

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**“Avaliação da Atividade Catalítica de Óxidos Cerâmicos na  
Conversão de Óleos Vegetais”**

**Gabriela Santilli do Nascimento Libanori\***

Dissertação apresentada como parte  
dos requisitos para obtenção do título  
de MESTRE EM QUÍMICA, área de  
concentração: FÍSICO-QUÍMICA.

**Orientador: Dr. Caue Ribeiro de Oliveira**

**\* bolsista CNPq**

**São Carlos – SP  
2011**

**Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da  
Biblioteca Comunitária da UFSCar**

L694aa

Libanori, Gabriela Santilli do Nascimento.

Avaliação da atividade catalítica de óxidos cerâmicos na conversão de óleos vegetais / Gabriela Santilli do Nascimento Libanori. -- São Carlos : UFSCar, 2011. 76 f.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2011.

1. Físico-química. 2. Nanopartículas. 3. Materiais cerâmicos. 4. Transesterificação. 5. Fotocatálise. 6. Óleos vegetais. I. Título.

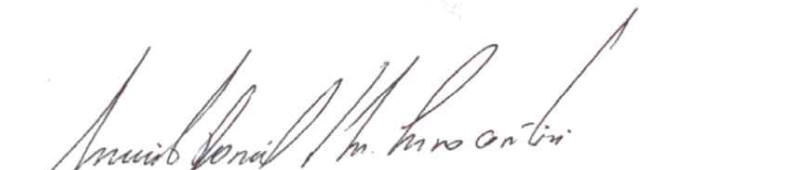
CDD: 541.3 (20<sup>a</sup>)


**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS**  
*Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia*  
*Departamento de Química*  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**  
**Curso de Mestrado Acadêmico**

---

*Assinaturas dos membros da banca examinadora que avaliaram e aprovaram a defesa de dissertação de mestrado acadêmico da candidata **Gabriela Santilli do Nascimento Libanori**, realizada em 04 de fevereiro de 2011:*

  
Dr. Cauê Ribeiro de Oliveira

  
Prof. Dr. Murilo Daniel de Mello Innocentini

  
Profa. Dra. Tânia Regina Giraldi

*Aos meus pais, Érico e Maria Lúcia,  
exemplos de força e dedicação. Aos meus  
irmãos Érica e Guilherme, meus  
melhores amigos e ao meu esposo Rafael,  
sem dúvida minha melhor escolha.*

*“A vida é como uma escola de pintura. As pinceladas são as nossas ações. Às vezes, damos pinceladas de mestre. Usamos o tipo certo de pincel, a mistura correta das cores e movimentos precisos. São as nossas boas ações. Aquelas que nos fazem dormir tranquilos e com um sorriso no rosto. Outras vezes, borramos todo o nosso quadro. Desejamos até jogar a tela fora e parar com tudo. Vamos dormir arrasados. Não se desespere. Por mais borrado que seu quadro esteja, você sempre pode pegar um pincel limpo, as tintas certas e pintar por cima. A única coisa que você não deve fazer é deixar os borrões aparecendo. Não interessa quão antigos eles sejam. Se estiverem lá, corrija-os. É corrigindo que aprendemos a não cometê-los e nos tornamos artistas cada vez melhores. Fazendo assim, não importa se teremos mais duzentos anos ou apenas mais um dia para nossa pintura. Quando formos chamados para expô-la, ela estará perfeita. Talento, tenho certeza, todos nós temos”.*

(Roberto Lopes - O Livro da Bruxa)

## **Agradecimentos**

A Deus, a quem sempre recorri nos momentos de angústia e dúvida. Pela vida e saúde. Por me iluminar, permitindo que eu alcançasse mais esta etapa da minha vida.

Ao meu orientador Dr Caue Ribeiro de Oliveira, pela orientação, conhecimento, apoio e amizade que possibilitaram a realização desse trabalho.

A minha grande amiga Dr<sup>a</sup> Elaine Cristina Paris e ao Prof. Dr Giovanni Pimenta Mambrini pela grande contribuição neste trabalho e pela amizade.

