar, que iniciou antes da decomposição do óleo e terminou praticamente na mesma temperatura de conclusão da primeira etapa de queima para o óleo de algodão. De acordo com as análises por RMN <sup>13</sup>C, foram observados sinais atribuídos ao DAG-1,2 e ao grupo -CH<sub>2</sub> de MAG nestas amostras. Então, esta segunda etapa de perda provavelmente correspondeu às volatilizações ou decomposições térmicas de DAG-1,2 e MAG.

No estudo da decomposição térmica para os ésteres resultantes da etanólise e metanólise do óleo de algodão catalisadas por KOH, Gondim<sup>92</sup> observou o mesmo intervalo de temperatura para a etapa única de perda de massa na amostra do biodiesel obtido a partir da etanólise do óleo de algodão. Nessa análise, a autora também utilizou atmosfera de ar sintético com rampa de aquecimento de 20 °C.min<sup>-1</sup>. Desse modo, comparando os resultados deste trabalho com os resultados observados para o biodiesel de algodão obtido por Gondim,<sup>92</sup> atribuímos à primeira etapa de perda de massa para todas as amostras catalisadas tanto por ZNAL quanto por ZnO, apenas à decomposição térmica de ésteres etílicos.

Para uma melhor análise dos resultados, os valores observados para as perdas de massa e suas respectivas temperaturas estão listados na Tabela 5.4.

**Tabela 5.4.** *Valores de perdas de massa observados no estudo termogravimétrico.*

<b>Amostra</b>	<b>Etapa</b>	<b>Intervalo de Temperatura (°C)</b>	<b>Perda de Massa (%)</b>
Óleo de algodão	1	304 – 436	61,3
	2	436 – 494	36,8
ZNAL 200–12	1	128 – 249	93,4
ZNAL 200–6	1	128 – 249	78,9
	2	249 – 338	15,8
	3	338 – 436	5,3
ZNAL 130–12	1	128 – 249	78,5
	2	249 – 338	22,5
ZnO 200–12	1	128 – 249	44,5
	2	249 – 338	31,6
	3	338 – 436	24,6
ZnO 130–12	1	128 – 249	43,6
	2	249 – 338	31,3
	3	338 – 436	24,8

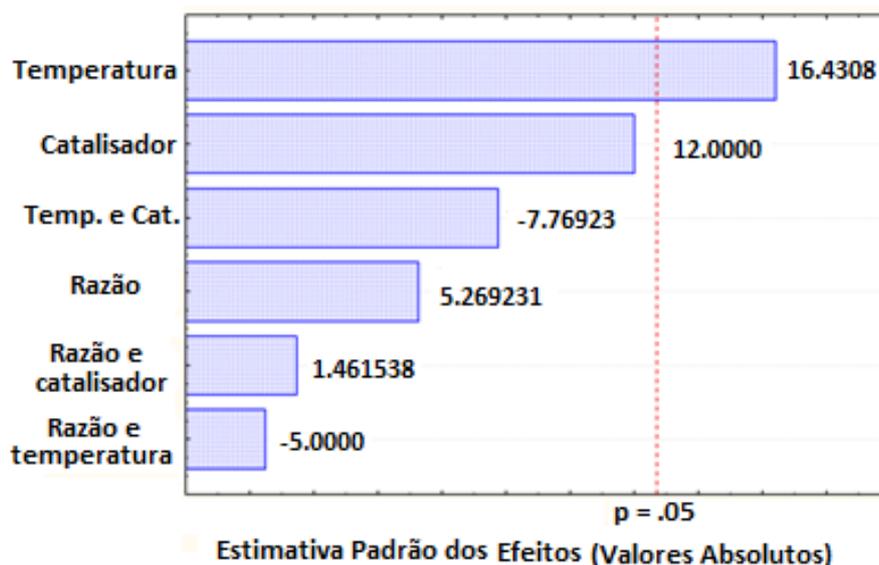
Nas etanólises catalisadas por ZnO, tanto a 200 quanto a 130 °C ambas com relação álcool/óleo 12:1 (ZnO 200–12 e ZnO 130–12), observou-se a presença de 3 patamares de perda de massa com valores decrescentes. O primeiro correspondeu à volatilização de ésteres etílicos, uma vez que iniciou e terminou a perda de massa nas mesmas temperaturas observadas para as etanólises catalisadas por ZNAL. O segundo patamar, que inicia um pouco antes da primeira etapa de decomposição do óleo e termina em temperatura muito próxima da conclusão dessa etapa, provavelmente, correspondeu à volatilização ou decomposição de uma mistura de MAG e DAG–1,2. Para o terceiro patamar de perda, possivelmente ocorreu à decomposição de TAG, visto que esta etapa também ocorreu num intervalo de temperatura que corresponde à segunda etapa de perda de massa observada

para o óleo de algodão. De fato, os RMN  $^{13}\text{C}$  para essas amostras indicaram a presença de TAG.

Esse estudo não apenas corroborou os índices de conversão avaliados por RMN  $^1\text{H}$ , como também foi capaz de dar uma ideia das quantidades de MAG, DAG e TAG misturados aos ésteres etílicos e que foram identificadas por RMN  $^{13}\text{C}$ .

### 5.2.1. Fatores de influência nas conversões pelo planejamento fatorial $2^3$

Os parâmetros experimentais temperatura, catalisador e razão álcool/óleo foram utilizados no planejamento fatorial e o rendimento da reação de transesterificação a partir das análises de RMN  $^1\text{H}$  foi a resposta avaliada após a execução dos experimentos. A significância dos efeitos das variáveis foram avaliadas por meio da análise da variância (ANOVA) com base no gráfico de Pareto (Figura 5.16).

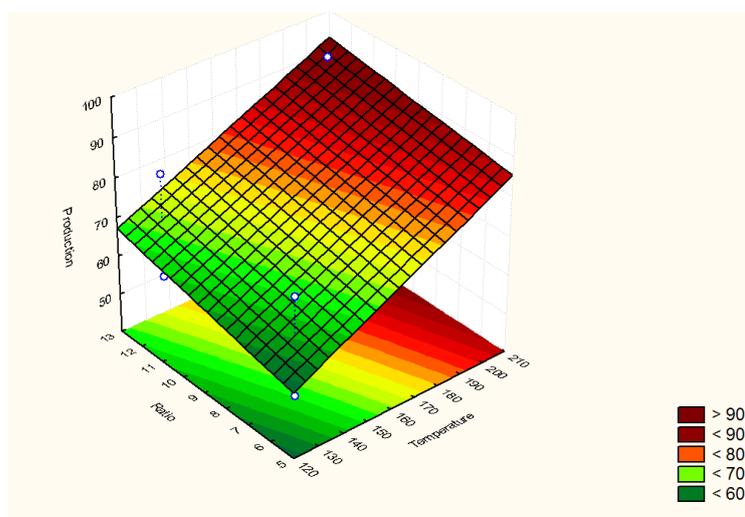


**Figura 5.16.** Gráfico de Pareto do planejamento fatorial  $2^3$  obtido para o rendimento da reação de transesterificação etanólica de algodão. A linha vertical tracejada define 95% do intervalo de confiança

De acordo os resultados observados no gráfico de Pareto e na análise da variância, tem-se que a variável temperatura foi significativa com efeito positivo, ou seja, para a temperatura no nível superior (200 °C) foram obtidos maiores percentuais de conversão de ésteres graxos em biodiesel. Uma análise semelhante pode ser realizada para a variável tipo de catalisador. Quando o catalisador ZNAL é utilizado (nível superior) na temperatura de 200 °C, o percentual de conversão também é aumentado quando comparado com o ZnO puro (Tabela 3). De uma forma geral, a utilização do catalisador dopado leva a melhores resultados em qualquer nível de temperatura utilizada neste estudo.

Através da superfície de resposta (Figura 5.17) foi possível observar que quando o catalisador é utilizado em seu nível superior (ZNAL) o rendimento da reação é aumentado em 15,6%. Para a temperatura, passando do nível inferior (130 °C) para o superior (200 °C) o percentual de conversão aumenta em 21,35%.

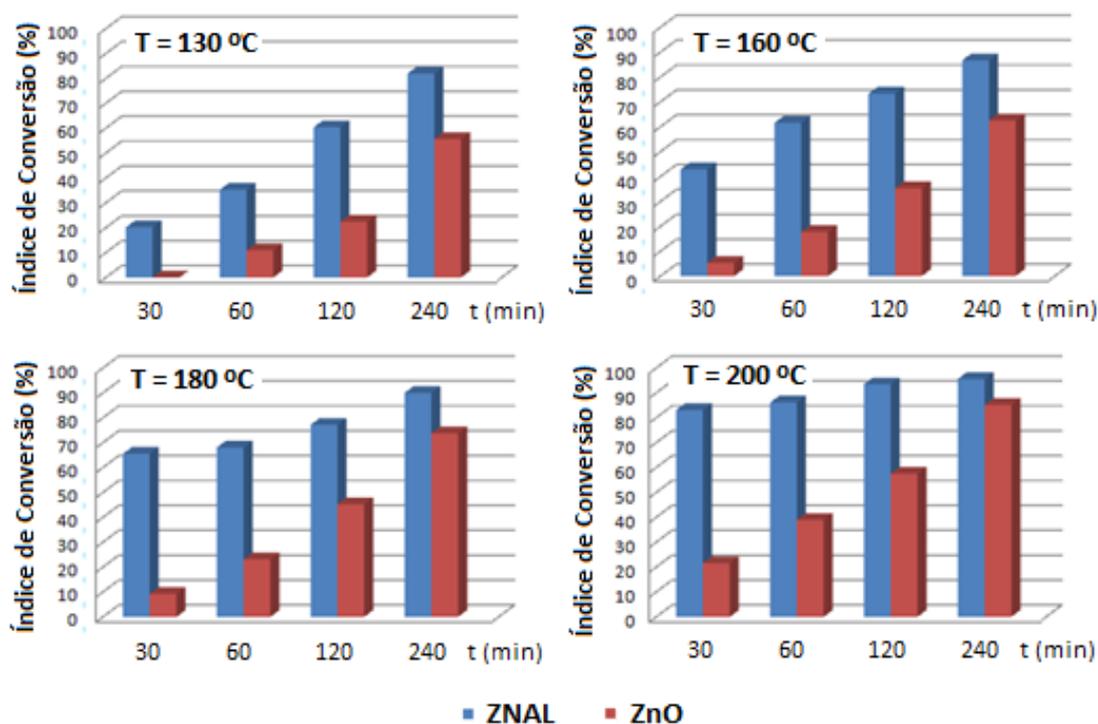
Estes resultados convergem para o grande aumento do caráter básico observado para o catalisador ZNAL, uma vez que, de acordo com o gráfico de Pareto, o tipo de catalisador foi o segundo fator de maior influência nos índices de conversão. Interessante observar que na temperatura superior (200 °C) as diferenças nos índices de conversão não foram tão grandes. Entretanto, na temperatura inferior (130 °C), as diferenças desses índices são superiores a 25%. Tal fato mostra a influência do caráter básico de ZNAL em relação ao óxido puro.



**Figura 5.17.** Superfície de resposta para as etanolises do óleo de algodão avaliando mudanças de níveis nas temperaturas, razão álcool/óleo e tipo de catalisadores utilizados

### 5.3. ESTUDO CINÉTICO DAS TRANSESTERIFICAÇÕES

Em todas as temperaturas e tempos reacionais estudados, foi observado que o índice de conversão para as transesterificações catalisadas por ZNAL apresentaram valores consideravelmente superiores às catalisadas por ZnO puro. Além disso, essa diferença foi ainda maior em temperaturas mais baixas e nos tempos iniciais de cada temperatura, como representado na Figura 5.18. Também foi observado que, à medida que a temperatura de reação foi sendo elevada, os índices de conversão para as reações catalisadas por ZNAL aumentaram significativamente durante os primeiros 30 minutos, chegando a uma conversão superior a 80% quando  $T = 200\text{ }^{\circ}\text{C}$ .



**Figura 5.18.** Índices de conversão para as transesterificações catalisadas por ZnO e ZNAL na relação etanol/óleo = 12:1 em diferentes intervalos de tempo e temperatura

Os valores calculados para os índices de conversões, bem como as variações observadas para a concentração do óleo nos diferentes estágios de reação, encontram-se na Tabela 5.5. No anexo 2 estão representados todos os espectros de RMN  $^1\text{H}$  obtidos para cada teste catalítico.

**Tabela 5.5.** Índices de conversão para as transesterificações catalisadas por ZnO e ZNAL a (130, 160, 180 e 200) °C. IC = Índice de conversão, [óleo] = Concentração do óleo em mol.L<sup>-1</sup> para cada tempo reacional na presença de ZnO ou ZNAL

T (°C)	t (min)	IC (%) ZnO	IC (%) ZNAL	[óleo] <sub>ZnO</sub>	[óleo] <sub>ZNAL</sub>
130	30	0,00	20,16	0,60	0,48
130	60	10,97	35,26	0,53	0,39
130	120	22,43	60,35	0,46	0,24
130	240	55,60	81,90	0,20	0,12
160	30	5,26	42,90	0,57	0,34
160	60	17,67	61,59	0,47	0,23
160	120	35,26	73,29	0,39	0,16
160	240	62,48	86,64	0,15	0,08
180	30	9,26	65,53	0,54	0,21
180	60	23,07	68,06	0,41	0,19
180	120	45,27	77,18	0,33	0,14
180	240	73,72	89,95	0,09	0,06
200	30	19,57	83,17	0,47	0,10
200	60	38,96	86,13	0,29	0,08
200	120	57,47	93,42	0,25	0,04
200	240	85,10	95,60	0,03	0,03

O aumento brusco dos índices de conversão nas reações catalisadas por ZNAL, pode ser atribuído aos seguintes fatores:

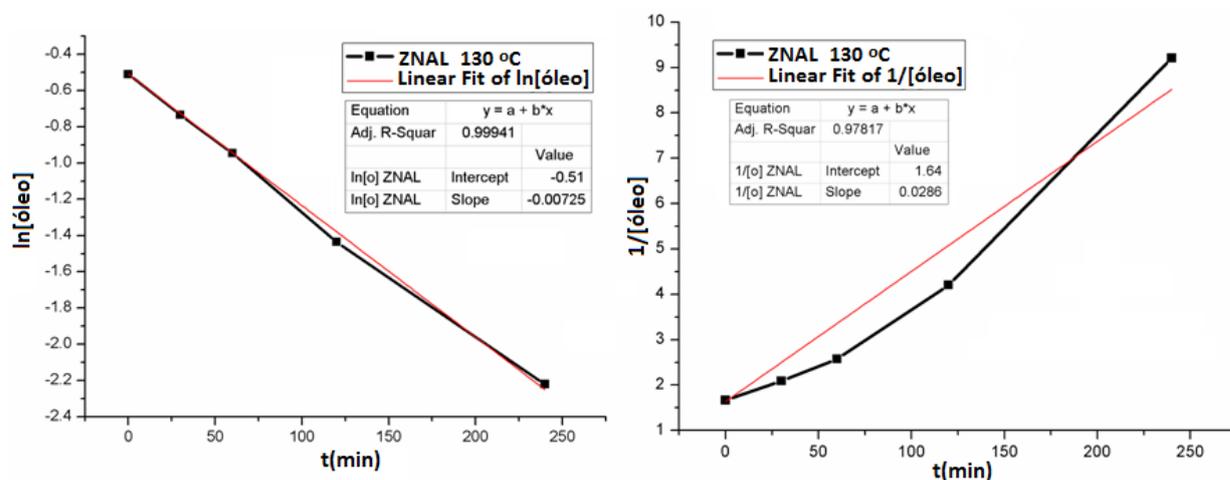
1. A resistência de transferência de massa do triacilglicerídeo do óleo para a fase do álcool é diminuída com o aumento da temperatura<sup>59,64,65</sup>;