A todos os amigos da Embrapa, em especial a Elaine, Fábio, Vagner, Waldir, Marcos, Henrique, Francis, Gabriela, Fernanda e Marta, pela amizade e momentos maravilhosos que passamos juntos.

Ao meu amigo Juliano pela colaboração no trabalho experimental e pela amizade.

As amigas que deixaram saudade, Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Tania Giraldi e Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Andréa Malagutti, pelas trocas tão valiosas.

As minhas grandes amigas Elídia, Rafaela, Tatiana, Leilane, Cibeli e aos amigos Caio e Diogo pela amizade, por todo o apoio nos momentos difíceis que passei, pelas conversas e momentos agradáveis.

Aos amigos do LIEC que contribuíram de alguma forma, em especial a Priscila e ao Mário que me acompanham desde 2006.

Também gostaria de agradecer a Cristiane e Tatiana que em tão pouco tempo se tornaram minhas grandes amigas.

Aos amigos Peru, Babi, Nina, Priscila, Dalena, Mirian, Graciela, Vanessa, Daniela, Heloísa, Mariana, Pastel, Patrícia, Regina, Thaís e Luis, que mesmo à distância, sempre me deram força e souberam compreender minha ausência.

Ao Ricardo Gonçalves e ao Caio Gromboni pelas medidas de TG e ICP OES.

Aos funcionários, Ademir, Adriana, Madalena e Galo, pelo auxílio técnico, e a todos os funcionários da EMBRAPA pela contribuição para o desenvolvimento desse trabalho. Em especial aos amigos Rori, Ricas e Matteo pela amizade.

Ao Ricardo, Lidiana e Marcos Vinícius, agora também minha família, pela amizade e por me darem força nos momentos difíceis.

Aos meus pais e irmãos, que estiveram sempre presentes, me apoiando em todos os momentos desta e de outras caminhadas. Pela amizade e pelas palavras de conforto e carinho quando mais precisei.

Ao meu esposo Rafael, pelo estímulo que representa em minha vida, pela compreensão, amor, e pela força que me ajudou a suportar a saudade e fez com que eu chegasse até o fim.

A UFSCar (em especial ao DQ), ao LIEC e à EMBRAPA Instrumentação, pela oportunidade de usufruir de suas dependências e infraestrutura.

Ao CNPq pela bolsa concedida e aos demais órgãos de fomento pelo apoio financeiro.

Enfim, gostaria de agradecer a todos familiares e amigos que são importantes em minha vida e estiveram comigo ao longo dessa caminhada.

Muito obrigada!

## Publicações

1. **NASCIMENTO, G. S.**; PERES, J. A.; MAMBRINI, G. P.; PARIS, E. C.; RIBEIRO, C. "Evaluation of different ceramic oxides as heterogeneous catalysts for corn-oil methanolysis." Em andamento.
2. **NASCIMENTO, G. S.**; PERES, J. A.; MAMBRINI, G. P.; PARIS, E. C.; RIBEIRO, C. "Study of the influence of synthetic methods in catalytic activity of Zinc Oxide in transesterification reaction". Em andamento.
3. **NASCIMENTO, G. S.**; MAMBRINI, G. P.; MONTEIRO, G. C. M.; COLNAGO, L. A.; RIBEIRO, C. "Synthesis, characterization and catalytic activity of TiO<sub>2</sub>, SnO<sub>2</sub> and ZnO". ICAM, Rio de Janeiro, 2009.
4. **NASCIMENTO, G. S.**; MAMBRINI, G. P.; MONTEIRO, G. C. M.; COLNAGO, L. A.; RIBEIRO, C. "Síntese, caracterização e atividade catalítica de TiO<sub>2</sub>, SnO<sub>2</sub> e ZnO". Jornada Científica Embrapa, São Carlos, 2009.
5. **NASCIMENTO, G. S.**; PERES, J. A.; MAMBRINI, G. P.; COLNAGO, L. A.; RIBEIRO, C. "Photoassisted degradation of vegetable oil catalyzed by titanium oxide nanoparticles". IX SBPMat, Ouro Preto, 2010.
6. **NASCIMENTO, G. S.**; MAMBRINI, G. P.; PERES, J. A.; RIBEIRO, C. "Um estudo comparativo entre catalisadores heterogêneos e uma reação de transesterificação". II Jornada Científica da Embrapa, São Carlos, 2010.
7. PERES, J. A.; **NASCIMENTO, G. S.**; MAMBRINI, G. P.; RIBEIRO, C. "Catalytic activity of CaO, ZnO, CaTiO<sub>3</sub> and SrTiO<sub>3</sub> in biodiesel production". NANOAGRI, Águas de São Pedro, 2010.
8. **NASCIMENTO, G. S.**; PERES, J. A.; MAMBRINI, G. P.; RIBEIRO, C. "TiO<sub>2</sub>, SnO<sub>2</sub> and ZnO nanoparticles: a catalytic study". NANOAGRI, Águas de São Pedro, 2010.