2. O caráter básico mais forte em ZNAL, devido ao deslocamento do elétron para a banda de condução do óxido por compensação de carga, favorece tanto a adsorção do etanol e sua conversão no etóxido, quanto às reações na superfície do catalisador, que correspondem à etapa mais rápida da catálise heterogênea.<sup>68</sup>

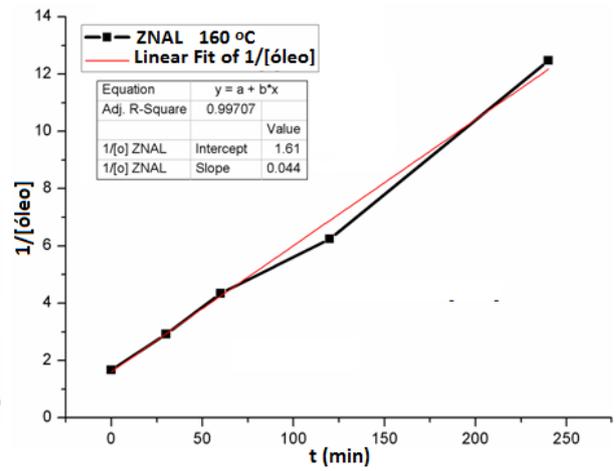
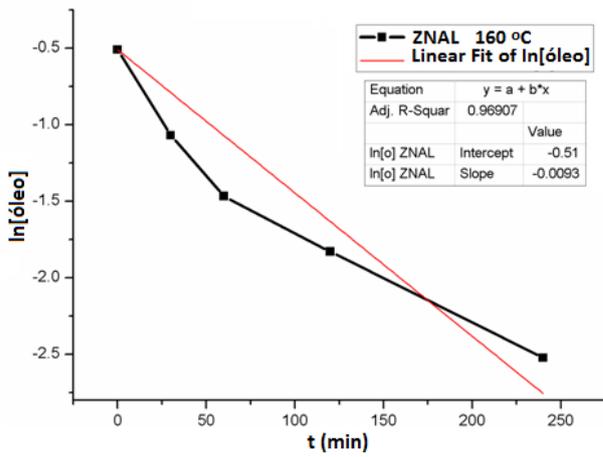
### 5.3.1. Avaliação da ordem de reação

Utilizando os valores de  $\ln[\text{óleo}]$  e  $1/[\text{óleo}]$ , obtidos a partir das concentrações observadas nos tempos de 30, 60, 120 e 240 minutos, foram gerados gráficos relativos à reações de 1ª e 2ª ordem respectivamente, para as reações catalisadas por ZNAL e ZnO, conforme apresentado nas Figuras 5.19 e 5.20.

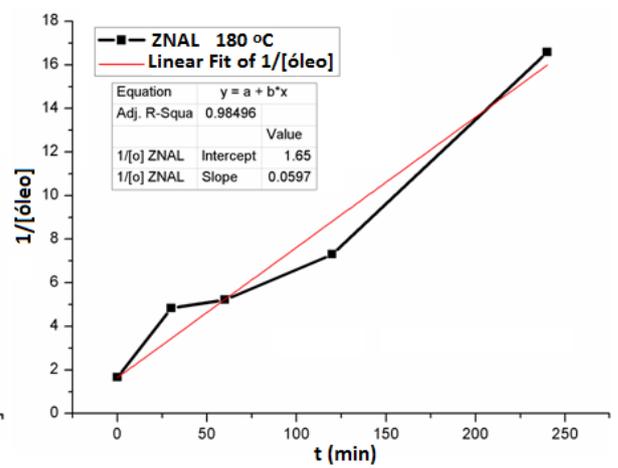
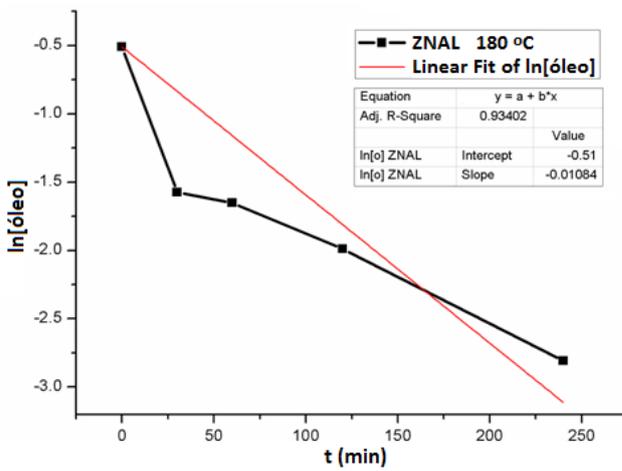
Considerando todos os intervalos de temperatura estudados, observou-se que a reação catalisada por ZNAL a 130 °C (Figura 5.19) apresentou um comportamento direcionado para uma lei de 1ª ordem. Entretanto, nas temperaturas de 160, 180 e 200 °C (Figura 5.20), observou-se que prevaleceu a lei de 2ª ordem.



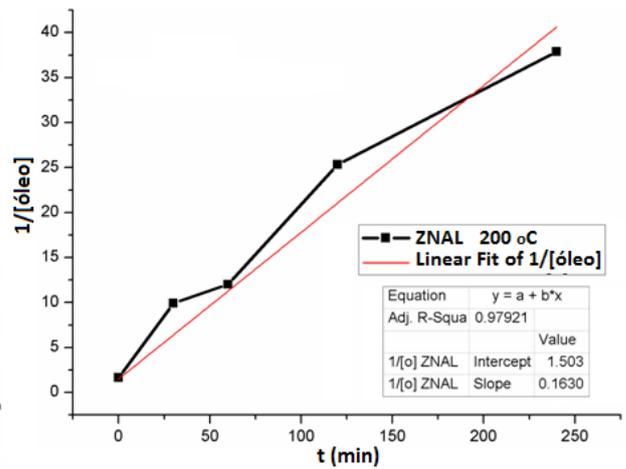
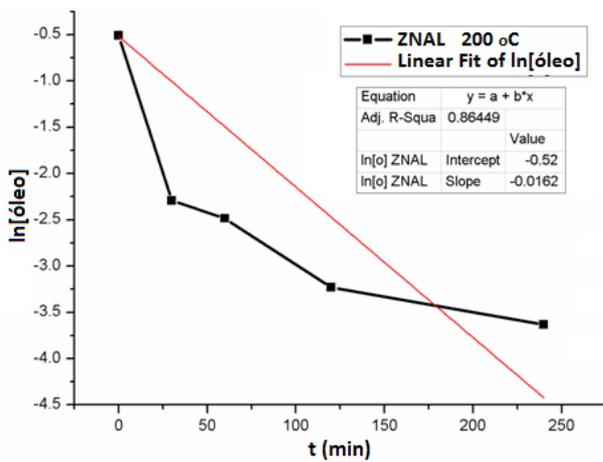
**Figura 5.19.** Gráficos para reações de 1ª e 2ª ordens nas transesterificações catalisadas por ZNAL a 130°C



(a)



(b)



(c)

**Figura 5.20.** Gráficos para reações de 1ª e 2ª ordens nas transesterificações catalisadas por ZNAL a 160(a), 180(b) e 200°C (c)

A mudança na ordem da reação pode ser atribuída ao fato de que, a 130 °C ainda existe uma grande quantidade de mols de álcool na fase líquida e, desse modo, apenas a concentração de TAG do óleo transferida para a fase do álcool interfere no processo. Por outro lado, em temperaturas mais elevadas, a quantidade de álcool na fase líquida torna-se escassa devido à sua evaporação. Observa-se que os valores de  $R^2$  são inversamente proporcionais ao aumento da temperatura. Por outro lado, os valores de  $k$  acompanham proporcionalmente esse aumento mesmo com a mudança de ordem de reação como mostrado na Tabela 5.6.

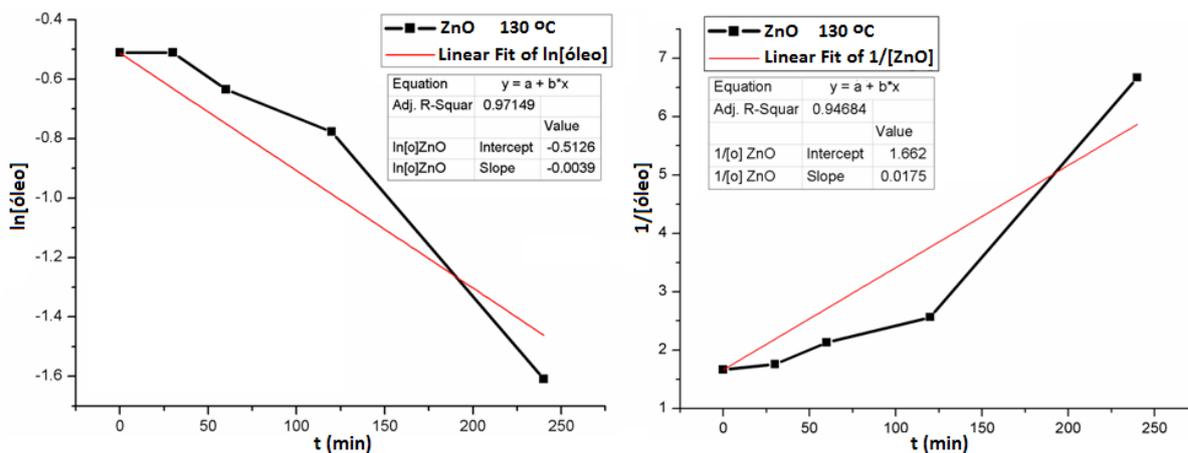
**Tabela 5.6.** *Valores cinéticos observados para as etanolises catalisadas por ZNAL*

Temperatura (°C)	$k$ (mol <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	$R^2$	Ordem de Reação
130	0,0072	0,99941	1 <sup>a</sup>
160	0,0440	0,99707	2 <sup>a</sup>
180	0,0597	0,98496	2 <sup>a</sup>
200	0,1630	0,97921	2 <sup>a</sup>

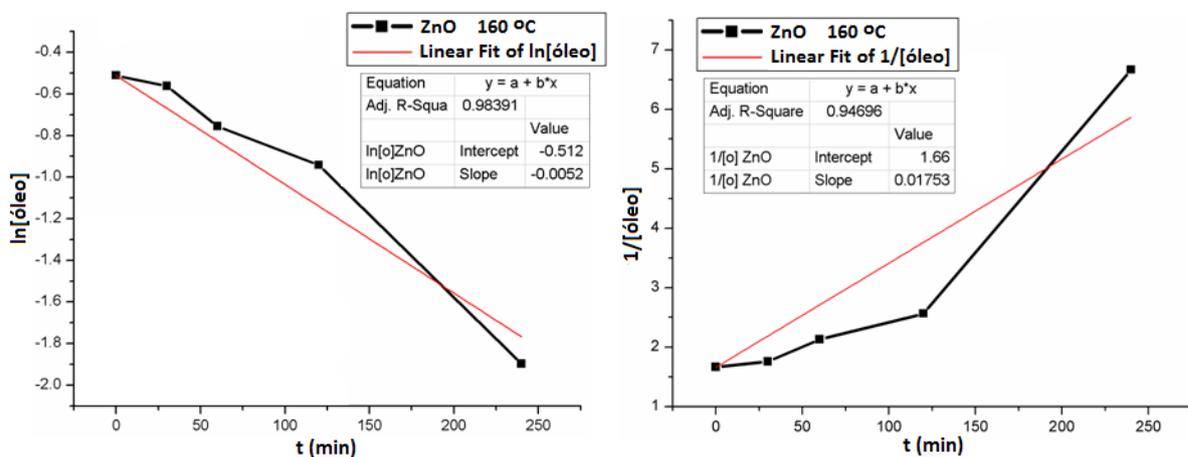
Nesta tabela, é importante ressaltar o aumento pronunciado no valor de  $k$ , na temperatura de 200 °C, o que é coerente com a rápida conversão de TAG a etil ésteres nessa temperatura, em que observa-se mais de 80 % de conversão após 30 min de reação.

Além disso, o caráter básico predominante em ZNAL não permite o ataque ao elétrons do oxigênio da carbonila do TAG que se encontra disperso na fase líquida do álcool e próximo à superfície do catalisador, para um posterior ataque às moléculas do álcool através de um mecanismo ácido. Some-se a essas observações o fato que, em temperaturas mais elevadas torna-se mais fácil a transferência de massa dos triacilglicerídeos do óleo para a fase do etanol. Desse modo, somente quando o álcool rico em TAG é adsorvido na superfície do catalisador, é que este, rapidamente, é convertido a alcóóxido e ocorrem as conversões do TAG em DAG, MAG e éster através de catálise básica, implicando numa reação de 2<sup>a</sup> ordem.

Nas reações catalisadas por ZnO observou-se que, em todas as temperaturas, observou-se que os valores dos coeficientes de correlação linear apresentaram valores maiores para reações de 1ª ordem. Entretanto, além dos valores desses coeficientes de correlação não se mostrarem muito confiáveis, uma vez que apresentaram valores relativamente baixos, parece haver uma mudança de mecanismo a partir do tempo de 120 minutos como observado nas Figuras 5.21 e 5.22.

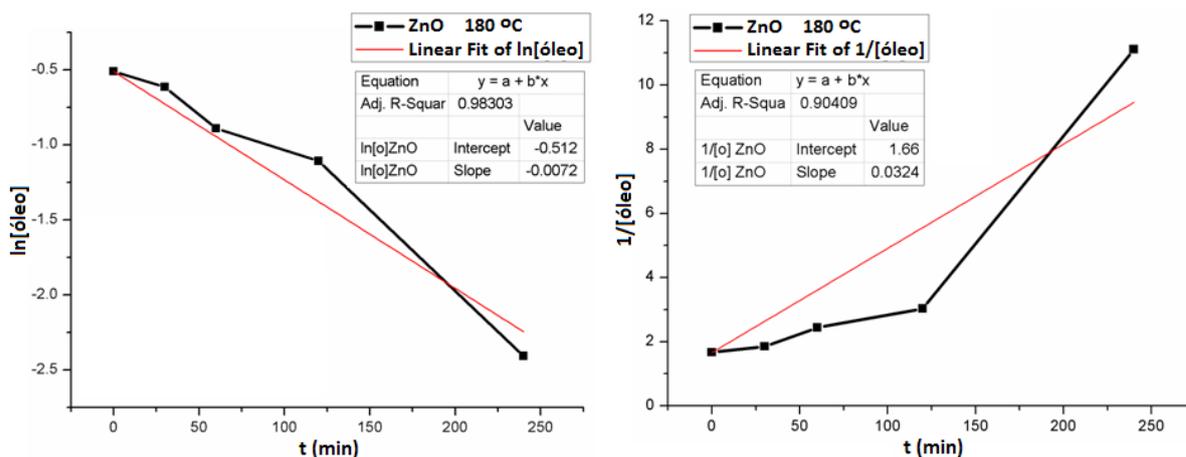


(a)

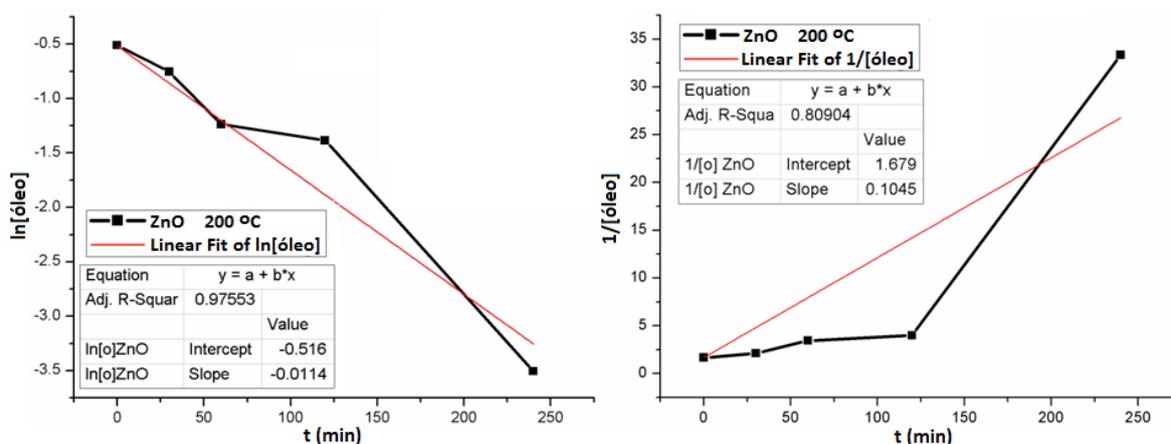


(b)

**Figura 5.21.** Gráficos para reações de 1ª e 2ª ordens nas transesterificações catalisadas por ZnO a 130 e 160 °C



(a)



(b)

**Figura 5.22.** Gráficos para reações de 1ª e 2ª ordens nas transesterificações catalisadas por ZnO nas temperaturas de 180 °C (a) e 200 °C (b)

Por conta de visível mudança de mecanismo observada em todos os gráficos para as ordens de reação na reações catalisadas por ZnO, a análise da ordem de reação foi refeita, considerando-se apenas os quatro primeiros pontos do gráfico. Entretanto, os valores dos coeficientes de correlação linear ( $R^2$ ) apresentaram valores altos tanto para 1ª quanto para 2ª ordem, não permitindo admitir com segurança qual delas deveria ser considerada, como mostrado na Tabela 5.7. Todos os gráficos gerados para o estudo com tempo de 0 a 120 minutos encontram-se no anexo 3.

**Tabela 5.7.** Valores de  $R^2$  para as leis de 1ª e 2ª ordem das reações catalisadas por ZnO considerando os tempos de até 120 minutos e até 240 minutos

T (°C)	t (min)	$R^2$	
		1ª ordem	2ª ordem
130	Até 240	0,971	0,947
	Até 120	0,996	0,998
160	Até 240	0,984	0,947
	Até 120	0,997	0,998
180	Até 240	0,983	0,904
	Até 120	0,996	0,998
200	Até 240	0,975	0,809
	Até 120	0,979	0,987

Nambo et al<sup>101</sup>, ao estudarem a cinética da metanólise do óleo de oliva catalisada por ZnO a 150 °C com tempo de 8 horas, observaram que os primeiros 120 minutos do processo envolveram a etapa de transferência de massa de TAG do óleo para a fase do metanol e que, na etapa posterior, a reação se desenvolveu com velocidade moderada obedecendo a uma pseudo-primeira ordem. Resultados semelhantes também foram observados no trabalho de Lukic et al,<sup>64</sup> que avaliaram a cinética da metanólise do óleo de girassol catalisada por ZnO suportado em sílica ou alumina e observaram que o processo também obedeceu a uma lei de primeira ordem.

Os resultados dos coeficientes de correlação linear não definem com segurança a ordem de reação, uma vez que os valores obtidos são muito próximos. Esse comportamento pode ser atribuído à etapa de transferência de massa de TAG do óleo para a fase do etanol, semelhantemente ao observado por Nambo<sup>101</sup>, ou seja, até 120 minutos, o processo é controlado pela etapa de difusão e não pela concentração dos reagentes.

Desse modo, foram plotados gráficos para as etanólises catalisadas por ZnO considerando apenas os pontos de 120 e 240 minutos, para uma cinética de 1ª ordem, conforme descrito por Nambo et al.<sup>101</sup> Observou-se valores maiores para a constante de velocidade ( $k$ ) quando comparados aos valores entre 0 e 120 min e ao tempo integral do processo. Indicando que até 120 min, a reação é governada por processos de transferência de massa. Na Tabela 5.8 encontram-se todos os valores de  $k$  observados para as etanólises catalisadas por ZnO.

**Tabela 5.8.** Valores observados para a constante de velocidade no intervalo de 120 a 240 minutos e no tempo integral da etanólise catalisada por ZnO seguindo lei de 1ª ordem

Temperatura (°C)	Intervalo de tempo (min)	Valor de $k$ (mol <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )
130	0 – 120	0,0021
	120 – 240	0,0069
	0 – 240	0,0039
160	0 – 120	0,0030
	120 – 240	0,0078
	0 – 240	0,0052
180	0 – 120	0,0051
	120 – 240	0,0108
	0 – 240	0,0072
200	0 – 120	0,0082
	120 – 240	0,0179
	0 – 240	0,0114

Todos os resultados observados nesse estudo são compatíveis com os resultados observados em etapas anteriores desse trabalho como a avaliação do caráter ácido/básico dos óxidos. Como ZnO apresenta um caráter básico muito menor que ZNAL, a conversão das moléculas do etanol em etóxido na superfície desse catalisador para atacar as moléculas de TAGs que se encontram próximas a essa superfície, não ocorre com a mesma velocidade.

Por outro lado, os sítios ácidos do ZnO também podem atuar no processo catalítico a partir da interação com os elétrons do oxigênio da carbonila dos TAGs que se encontram dispersos na fase alcoólica e são adsorvidos na superfície do catalisador para posterior ataque às moléculas do álcool através de um mecanismo ácido. Entretanto, faz-se necessária uma concentração considerável desses TAGs na fase alcoólica para dar início a esse mecanismo.

Convém lembrar que, no estudo do mecanismo ácido/básico, observou-se uma queda de apenas 23% no índice de conversão para as etanólises catalisadas por ZnO seguindo um mecanismo ácido enquanto que com ZNAL não se observou conversão. Desse modo, seja pelo mecanismo básico ou pelo mecanismo ácido, a transesterificação catalisada por ZnO praticamente dependerá muito mais da concentração do óleo do que da concentração de íons alcóxidos que se formam na superfície do catalisador quando são adsorvidos.

Capítulo 6.  
CONCLUSÕES E  
PROPOSTAS PARA  
TRABALHOS  
FUTUROS

## 6.1 CONCLUSÕES

1– O método Pechini mostrou-se bastante eficiente tanto para a síntese do ZnO puro quanto na forma dopada com 5% de  $\text{Al}^{3+}$ , uma vez que os resultados de DRX, Raman, FTIR e UV-vis, indicaram a incorporação dos íons  $\text{Al}^{3+}$  à rede cristalina wurtzita do ZnO. Além disso, resultados da análise por FRX mostraram que a estequiometria esperada foi conseguida tanto para ZnO quanto para ZNAL ( $\text{Z}_{0,95}\text{Al}_{0,05}\text{O}$ ). Estudos da variação de pH envolvendo esses óxidos indicaram que ZNAL apresenta um caráter básico muito maior do que ZnO.

2– Para o óxido de zinco dopado com  $\text{Fe}^{3+}$ , em todas as sínteses foi observada uma fase secundária que, de acordo com a carta cristalográfica ICCD 01-070-3377, pode ser atribuída à fase espinélio do  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ . A presença dessa fase secundária resultou em não utilizar esse sistema nos testes catalíticos, uma vez que seus resultados (melhores ou piores que ZnO ou ZNAL) poderiam ser consequência da presença da fase secundária.

3 – O estudo do planejamento fatorial para as reações de transesterificação indicou a temperatura como principal fator de influência nos índices de conversão e o tipo de catalisador como segundo fator. Tal resultado corrobora a observação de que a adição de 5% de  $\text{Al}^{3+}$  na rede cristalina do ZnO potencializou significativamente sua aplicação como catalisador na transesterificação etanólica do óleo de algodão, devido ao aumento do caráter básico.

4– Nos espectros de RMN  $^1\text{H}$  para os produtos das etanolises do óleo de algodão catalisadas por ZnO e ZNAL foi observado o quarteto característico aos grupos  $-\text{CH}_2$  do éster etílico derivado do ácido graxo (quarteto entre 4,0–4,2 ppm), os quais se mostraram predominantes em relação ao duplo dubleto característico do grupo  $R-\alpha\text{CH}_2$  do triacilglicerídeo, que aparece na mesma região. Por outro lado, os espectros RMN  $^{13}\text{C}$  para todos os biodiesel derivados das transesterificações catalisadas por ZnO indicaram a presença de diacilglicerídeo em todas as temperaturas de estudo enquanto que para as transesterificações catalisadas por ZNAL, esses sinais somente foram observados na

relação<sub>etanol/óleo</sub> = 6:1. Além disso, as análises de RMN <sup>13</sup>C indicaram que o ataque do grupo alcóxido ao TAG ocorrem preferencialmente nas carbonilas ligadas aos grupos  $-OCH_2$ .

5– Através da avaliação dos teores de ésteres por RMN protônico e por medidas de viscosidade foi possível observar que ZnO dopado com 5% de Al<sup>3+</sup> mostrou-se bem mais eficiente na transesterificação etanólica do óleo de algodão do que o óxido de zinco puro. Quando T = 130 °C, numa relação álcool/óleo = 6, enquanto a conversão com ZnO puro foi de 48,63%, com ZnO dopado chegou-se a 73,8%. Nesta mesma temperatura, dobrando-se o valor da relação álcool/óleo, enquanto ZnO puro converte 55,6%, ZnO dopado converte 81,9%. Nas transesterificações a 200 °C a mesma tendência foi observada.

6 – O estudo termogravimétrico para os produtos das reações de transesterificação do óleo de algodão corroborou os valores observados para os índices de conversão determinados a partir do RMN protônico, indicando a eficácia do método escolhido para esse fim.

7 – A avaliação cinética das transesterificações indicou que em todas as temperaturas e tempos reacionais estudados, a atuação catalítica do óxido dopado mostrou-se superior à do óxido puro, e essa superioridade foi ainda maior em temperaturas e tempos reacionais mais baixos. Para as reações catalisadas por ZNAL, observou-se uma obediência à lei de 1ª ordem a 130 °C, porém nas demais temperaturas predominou lei de 2ª ordem, provavelmente pelo direcionamento do mecanismo básico, que é provocado pelo deslocamento de carga negativa para a banda de condução do óxido com a adição de Al<sup>3+</sup> na estrutura, aumentando seu caráter básico. Com ZnO foi observado uma mudança de mecanismo a partir dos 120 minutos em todas as temperaturas estudadas. Possivelmente, entre 0 a 120 minutos, o processo foi governado pela etapa de transferência de massa como observado no trabalho de Nambo.

8– O nosso objetivo geral foi atingindo, uma vez que os catalisadores foram obtidos pelo método proposto, bem como nas reações de transesterificação do óleo de algodão suas atividades catalíticas foram avaliadas, mostrando que a adição de um dopante de alumínio na estrutura do ZnO potencializou a capacidade catalítica do óxido devido ao aumento do caráter básico.

## 6.2 PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS

1. Avaliar a reutilização do catalisador ZNAL nas reações de transesterificação, através das mesmas condições reacionais.
2. Avaliar a atividade fotocatalítica do ZnO dopado com  $Al^{3+}$  na síntese do biodiesel utilizando as mesmas relações molares álcool/óleo utilizadas neste trabalho, bem como outras relações molares. Avaliar o aquecimento por micro-ondas na reação de transesterificação.
3. Avaliar ZnO dopado com elementos do grupo III ou com outros elementos tais como  $Ti^{4+}$  ou  $Mn^{2+}$  na síntese do biodiesel e compará-las em relação à atividade do ZnO dopado com  $Al^{3+}$  tanto na transesterificação feita nesse trabalho como através da fotocatalise.

Capítulo 7.  
REFERÊNCIAS  
BIBLIOGRÁFICAS

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Lotero, E.; Liu, Y.; Lopez, D.E.; Suwannakarn, K.; Bruce, D.A.; Goodwin, J.G., Synthesis of biodiesel via acid catalysis, *Ind. Eng. Chem. Res.* 44 (2005) 5353 - 5363.
- [2] Barnwal, B.K.; Sharma, M.P., Prospects of biodiesel production from vegetable oils in India, *Energy Rev.* 9 (2005) 363-368.
- [3] Ali, Y.; Hanna, M.A.; Cuppett, S.L., Fuel properties of tallow and soybean oil esters, *J. Am. Oil Chem. Soc., J. Am. Oil Chem. Soc.* 72, 12 (1995) 1557–1564.
- [4] Tariq, M.; Ali, S.; Khalid, N., Activity of Homogeneous and Heterogeneous Catalysts, Spectroscopic and Chromatographic Characterization of Biodiesel: a Review, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 16 (2012) 6303–6316.
- [5] Cordeiro, C.S.;da Silva, F.R.; Wypych, F.; Ramos, L.P., Catalisadores heterogêneos para a produção de monoésteres graxos (biodiesel), *Quim. Nova* 34(3) (2011) 477-486.
- [6] Sani, Y.M.; Daud, W.A.W.; Aziz, A.R.A., Activity of solid acid catalysts for biodiesel production: A critical review, *Appl. Catal. A: General* 470 (2014) 140–161
- [7] Silva, T.A.R.; Neto, W.B., Estudo da Redução da Acidez do Óleo Residual para a Produção de Biodiesel Utilizando Planejamento Fatorial Fracionado, *Rev. Virtual Quim.* 5(5) (2013) 828-839.
- [8] Galdámez, E.V.C., “Aplicação das técnicas de planejamento e análise de experimentos na melhoria da qualidade de um processo de fabricação de produtos plásticos.” São Carlos – SP, Escola de Engenharia – UFSCar, Dissertação de Mestrado (2002).
- [9] Lee, H.V.; Taufiq-Yap, Y.H.; Hussein, M.Z.; Yunus, R., Transesterification of jatropha oil with methanol over Mg–Zn mixed metal oxide catalysts, *Energy* 49 (2013) 12-18.
- [10] Pasupulety, N.; Rempel, G.L.; Flora, T.T., Studies on Mg-Zn mixed oxide catalyst for biodiesel production, *Appl. Catal. A: Gen.* 489 (2015) 77–85.
- [11] Veiga, P.M.; Luna, A.S.;Portilho, M.F.; Veloso, C.O.; Henriques, C.A., Zn,Al-catalysts for heterogeneous biodiesel production: Basicity and process optimization, *Energy* 75 (2014) 453-462.
- [12] Silva, F.M.; Pinho, D.M.M.; Houg, G.P. Reis, I.B.A.; Kawamura, M.;Quemel, M.S.R.; Montes, P. R.; Suarez, P.A.Z., Continuous biodiesel production using a fixed-bed Lewis-based catalytic system, *Chem. Eng. Res. Design* 92 (2014) 1463–1469.