## Lista de Tabelas

|   |    |
|---|----|
| <b>Tabela 3.1</b> - Proporções de água, óleo de milho e TiO <sub>2</sub> utilizadas na conversão do óleo de milho.....            | 25 |
| <b>Tabela 3.2</b> - Parâmetros operacionais do ICP OES para a determinação dos metais.....  | 33 |
| <b>Tabela 4.1</b> - Valores da área de superfície (AS) e potencial zeta para os óxidos e para o metanol.....                      | 39 |
| <b>Tabela 4.2</b> - Medidas da concentração dos íons metálicos em metanol residual, obtidas por ICP OES.....                      | 40 |
| <b>Tabela 4.3</b> - Principais AGL encontrados em óleos vegetais.....   | 41 |
| <b>Tabela 4.4</b> - Porcentagens de EM e AO resultantes da conversão do triacilglicerol a 70 e 150° C para os catalisadores.....  | 51 |
| <b>Tabela 4.5</b> - Denominação das amostras do ZnO utilizadas no processo catalítico.....  | 54 |
| <b>Tabela 4.6</b> - Porcentagens de EM e AO resultantes da conversão do triacilglicerol a 70 e 150°C para os óxidos de zinco..... | 61 |

## Lista de Figuras

|   |    |
|---|----|
| <b>Figura 1.1</b> - Formas que o óleo se encontra na água. (a) livre; (b) emulsionado.....  | 4  |
| <b>Figura 1.2</b> - Processo de formação de uma emulsão de óleo em água pela adição de um agente surfactante e agitação, e detalhe de uma micela água-óleo.....   | 5  |
| <b>Figura 1.3</b> - Esquema representativo da partícula de um semiconductor. BV: banda de valência; BC: banda de condução.....  | 8  |
| <b>Figura 1.4</b> - Gráficos da concentração vs tempo dos contaminantes atrazina e rodamina B, respectivamente.....   | 10 |
| <b>Figura 1.5</b> - Reação de transesterificação do triacilglicerol.....  | 11 |
| <b>Figura 1.6</b> - Estruturas cristalinas do óxido de titânio, sendo anatásio (tetragonal), brookita (romboedral) e rutilo (tetragonal), respectivamente.....  | 13 |
| <b>Figura 1.7</b> - Estrutura cristalina do óxido de estanho.....   | 14 |
| <b>Figura 1.8</b> - Estrutura cristalina do óxido de zinco.....   | 15 |
| <b>Figura 1.9</b> - Estrutura cristalina do titanato de cálcio.....   | 16 |
| <b>Figura 1.10</b> - Estrutura cristalina do óxido de cálcio.....   | 16 |
| <b>Figura 1.11</b> - Reações envolvidas no método da polimerização de complexos.....  | 20 |
| <b>Figura 3.1</b> - Sistema utilizado para a conversão do óleo de milho.....  | 25 |
| <b>Figura 3.2</b> - Sistemas utilizados para a conversão do óleo de milho: (a) o tubo de vidro utilizado a 70°C e (b) controlador de temperatura conectado a um suporte de aço com termopar acoplado, evidenciando-se o tubo de aço inox empregado, para a síntese a 150°C..... | 27 |