- [13] Madhuvilakku, R.; Piraman, S., Biodiesel synthesis by TiO<sub>2</sub>-ZnO mixed oxide nanocatalyst catalyzed palm oil transesterification process, *Bioresour. Technol.* 150 (2013) 55–59.
- [14] Jiang, W.; Lu, H.; Qi, T.; Yan, S.; Liang, B., Preparation, application, and optimization of Zn/Al complex oxides for biodiesel production under sub-critical conditions, *Biotechnol. Advances* 28 (2010) 620–627.
- [15] Li, J.; Xu, J.; Xu, Q.; Fang, G., Preparation and characterization of Al doped ZnO thin films by sol-gel process, *J. Alloys and Compounds* 542 (2012) 151–156.
- [16] Wan, L.; Liu, H.; Skala, D., Biodiesel production from soybean oil in subcritical methanol using MnCO<sub>3</sub>/ZnO as catalyst, *Appl. Catal. B: Environmental* 153 (2014) 352–359.
- [17] Olutoye, M.A.; Hameed, B.H., *Bioresour. Technol.* Synthesis of fatty acid methyl ester from crude jatropha (*Jatropha curcas* Linnaeus) oil using aluminium oxide modified Mg-Zn heterogeneous catalyst, *Bioresour. Technol.* 102 (2011) 6392–6398.
- [18] Olutoye, M.A.; Hameed, B.H., Production of biodiesel fuel by transesterification of different vegetable oils with methanol using Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> modified MgZnO catalyst, *Bioresour. Technol.* 132 (2013) 103–108.
- [19] Sernelius, B.E.; Berggren, K.F.; Jin, Z.-C.; Hamberg, I.; Granqvist, C.G., Band-gap tailoring of ZnO by means of heavy Al doping, *Phys. Rev. B* 37 (1988) 10244–10248.
- [20] Zhang, Z.; Bao, C.; Ma, S.; Hou, S., Effect of crystallinity of ZnO buffer layer on the properties of epitaxial (ZnO:Al)/(ZnO:Ga) bi-layer films deposited on c-sapphire substrate, *Appl. Surface Sci.* 257 (2011) 7893–7899.
- [21] Serier, H.; Demourgues, A.; Majimel, J.; Gaudon, M., Infrared absorptive properties of Al-doped ZnO divided powder, *J. Solid State Chem.* 184 (2011) 1523–1529.
- [22] K. Matsubara, P. Fons, K. Iwata, A. Yamada, K. Sakurai, H. Tambo, S. Niki, ZnO transparent conducting films deposited by pulsed laser deposition for solar cell applications, *Thin Solid Films* 431 (2003) 369–372.
- [23] Dongwei, M.; Wanga, Z.; Cuia, H.; Zenga, J.; Heb, C.; Luc, Z., First-principles study of O<sub>2</sub> adsorption on Al-doped ZnO (1010) surf, *Sensors and Actuators B* 224 (2016) 372–380.
- [24] Paraguay, F.D.; Miki-Yoshida, M.; Morales, J.; Solis, J.; Estrada, L.W, Influence of Al, In, Cu, Fe and Sn dopants on the response of thin film ZnO gas sensor to ethanol vapour, *Thin Solid Films* 373 (2000) 137–140.
- [25] Ba-Abbad, M.M.; Kadhum, A.A.H.; Mohamad, A.B.; Takriff, M.S.; Sopian, K., Visible light photocatalytic activity of Fe<sup>3+</sup>-doped ZnO nanoparticle prepared via sol-gel technique, *Chemosphere* 91 (2013) 1604–1611.

- [26] Li, D.; Huang, J.; Cao, L.; Li, J.; Yang, H.O.; Yao, C., Microwave hydrothermal synthesis of Sr<sup>2+</sup> doped ZnO crystallites with enhanced photocatalytic properties, *Ceramics Inter.* 40 (2014) 2647–2653.
- [27] Dodd, A.; Mckinley, A.; Tsuzuki, T.; Saunders, M., Tailoring the photocatalytic activity of nanoparticulate zinc oxide by transition metal oxide doping, *Mat. Chem. and Phys.* 114 (2009) 382–386.
- [28] Lee, H.J.; Kim, J.H.; Park, S.S.; Hong, S.S.; Lee, G.D., Degradation kinetics for photocatalytic reaction of methyl orange over Al-doped ZnO nanoparticles, *J. Ind. Eng. Chem.* 25 (2015) 199–206.
- [29] Ahmad, M.; Ahmed, E.; Zhang, Y.; Khalid, N.R.; Xu, J.; Ullah, M.; Hong, Z., Preparation of highly efficient Al-doped ZnO photocatalyst by combustion synthesis, *Current Appl. Phys.* 13 (2013) 697 – 704.
- [30] Sun, X.; Luo, W.; Chen, L.; Zheng, L.; Bao, C.; Sun, P.; Huang, N.; Sun, Y.; Fang, L.; Wang, L., Synthesis of porous Al doped ZnO nanosheets with high adsorption and photodecolorizative activity and the key role of Al doping for methyl orange removal, *RSC Adv.* 6 (2016) 2241–2251.
- [31] Bechambi, O.; Chalbi, M.; Najjar, W.; Sayad, S., Photocatalytic activity of ZnO doped with Ag on the degradation of endocrine disrupting under UV irradiation and the investigation of its antibacterial activity, *Appl. Surface Sci.* 347 (2015) 414–420.
- [32] Yan, S.; Salley, S.O.; Simon, K.Y., Effects of Preparative Parameters on the Structure and Performance of Ca-La Metal Oxide Catalysts for Oil Transesterification, *Appl. Catal. A: Gen.* 353 (2009) 203–212.
- [33] Zhao, M.; Wang, X.; Cheng, J.; Zhang, L.; Jia, J.; Li, X., Synthesis and ethanol sensing properties of Al-doped ZnO nanofibers, *Curr. Appl. Phys.* 13 (2013) 403–407.
- [34] Wan, L.; Liu, H.; Skala, D., Biodiesel production from soybean oil in subcritical methanol using MnCO<sub>3</sub>/ZnO as catalyst, *Appl. Catal. B: Environmental* 153 (2014) 352–359.
- [35] Look, D.C., Recent advances in ZnO materials and devices, *Mater. Sci. Eng. B* 80 (2001) 383–387.
- [36] Vandepol, F.C.M., Thin-film ZnO - properties and applications, *Am. Ceramic Soc. Bull.* 69 (1990) 1959 – 1965.
- [37] Chaves, M., “Efeito da pressão em filmes finos de ZnO:Al por RF magnetron sputtering reativo”. Dissertação Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais. Universidade Estadual Paulista - UNESP, Sorocaba, (2014).
- [38] Wang, Z.L., Zinc oxide nanostructures: growth, properties and applications, *J. Physics-Condensed Matter*, 16 (2004) R829–R858.

- [39] Li, L.M.; Li, C.C.; Zhang, J.; Du, Z.F.; Zou, B.S.; Yu, H.C., Bandgap narrowing and ethanol sensing properties of In-doped ZnO nanowires, *Nanotechnol.* 18 (2007) 225504.
- [40] Lingmin, Y.; Xinhui, F.; Lei, C.; Lijun, Q.; Wen, Y., Dependence of Al<sup>3+</sup> on the growth mechanism of vertical standing ZnO nanowalls and their NO<sup>2</sup> gas sensing properties, *Appl. Surf. Sci.* 265 (2013) 108–113.
- [41] Hou, Y.; Soleimanpour, A.M.; Jayatissa, A.H., Effect of substrate temperature on structural, morphological and optical properties of deposited Al/ZnO films, *Sens. Actuators B* 177 (2013) 761–769.
- [42] Zhang, Y.; Liu, L.; Xing, J.; Yu, L.; Zhang, J.; Zhang, Z., Preparation of Al-doped ZnO nanostructures and their application in acrylic resin-based heat insulation coatings, *Mat. Sci. Semiconductor Process.* 16 (2013) 1573–1579.
- [43] Wenas, W.W.; Yamada, A.; Takahashi, K.; Yoshino, M.; Konagai, M., Electrical and optical properties of boron-doped ZnO thin films for solar cells grown by metalorganic chemical vapor deposition, *J. Appl. Phys.* 70 (1991) 7119–7123.
- [44] Bai, S.; Guo, T.; Zhao, Y.; Luo, R.; Li, D.; Chen, A., Mechanism enhancing gassensing and first-principle calculations of Al-doped ZnO nanostructures, *J. Mater. Chem. A* 1 (2013) 11335–11342
- [45] Hjiri, M.; El Mir, L.; Leonardi, S.G.; Pistone, A.; Mavilia, L.; Neri, G., Al-doped ZnO for highly sensitive CO gas sensors, *Sens. Actuators B* 196 (2014) 413–420.
- [46] Kim, K.; Song, Y.-W.; Chang, S.; Kim, I.-H.; Kim, S.; Lee, S.Y., Fabrication and characterization of Ga-doped ZnO nanowire gas sensor for the detection of CO, *Thin Solid Films* 518 (2009) 1190–1193.
- [47] Han, N.; Tian, Y.; Wu, X.; Chen, Y., Improving humidity selectivity in formaldehyde gas sensing by a two-sensor array made of Ga-doped ZnO, *Sens. Actuators B* 138 (2009) 228–235.
- [48] Hou, Y.; Soleimanpour, A.M.; Jayatissa, A.H., Low resistive aluminum doped nanocrystalline zinc oxide for reducing gas sensor application via sol–gel process, *Sens. Actuators B* 177 (2013) 761–769.
- [49] Ribeiro, D.M., “SrSnO<sub>3</sub>:Cu obtido pelo método dos precursores poliméricos, para a redução catalítica de NO com CO”. João Pessoa – PB, Programa de pós-Graduação em Química – UFPB, Tese de Doutorado(2012).
- [50] Tai, L.W.; Lessing, P.A., Modified resin-intermediate of perovskite powders. Part II Processing for fine, nonagglomerated strontium-doped lanthanum chromite powders, *J. Mater.* 7 (1992) 511-519.

- [51] Corro, G.; Pal, U.; Tellez, N., Biodiesel production from *Jatropha curcas* crude oil using ZnO/SiO<sub>2</sub> photocatalyst for free fatty acids esterification, *Appl. Catal. B: Environ.* 129 (2013) 39–47.
- [52] Baskar, G.; Aiswarya, R., Biodiesel production from waste cooking oil using copper doped zinc oxide nanocomposite as heterogeneous catalyst, *Bioresour. Technol.* 188 (2015) 124–127.
- [53] Tan, S.T.; Umar, A.A.; Salleh, M.M., (001)-Faceted hexagonal ZnO nanoplate thin film synthesis and the heterogeneous catalytic reduction of 4-nitrophenol characterization, *J. Alloys and Compounds* 650 (2015) 299-304.
- [54] Ba-Abbad, M.M.; Kadhum, A.A.H.; Mohamad, A.B.; Takriff, M.S.; Sopian, K., Visible light photocatalytic activity of Fe<sup>3+</sup>-doped ZnO nanoparticle prepared via sol-gel technique, *Chemosphere* 91 (2013) 1604–1611.
- [55] Hagen, J., *Industrial Catalysis: A Practical Approach*, 2nd Ed.; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Weinheim, 2006. Capítulo 1, 1-13.
- [56] Figueiredo, J.L.; Ramôa, R.F., *Catálise Heterogênea*, Fundação Calouste Gulbenkian: Lisboa, 1989.
- [57] Hoffmann, F.; Cornelius, M.; Morell, J.; Fröba, M., Silica-based mesoporous organic-inorganic hybrid materials, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 45 (2006) 3216-3251.
- [58] Price, P.M.; Clark, J. H.; Macquarrie, D J., Modified silicas for Clean Technology, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 23 (2000) 101-110.
- [59] Lukic, I.; Kesic, Z.; Maksimovic, S.; Zdujic, M.; Liu. H.; Krstic, J.; Skala, D., Kinetics of sunflower and used vegetable oil methanolysis catalyzed by CaO\_ZnO, *Fuel* 113 (2013) 367–378.
- [60] Aransiola, E.F.; Ojumu, T.V.; Oyekola, O.O.; Madzimbamuto, T.F.; Ikhu-Omoregbe, D.I.O., A review of current technology for biodiesel production: State of the art, *Biomass and bioenergy*, 61 (2014) 276 – 297.
- [61] Wang, L.; Yang, J., Transesterification of soybean oil with nano-MgO or not in supercritical and subcritical methanol, *Fuel* 86 (2007) 328–333.
- [62] Shu, Q.; Gao, J.; Liao, Y.; Wang, J., Reaction Kinetics of Biodiesel Synthesis from Waste Oil Using a Carbon-based Solid Acid Catalyst, *Chinese J. Chem. Eng.* 19 ( 2011) 163–168.
- [63] Kouzu, M.; Kasuno, T.; Tajika, M.; Sugimoto, Y.; Yamanaka, S.; Hidaka, J., Calcium oxide as a solid base catalyst for transesterification of soybean oil and its application to biodiesel production, *Fuel* 87 (2008) 2798–2806.
- [64] Lukic, I.; Kesic, Z.; Skala, D., Kinetics of Heterogeneous Biodiesel Synthesis Using Supported ZnO as Catalyst, *Chem. Eng. Technol.* 37 (11) (2014) 1879–1884.

- [65] Birla, A.; Singh, B.; Upadhyay, S.N.; Sharma, Y.C., Kinetics studies of synthesis of biodiesel from waste frying oil using a heterogeneous catalyst derived from snail shell, *Bioresur. Technol.* 106 (2012) 95–100.
- [66] Patil, P.; Gude, V.G.; Pinappu, S.; Deng, S., Transesterification kinetics of *Camelina sativa* oil on metal oxide catalysts under conventional and microwave heating conditions, *Chem. Eng. J.* 168 (2011) 1296–1300.
- [67] Liu, X.; Piao, X.; Wang, Y.; Zhu, S., Model study on transesterification of soybean oil to biodiesel with methanol using solid base catalyst, *J. Phys. Chem. A* 114 (2010) 3750–3755.
- [68] Stamenković, O.S.; Todorović, Z.B.; Lazić, M.L.; Veljković, V.B.; Skala, D.U., Modeling the kinetics of vegetable oil methanolysis reaction, *Bioresur. Technol.* 99 (2008) 1131-1140.
- [69] Bambase, M.E.; Nakamura, N.; Tanaka, J.; Matsumura, M.J., Kinetics of hydroxide-catalyzed methanolysis of crude sunflower oil for the production of fuel-grade methyl esters, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 82 (2007) 273–280.
- [70] Vicente, G.; Martinez, M.; Aracil, J.; Esteban, A., Kinetics of sunflower oil methanolysis, *Ind. Eng. Chem. Res.* 44 (2005) 5447-5454.
- [71] Knothe, G., Rapid monitoring of transesterification and assessing biodiesel fuel quality by near-infrared spectroscopy using a fiber-optic probe, *J. Am. Oil Chem. Soc.* 76 (1999) 795-800.
- [72] Knothe, G., Monitoring a progressing transesterification reaction by fiber-optic near infrared spectroscopy with correlation to  $^1\text{H}$  nuclear magnetic resonance spectroscopy, *J. Am. Oil Chem. Soc.* 77 (2000) 489-493.
- [73] Knothe G., Monitoring a progressing transesterification reaction by fiber-optic near infrared spectroscopy with correlation to  $^1\text{H}$  nuclear magnetic resonance spectroscopy, *Trans. ASAE* 44 (2001) 193-200.
- [74] Dube, M.A.; Zheng, S.; McLean, D.D.; Kates, M., A comparison of attenuated total reflectance – FTIR spectroscopy and GPC for monitoring biodiesel production, *J. Am. Oil Chem. Soc.* 81 (2004) 599-603.
- [75] Geldard, G.; Bres, O.; Vargas, R.M.; Vielfaure, F.; Schuchardt, U.F.,  $^1\text{H}$  Nuclear Magnetic Resonance Determination of the Yield of the Transesterification of Rapeseed Oil with Methanol, *J. Am. Oil Chem. Soc.* 72 (1995) 1239-1241.
- [76] Freedman, B.; Butterfield, R.O.; Pryde, E. H., Variables affecting the yields of fatty esters from transesterified vegetable oils, *J. Am. Oil Chem. Soc.* 63 (1986) 1375-1380.
- [77] Jin, F.; Kawasaki, K.; Kishida, H.; Tohji, K.; Moriya, T.; Enomoto, H., NMR Spectroscopic study on methanolysis reaction of vegetable oil, *Fuel* 86 (2007) 1201-1207.

- [78] Guzzato, R.; Defferrari, D.; Reiznautt, Q.B.; Cadore, I.R.; Samios, D., Transesterification double step process modification for ethyl ester biodiesel production from vegetable and waste oils, *Fuel* 92 (2012) 197–203.
- [79] Tauc, Wood, D.L.; J., Weak Absorption Tails in Amorphous Semiconductors, *Phys. Rev. B*, 5(1972) 31-44.
- [80] Ghesti, G.F.; Macedo, J.L.; Resck, I.S.; Dias, J.A.; Loureiro, S.C.D., FT-Raman Spectroscopy Quantification of Biodiesel in a Progressive Soybean Oil Transesterification Reaction and Its Correlation with <sup>1</sup>H NMR Spectroscopy Methods, *Energy Fuels* 21(5) (2007) 2475-2480.
- [81] Silva, C.L.M., “Obtenção de Ésteres Etílicos a Partir da Transesterificação do Óleo de Andiroba com Etanol”, Campinas – SP, Programa de pós-Graduação em Química – Unicamp, Dissertação de Mestrado (2005).
- [82] Lenglet, M., Ion-covalent character of the metal-oxygen bonds in oxides: a comparison of experimental and theoretical data, *Active and Passive Elec. Comp.* 27 (2004) 1-60.
- [83] Nakamoto, K. Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds. *John Wiley & Sons*, New York, 1986.
- [84] Parthasarathi, V., Thilagavathi, G., Synthesis and characterization of zinc oxide nanoparticle and its application on fabrics for microbe resistant defence clothing, *Inter. J. Pharm. Sci.* 3 (4) (2011) 392–398.
- [85] Decremps, F.; Pellicer-Porres, J.; Saitta, A.M.; Chervin, J.C.; Polian, A., High-pressure Raman spectroscopy study of wurtzite ZnO, *Phys. Rev. B* 65 (2002) 1–34.
- [86] Khan, A., Raman spectroscopic study of the ZnO nanostructures, *J. Pakistan Mat. Soc.* 4 (2010) 5-9.
- [87] McGuire, K.; Pan, Z. W.; Wang, Z. L.; Milkie, D.; Menéndez, J., Tao, A.M., Raman Studies of Semiconducting Oxide Nanobelts, *J. Nanosci. Nanotech.* 2 (2002) 1–4.
- [88] Hassan, M.M.; Ahmed, A.S.; Chaman, M., Khan, W.; Naqvi, A.H.; Azam, A., Structural and frequency dependent dielectric properties of Fe<sup>3+</sup> doped ZnO nanoparticles, *Mater. Research Bull.* 47 (2012) 3952–3958.
- [89] Bel-Hadj-Tahar, R.; Mohamed, A.B., Sol-Gel Processed Indium-Doped Zinc Oxide Thin Films and Their Electrical and Optical Properties, *New J. Glass and Ceramics* 4 (2014) 55-65.
- [90] Mote, V.D.; Purushotham, Y.; Shinde, R.S.; Salunke, Dole, S.D.; B.N.; Structural, optical and antibacterial properties of yttrium doped ZnO nanoparticles, *Cerâmica* 61(2015) 457-461.

- [91] Chiang Y.M., Birnie D.P., Kingery W.D., *Physical Ceramics - Principles for Ceramic Science and Engineering*, John Wiley & Sons Inc., N. York (1997) pp. 110-111.
- [92] Gondim, A.T., “Avaliação da estabilidade térmica e oxidativa do biodiesel de algodão e do efeito da adição de antioxidantes ( $\alpha$ -tocoferol e BHT)”, Natal – RN, Programa de pós-Graduação em Química – UFRN, Tese de Doutorado (2009).
- [93] Siddiqui, N.; Sim, J.; Silwood, C.J.L.; Toms, H.; Iles, R.A.; Grootveld, M., Multicomponent analysis of encapsulated marine oil supplements using high-resolution  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  NMR techniques, *J. Lipid. Res.* 44 (2003) 2406-2427.
- [94] Fernandes, J.L.N.; Souza, R.O.M.A.; de Azeredo, R.B.V.,  $^{13}\text{C}$  NMR quantification of mono and diacylglycerols obtained through the solvent-free lipase-catalyzed esterification of saturated fatty acids, *Magn. Reson. Chem.* 50 (2012) 424-428.
- [95] Farias, A.F.F.; Moura, K.F.; Souza, J.K.D.; Lima, R. O.; Nascimento, J.D.S.S.; Cutrim, A. A.; Longo, E.; Araujo, A.S.; Carvalho-Filho, J. R.; Souza, A. G.; Santos, I.M.G., Biodiesel obtained by ethylic transesterification using CuO, ZnO and CeO<sub>2</sub> supported on bentonite, *Fuel* 160 (2015) 357–365.
- [96] Casas, A.; Ramos, M.J.; Pérez, A.; Símon, A.; Torres, C.L.; Moreno, A., Rapid quantitative determination by  $^{13}\text{C}$  NMR of the composition of acetylglycerol mixtures as by product in biodiesel synthesis, *Fuel* 92 (2012) 180-186.
- [97] Moreira, A.B.R.; Perez, V.H.; Zanin, G. M.; Castro, H.F., Biodiesel synthesis by enzymatic transesterification of palm oil with ethanol using lipases from several sources immobilized on silica–PVA composite, *Energy Fuels* 21 (2007) 3689-3694.
- [98] Fogler, H.S., *Essentials of chemical reaction engineering*, Pearson Education Inc., Boston – USA – 2010.
- [99] Ilgen, O.; Akin, A.N., Determination of reaction orders for the transesterification of canola oil with methanol by using KOH/MgO as a heterogeneous catalyst, *Appl Catal B* 126 (2012) 342–346.
- [100] Kotz, J.C. & Purcell, K.F., *Chemistry & Chemical Reactivity*, 2<sup>nd</sup> edition, Saunders College Publishing – Philadelphia – USA – 1991.
- [101] Nambo, A.; Miralda, C.M.; Jasinski, J.B.; Carreon, M.A., Methanolysis of olive oil for biodiesel synthesis over ZnO nanorods, *Reac. Kinet. Mech. Cat.* 114 (2015) 583–595.
- [102] Garcia, C.M., “Transesterificação de óleos vegetais”, Campinas – SP, Programa de Pós-Graduação em Química – UNICAMP, Dissertação de Mestrado (2006).

# APÊNDICE

## **Estudos com os catalisadores ZnO e ZNAL impregnados em montmorilonita**

### **1. Impregnação do ZnO ou ZNAL em Montmorilonita**

Uma vez que ZnO e ZnO dopado com 5% de  $Al^{3+}$  (ZNAL) não apresentaram fase secundária, suas sínteses foram repetidas através do mesmo método e utilizando as mesmas condições, porém com o diferencial da adição de montmorilonita no momento em que o volume do sistema reacional aproximava-se de 1/3 do volume inicial.

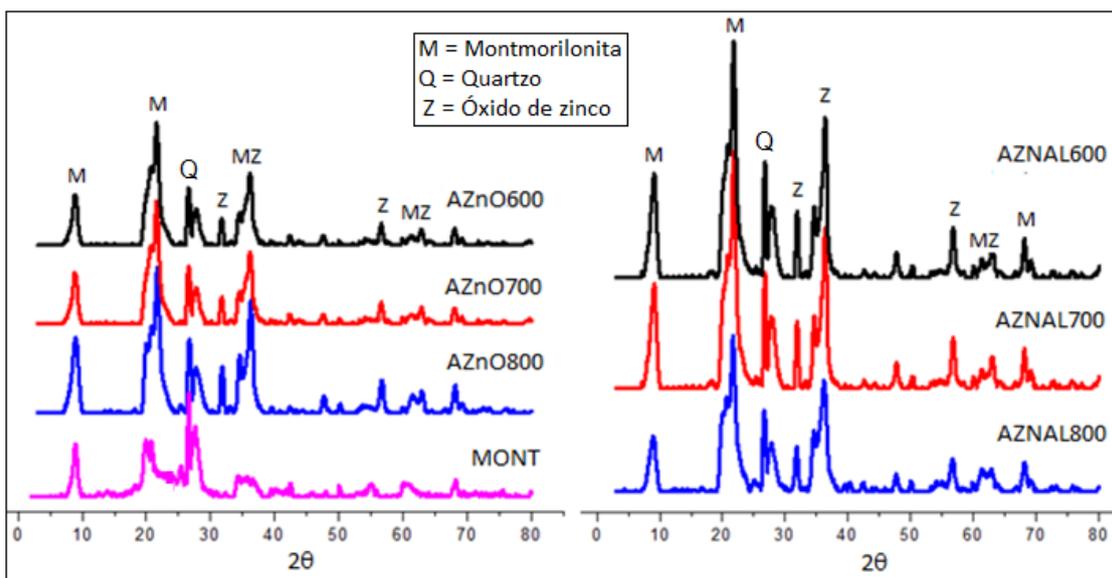
A quantidade da massa de montmorilonita adicionada a esse sistema foi calculada de modo que obedecesse à relação massa de argila/massa de óxido igual a 85/15, ou seja para cada 1,5 g de óxido puro ou dopado que seria obtida, adicionou-se 8,5g da argila.

Após a adição da montmorilonita, a agitação permaneceu por aproximadamente 1 hora, sob temperatura mais branda (70 °C) até que atingisse a menor quantidade possível de solvente no sistema. Em seguida, cada sistema (montmorilonita/ $ZnO_{puro}$  85:15) ou (montmorilonita/ZnO dopado com 5% de  $Al^{3+}$  85:15) foi levado à mufla por 2 horas a 300 °C com taxa de aquecimento de 2°C/min. Numa terceira etapa, cada sólido, após a queima, foi triturado, peneirado em malha de 200 mesh, queimado a 700°C e devidamente guardado para caracterização e testes catalíticos.

### **2. Caracterização dos óxidos impregnados em montmorilonita**

#### **2.1. Difração de Raios X (DRX)**

O estudo de DRX para a montmorilonita impregnada com ZnO (AZnO) e com ZNAL(AZNAL) mostrou picos característicos da montmorilonita natural (MONT) e de ZnO na forma whurtzita. Tal resultado indica a impregnação das espécies ZnO ou ZNAL na referida argila, como mostra a Figura 5.10. Outro fato importante a se observar é que o pico que aparece abaixo de  $10^\circ \theta$  (região interlamelar) não sofre alteração na argila impregnada, o que é um indicativo de que o óxido, puro ou dopado, encontra-se na superfície da montmorilonita, sem que tenha havido alguma troca iônica com os íons que se encontram entre as lamelas.

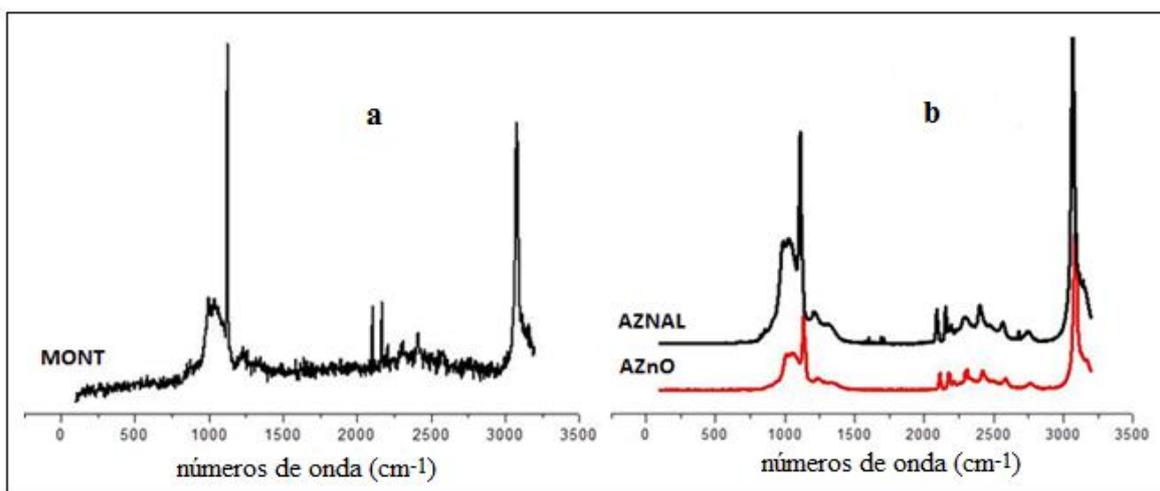


**Figura 1** – Difratogramas da montmorilonita natural (MONT) e da montmorlonita impregnada com 15% de ZnO (AZnO) e da montmorlonita impregnada com 15% de ZNAL (AZNAL) após calcinação a 600, 700 e 800 °C.

## 2.2. Espectroscopia Ramam

A figura 5.11 mostra os espectros Raman para a montmorilonita pura (A) e para a montmorilonita impregnada (B) com ZnO (AZNO) e com ZNAL (AZNAL). O espectro da montmorilonita pura evidencia 3 regiões atribuídas para o silicato: 3000-3250, 1150-800 e 800-750  $\text{cm}^{-1}$ . A região entre 3000-3250 correspondem à vibrações dos grupos O–H nos octaedros. A região entre 1150-800  $\text{cm}^{-1}$  associa-se ao modo vibracional Si-O no tetraedro.<sup>85</sup> Para a maioria das argilas, a banda que aparece entre 800 a 600  $\text{cm}^{-1}$  corresponde a modos vibracionais Si-O-Si que compõem o  $\text{SiO}_4$  do tetraedro e, no caso de montmorilonitas, aparece próximo de 707  $\text{cm}^{-1}$ . Bandas fracas observadas na região abaixo de 600  $\text{cm}^{-1}$  correspondem a movimentos complexos de cátions no octaedro.<sup>85</sup> Essas duas últimas não são observadas no presente espectro.

Nos espectros correspondentes às argilas impregnadas não foram observadas as bandas correspondentes ao ZnO wurtzita que apareceriam na região entre 100-600  $\text{cm}^{-1}$ , o que indica possíveis interações entre ZnO e/ou ZNAL com os oxigênios dos tetraedros de silício ou substituindo grupos  $\text{OH}^-$  na regiões mais externas das regiões interlamelares ligados aos octaedros da argila.<sup>93</sup>



**Figura 2** –*Espectros Raman para a montmorilonita pura (a) e para a montmorilonita impregnada com ZnO ou ZNAL (b).*

### 2.3. Avaliação do caráter ácido/básico para a montmorilonita pura e impregnada

Nos testes para avaliar a variação de pH em meio ácido e básico das matrizes MONT, AZNO E AZNAL não foi observada qualquer variação no pH quando as referidas matrizes foram adicionadas às soluções de HCl ou KOH 0,005 mol/L. Tal resultado mostra que, além da neutralidade da argila montmorilonita utilizada como suporte dos óxidos ZnO e ZNAL, algumas interações devem ocorrer entre os óxidos e a montmorilonita de modo que tanto ZnO quanto ZNAL perdem seu caráter básico ou ácido quando impregnados nessa matriz.

Uma explicação para esse fenômeno seria a possibilidade de interação entre os íons Zn<sup>2+</sup> do ZnO ou dos íons Zn<sup>2+</sup> ou Al<sup>3+</sup> do ZNAL com os grupos OH<sup>-</sup> coordenados aos sítios octaédricos do alumínio na região próxima das galerias da montmorilonita, entretanto, no estudo por DRX, não foi observada mudança na região interlamelar. Além disso, uma troca iônica com os íons Ca<sup>2+</sup> ou Na<sup>+</sup> localizados dentro das galerias da montmorilonita seria bem menos provável devido ao fato das espécies Zn<sup>2+</sup> ou Al<sup>3+</sup> que compõem os óxidos encontrarem-se presos em uma rede polimérica no momento da adição da argila ao sistema.

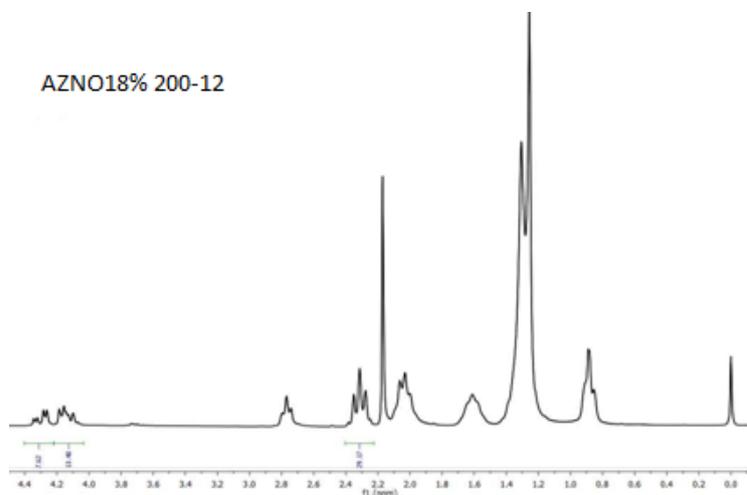
Outra possibilidade seria a de que no momento de adição da argila na resina polimérica da síntese dos óxidos ocorresse uma quebra na rede polimérica, permitindo interações entre os orbitais s vazios dos íons Zn<sup>2+</sup> e os pares de elétrons dos

oxigênios mais externos da argila de modo que fosse formado o sistema O–Zn–O–Si nos tetradros de Si ou O–Zn–O–X nos octaedros de Al(Mg) nas regiões mais externas através de uma troca iônica com os grupos OH<sup>-</sup> ligados ao Al ou Mg. Existe também a possibilidade de transferência do elétron existente na banda de condução do alumínio no sistema ZnO:Al para a argila.

### 3. Testes catalíticos com a montmorilonita

Os testes catalíticos utilizando a montmorilonita pura (MONT), a montmorilonita impregnada com 15% de ZnO (AZNO) e a montmorilonita impregnada com 15% ZNAL (AZNAL) foram feitos utilizando as melhores condições de síntese observadas para os testes com os catalisadores ZnO e ZNAL (T = 200°C e R<sub>etanol/óleo</sub> = 12:1).

Nesses testes não se observou atividade catalítica tanto para MONT quanto para AZNAL. Para AZNO apenas quando se utilizou 18% do catalisador foi observada uma conversão de 20,37% e uma queda proporcional também na viscosidade. O espectro RMN H<sup>1</sup> para esta reação encontra-se na Figura 5.25.



**Figura 3** – RMN H<sup>1</sup> para a transesterificação catalisada por 18% montmorilonita impregnada com de ZnO.

Analisando os índices de conversão para a montmorilonita impregnada com 18% de ZnO, observa-se que:

1 – 18% de catalisador em relação à massa de óleo, corresponde a uma massa de 9g (massa de óleo = 50 g).

2 – 15% de 9 g, que foi a massa de catalisador utilizada, corresponde a uma massa de 1,34g de ZnO.

3 – 1,34 g de ZnO corresponde a 89,33% da massa do catalisador mássico (ZnO puro) que foi utilizado numa proporção de 3% em relação ao óleo. 3% de 50g = 1,5g.

4 – Seria de se esperar que, uma vez que a montmorilonita mostrou-se inativa como catalisador neste tipo de reação, o índice de conversão para as mesmas condições de temperatura, relação álcool/óleo e tempo utilizadas nesta catálise fosse próximo do valor do índice de conversão obtido para o catalisador mássico de ZnO puro, que foi de 85,1%. Entretanto, o valor conseguido para esse índice foi de apenas 20,37%.

Esses resultados convergem com os resultados observados nos testes de variação de pH, os quais indicaram que tanto MONT quanto AZNO ou AZNAL apresentam caráter neutro, uma vez que não provocaram qualquer variação de pH quando adicionadas a soluções 0,005 mol/L de HCl ou KOH. Tal resultado indica que a impregnação de ZNAL em montmorilonita desativa sua capacidade catalítica, provavelmente porque alguma ligação entre o óxido e outro elemento da argila, que se encontra fora da região interlamelar, ocorre utilizando os elétrons da banda de condução, que são as espécies que, interferem no caráter fortemente básico do óxido dopado.

# ANEXOS

## ANEXO 1

### Resultados das análises por FRX para ZnO e ZNAL

Sample : ZnO800

Operator:

Comment : 20 deg/min , for Oxide

Group : [Qual-Quant.]Std-Oxide\_10mm

Date : 2014-12-09 09:09:38

[Quantitative Result]

Analyte	Result	Proc-Calc	Line	Net Int.	BG Int.
ZnO	99.3019 %	Quant.-FP	ZnKa	686.703	0.876
P2O5	0.3138 %	Quant.-FP	P Ka	0.339	0.049
SiO2	0.2847 %	Quant.-FP	SiKa	0.111	0.010
Fe2O3	0.0996 %	Quant.-FP	FeKa	0.636	0.168

Sample : ZnAl800

Operator:

Comment : 20 deg/min , for Oxide

Group : [Qual-Quant.]Std-Oxide\_10mm

Date : 2014-12-09 09:23:49

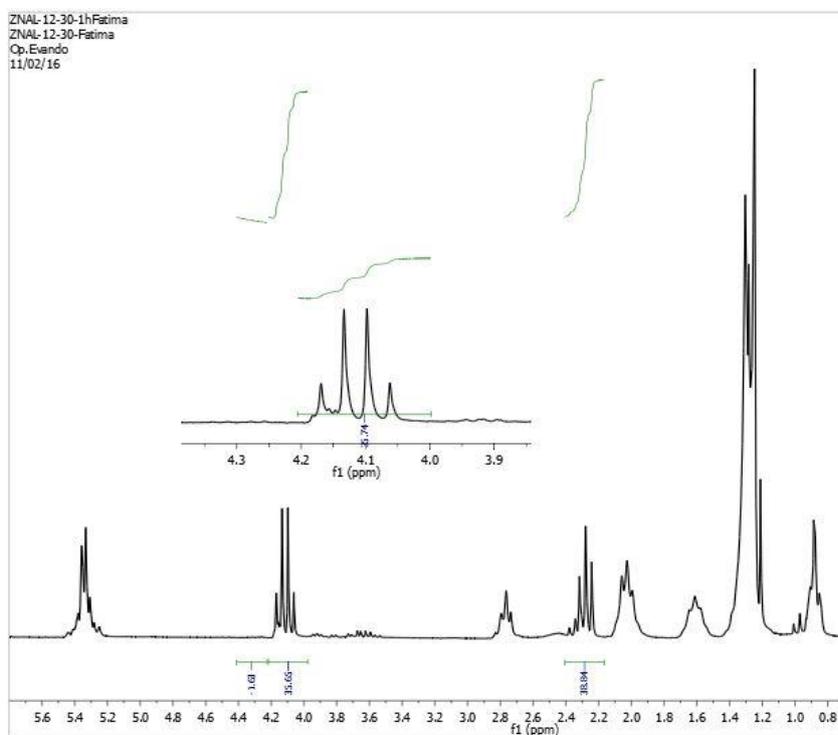
[Quantitative Result]

Analyte	Result	Proc-Calc	Line	Net Int.	BG Int.
ZnO	94.6110 %	Quant.-FP	ZnKa	679.281	0.913
Al2O3	4.9169 %	Quant.-FP	AlKa	1.785	0.095
SiO2	0.2663 %	Quant.-FP	SiKa	0.145	0.019
P2O5	0.2049 %	Quant.-FP	P Ka	0.225	0.034
Fe2O3	0.0995 %	Quant.-FP	FeKa	0.657	0.165

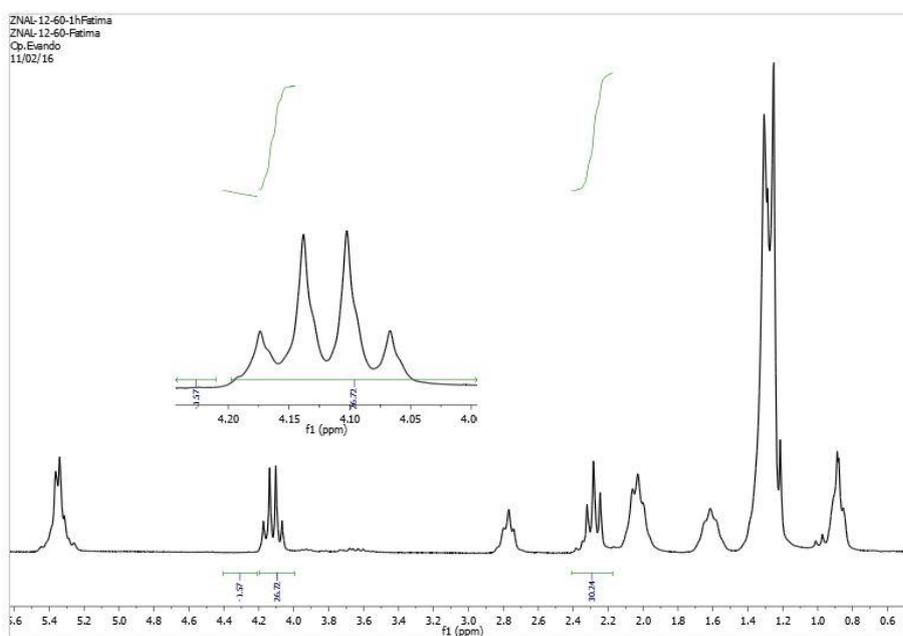
## ANEXO 2

### Análises por RMN $^1\text{H}$

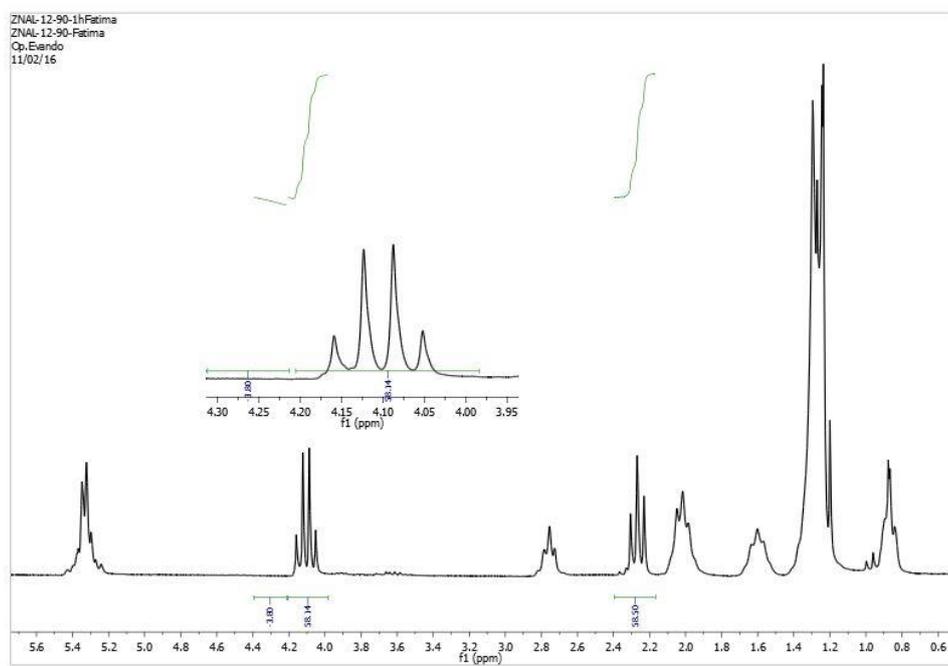
RMN  $^1\text{H}$  para a transesterificação catalisada por ZNAL a 200 °C e 30 minutos.



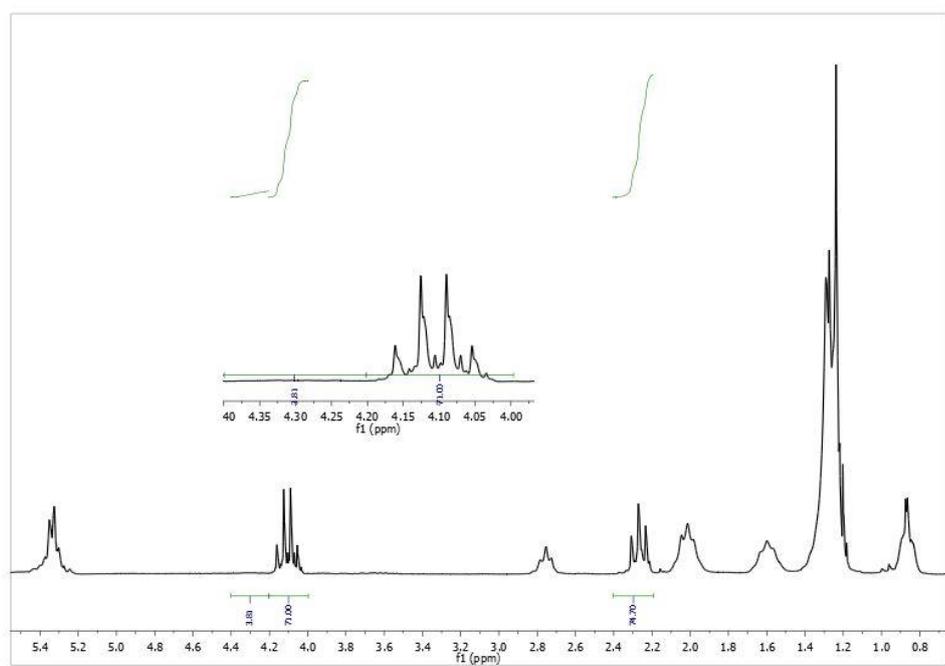
RMN  $^1\text{H}$  para a transesterificação catalisada por ZNAL a 200 °C e 60 minutos.



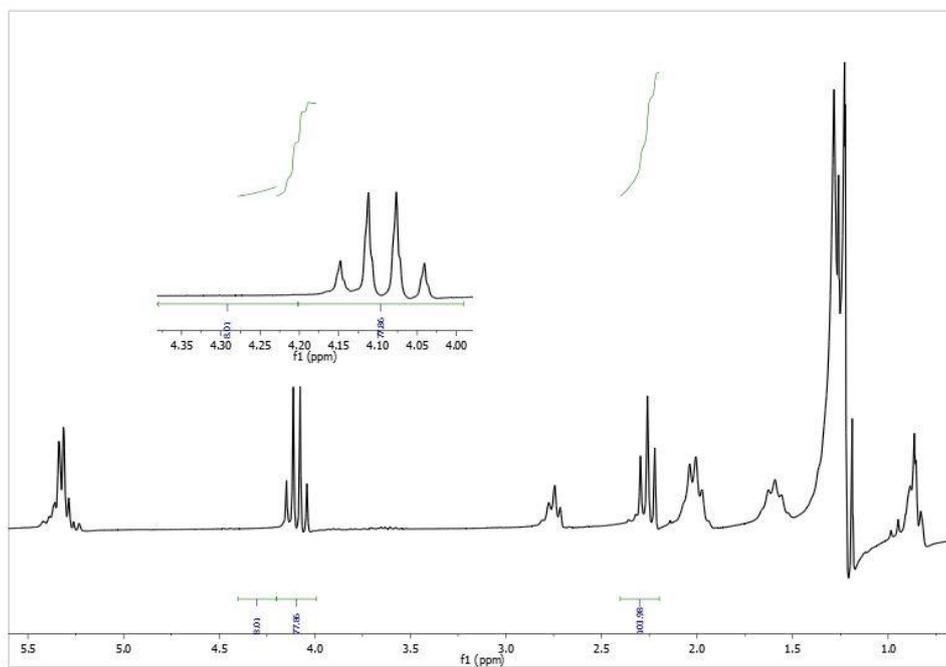
RMN  $^1\text{H}$  para a transesterificação catalisada por ZNAL a 200 °C e 120 min



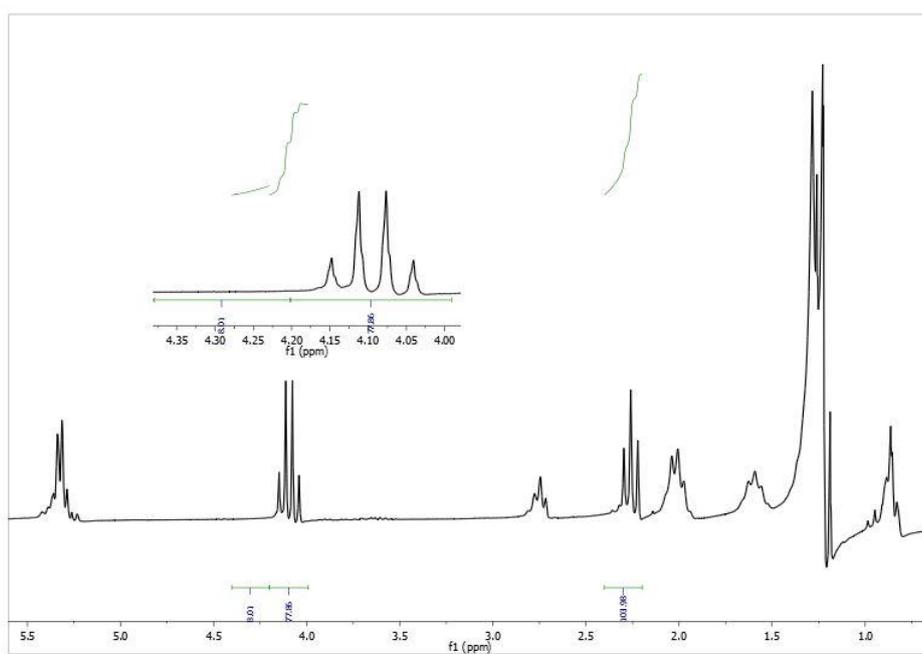
RMN  $^1\text{H}$  para a transesterificação catalisada por ZNAL a 180°C e 30 minutos.



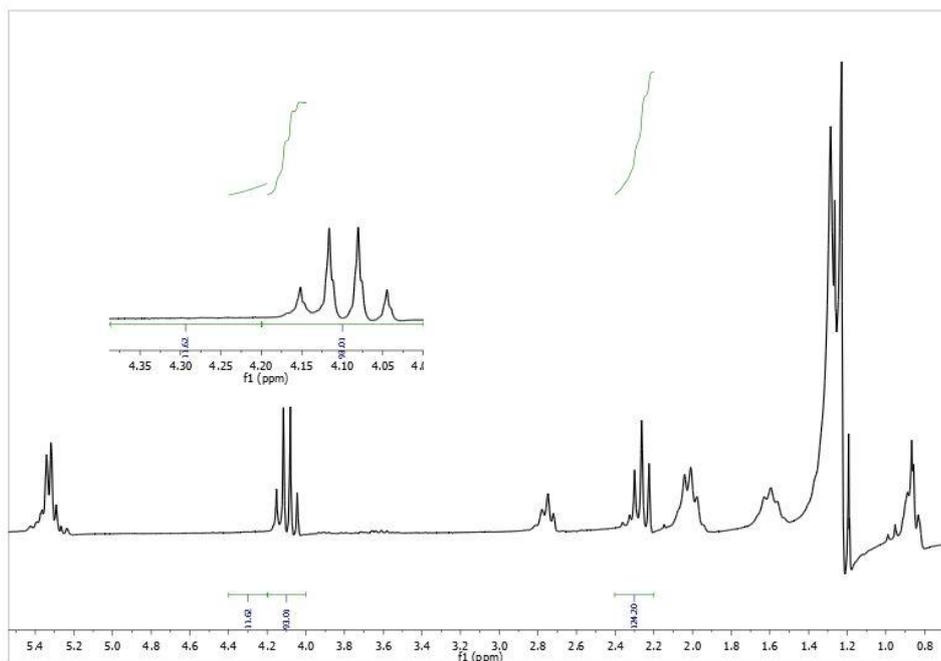
RMN  $^1\text{H}$  para a transesterificação catalisada por ZNAL a 180 °C e 60 minutos.



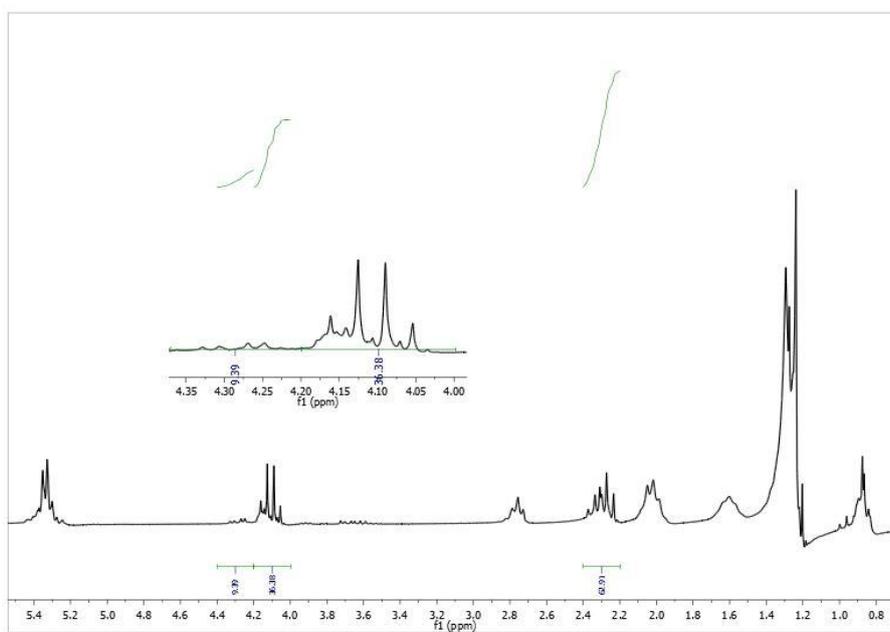
RMN  $^1\text{H}$  para a transesterificação catalisada por ZNAL a 180°C e 120 minutos.



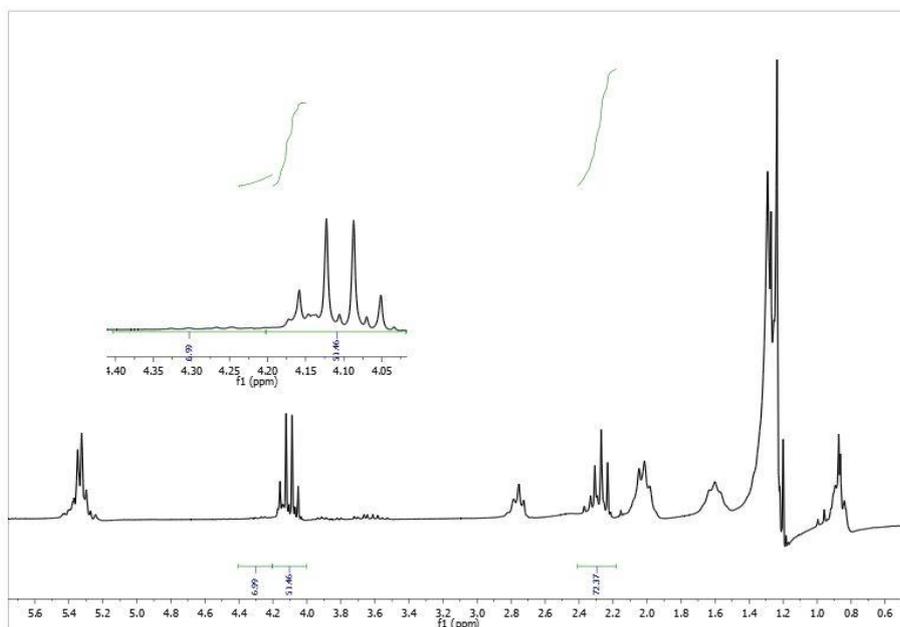
RMN  $^1\text{H}$  para a transesterificação catalisada por ZNAL a 180 °C e 240 minutos.



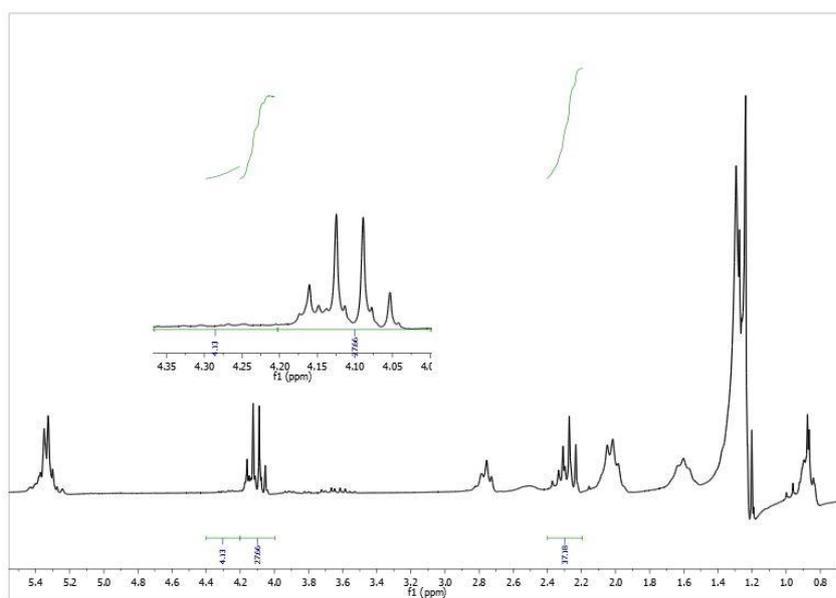
RMN  $^1\text{H}$  para a transesterificação catalisada por ZNAL a 160 °C e 30 minutos.



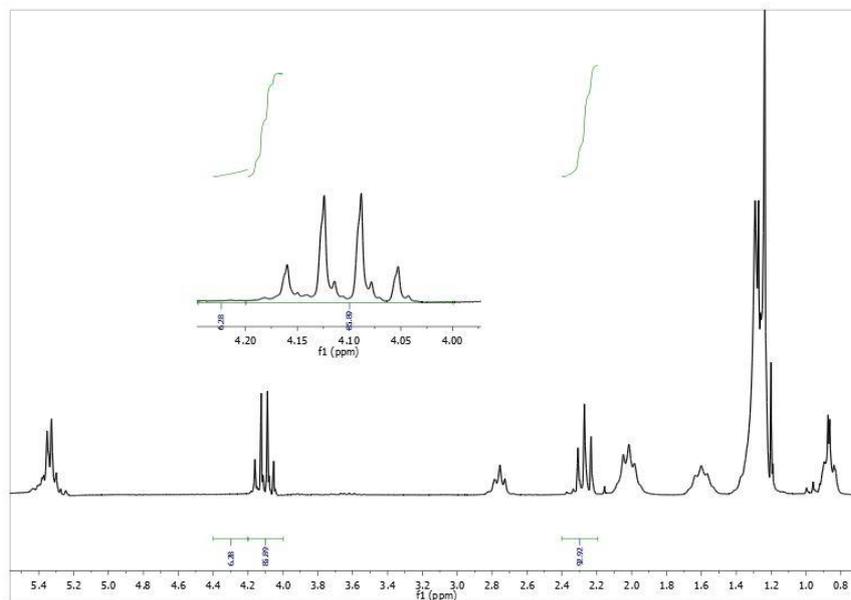
RMN  $^1\text{H}$  para a transesterificação catalisada por ZNAL a 160 °C e 60 minutos.



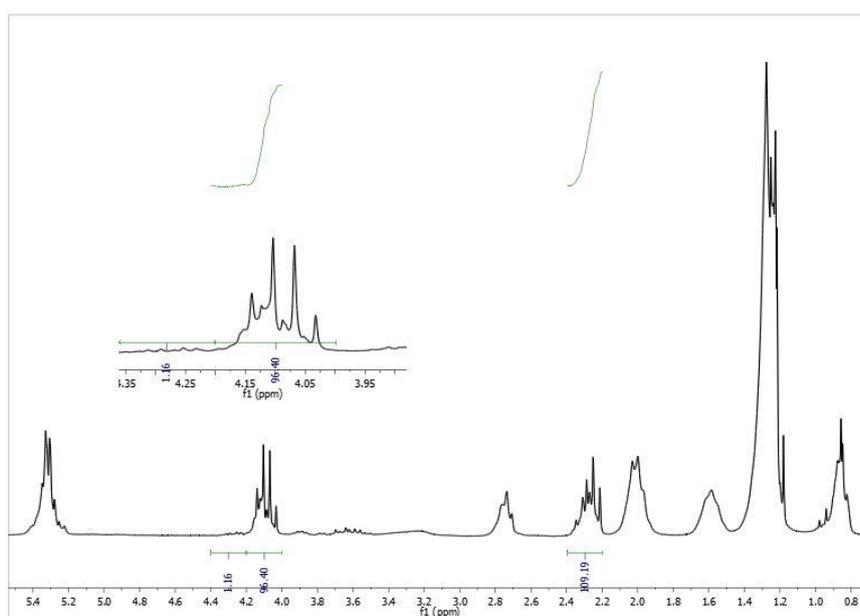
RMN  $^1\text{H}$  para a transesterificação catalisada por ZNAL a 160 °C e 120 minutos.



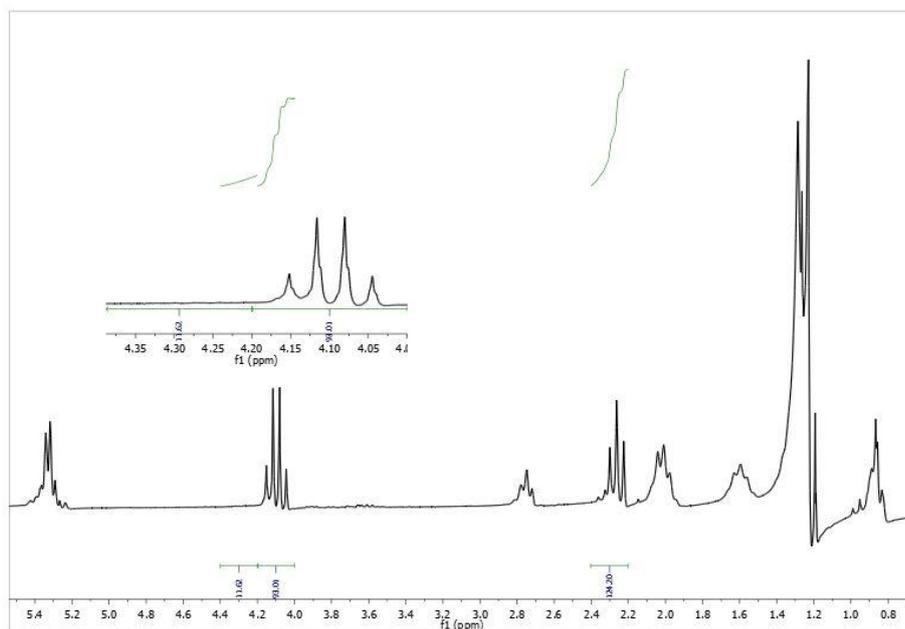
RMN  $^1\text{H}$  para a transesterificação catalisada por ZNAL a 160 °C e 240 minutos.



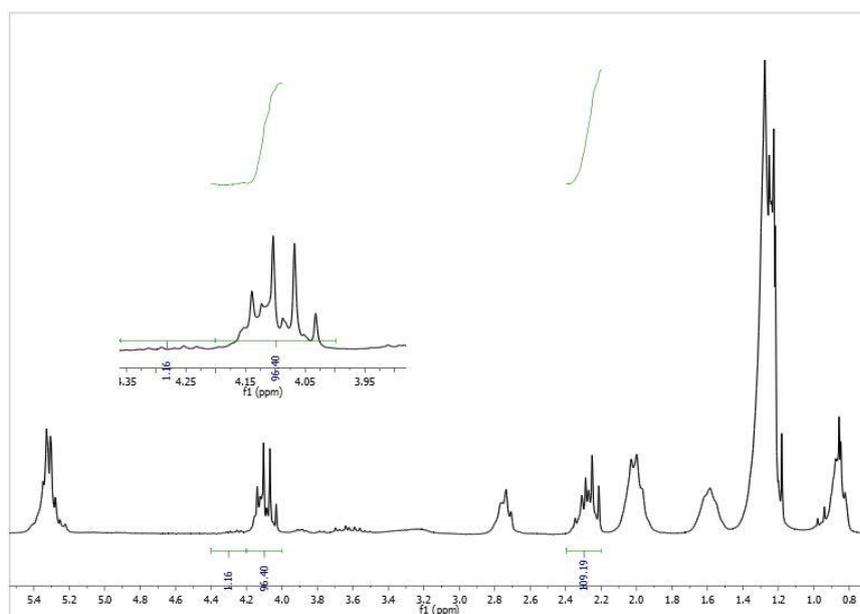
RMN  $^1\text{H}$  para a transesterificação catalisada por ZNAL a 130 °C e 30 minutos.



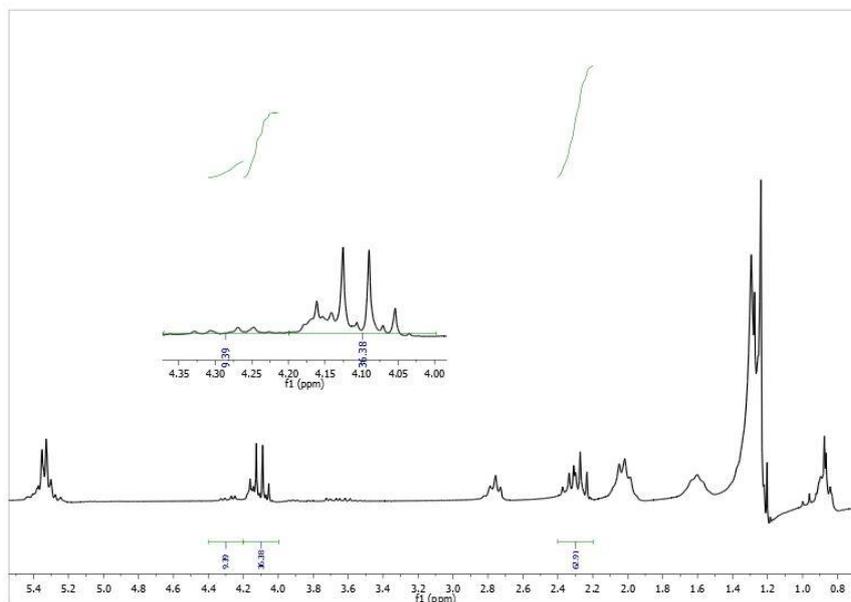
RMN  $^1\text{H}$  para a transesterificação catalisada por ZNAL a 130 °C e 120 minutos.



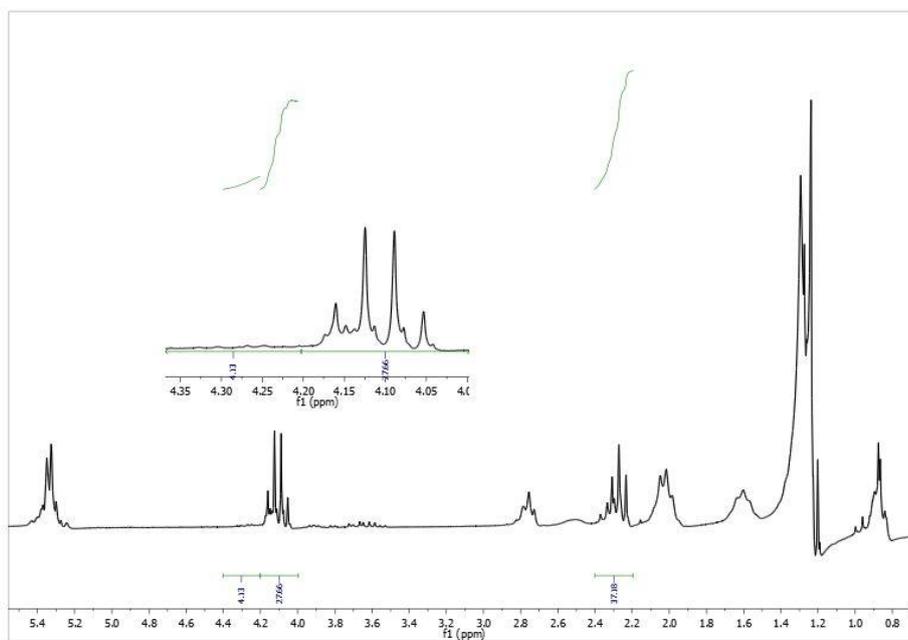
RMN  $^1\text{H}$  para a transesterificação catalisada por ZnO a 200 °C e 60 minutos.



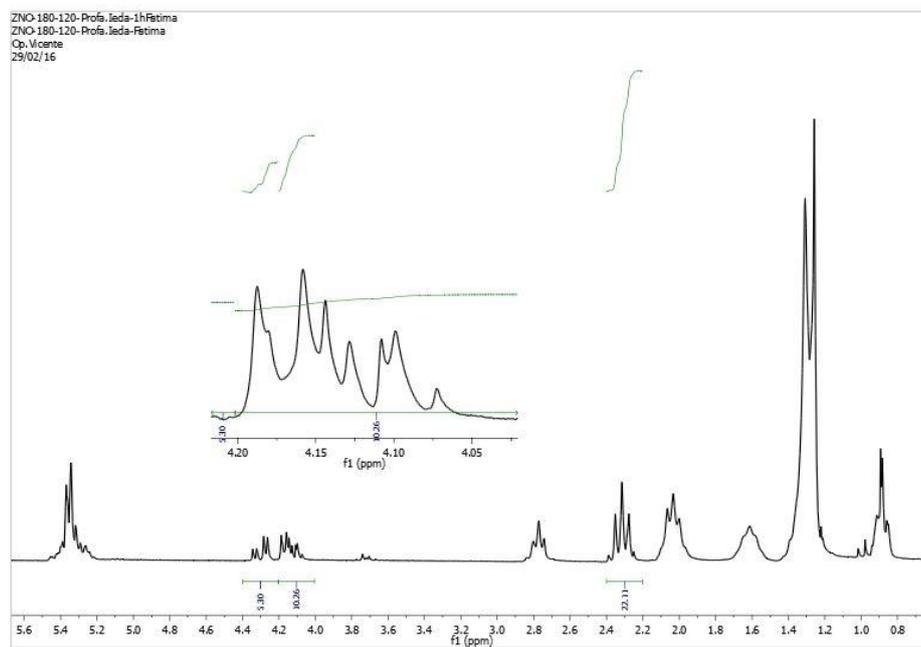
RMN  $^1\text{H}$  para a transesterificação catalisada por ZnO a 200 °C e 120 minutos.



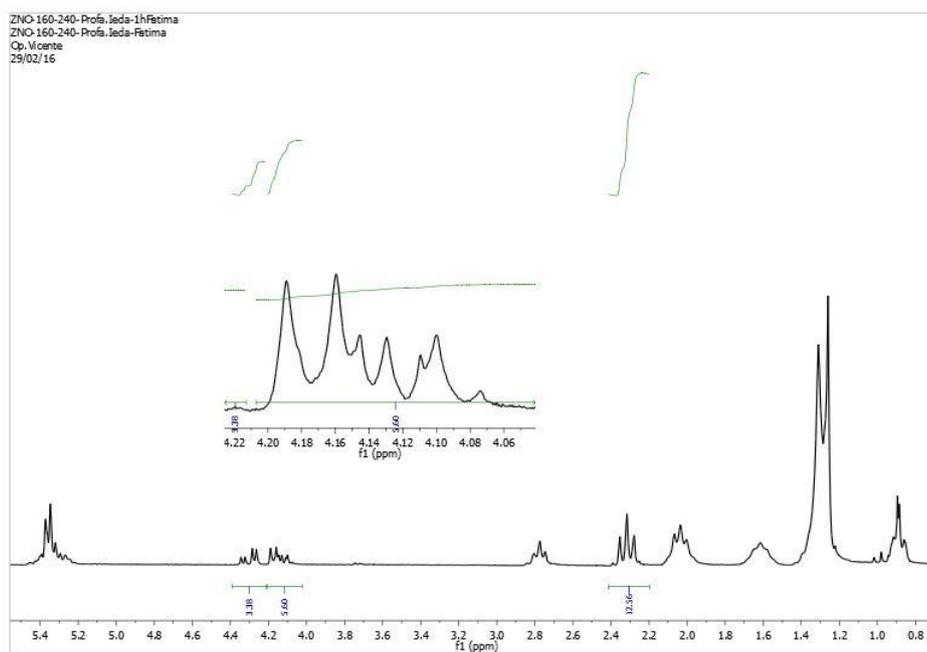
RMN  $^1\text{H}$  para a transesterificação catalisada por ZnO a 180 °C e 240 minutos.



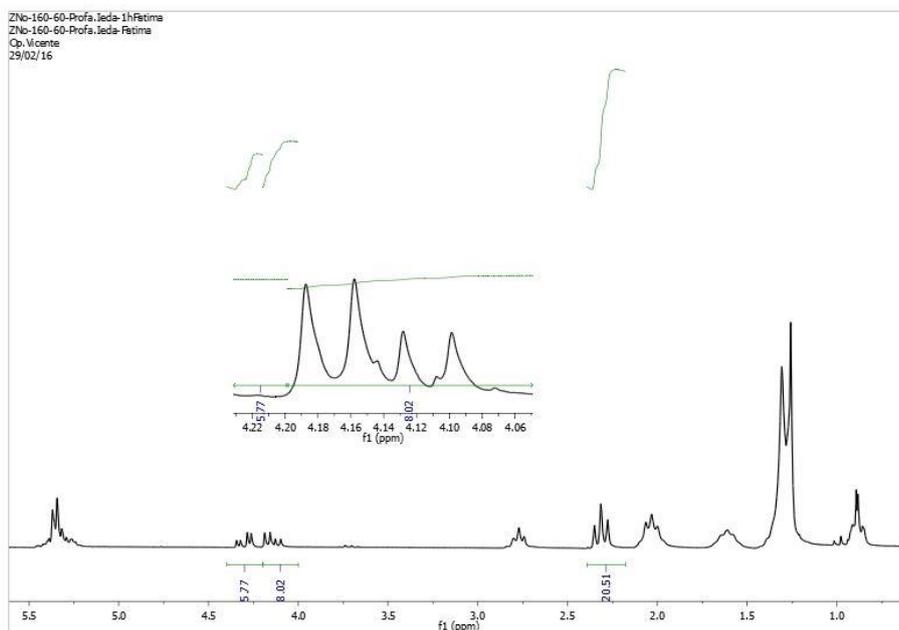
RMN  $^1\text{H}$  para a transesterificação catalisada por ZnO a 180 °C e 120 minutos.



RMN  $^1\text{H}$  para a transesterificação catalisada por ZnO a 160 °C e 240 minutos.



RMN  $^1\text{H}$  para a transesterificação catalisada por ZnO a 160 °C e 120 minutos.



### ANEXO 3

Gráficos para reações de 1ª e 2ª ordem gerados a partir do intervalo de 0 a 120 minutos para as reações catalisadas por ZnO