|   |    |
|---|----|
| <b>Figura 4.1</b> - Difractogramas de raios X das amostras: (a) SnO <sub>2</sub> , (b) TiO <sub>2</sub> , (c) ZnO, (d) CaTiO <sub>3</sub> e (e) CaO.....  | 36 |
| <b>Figura 4.2</b> - Imagens de microscopia eletrônica dos óxidos: (a) SnO <sub>2</sub> , (b) TiO <sub>2</sub> , (c) ZnO, (d) CaTiO <sub>3</sub> e (e) CaO.....  | 37 |
| <b>Figura 4.3</b> - Distribuição do tamanho do diâmetro das partículas para os óxidos: (a) SnO <sub>2</sub> , (b) ZnO, (c) CaTiO <sub>3</sub> e (d) CaO.....  | 38 |
| <b>Figura 4.4</b> - Reação de conversão do triacilglicerol em AGL e glicerol.....   | 41 |
| <b>Figura 4.5</b> - Estrutura química e espectro de RMN <sup>1</sup> H do triacilglicerol.....  | 42 |
| <b>Figura 4.6</b> - Espectros de RMN <sup>1</sup> H referentes ao óleo de milho, ácido oléico e à mistura resultante (a). Ampliação da região de 2,24 a 2,42 ppm (b).....   | 43 |
| <b>Figura 4.7</b> - Espectros de RMN <sup>1</sup> H referentes aos resultados da fotocatalise heterogênea para as diferentes proporções de TiO <sub>2</sub> :óleo:água.....   | 44 |
| <b>Figura 4.8</b> - Molécula do triacilglicerol e dos compostos orgânicos degradados por fotocatalise.....  | 45 |
| <b>Figura 4.9</b> - Espectros do triacilglicerol e do éster metílico (a). Ampliação da região de diferenciação entre o triacilglicerol e o óleo de milho (b).....   | 46 |
| <b>Figura 4.10</b> - Reação de transesterificação do triacilglicerol a éster metílico. Os átomos de hidrogênio que são referentes aos sinais do acoplamento do triacilglicerol e do éster metílico, estão em destaque.....            | 47 |
| <b>Figura 4.11</b> - Espectro de RMN <sup>1</sup> H da reação de transesterificação a 150°C utilizando o CaTiO <sub>3</sub> como catalisador. Ampliação da região do éster metílico (a). Ampliação da região do ácido oleico (b)..... | 48 |
| <b>Figura 4.12</b> - Gráfico em barras da porcentagem de conversão do triacilglicerol a 70 e 150°C para os catalisadores.....   | 52 |
| <b>Figura 4.13</b> - Imagens de microscopia eletrônica das amostras: (a) ZnO <sub>CM</sub> , (b) ZnO <sub>SV</sub> , (c) ZnO <sub>HTMW</sub> e (d) ZnO <sub>MPC</sub> .....   | 55 |

- Figura 4.14** - Distribuição do tamanho do diâmetro das partículas referentes às amostras: (a) ZnO<sub>CM</sub>, (b) ZnO<sub>SV</sub>, (c) ZnO<sub>HTMW</sub> e (d) ZnO<sub>MPC</sub>.....56
- Figura 4.15** - Espectros EDX das amostras: (a) ZnO<sub>CM</sub>, (b) ZnO<sub>SV</sub>, (c) ZnO<sub>HTMW</sub> e (d) ZnO<sub>MPC</sub>.....57
- Figura 4.16** - Difractogramas de raios X das amostras de ZnO utilizadas no processo catalítico (I). Ampliação da região de 25 a 60° do difratograma (II). Sendo: (a) ZnO<sub>CM</sub>, (b) ZnO<sub>SV</sub>, (c) ZnO<sub>HTMW</sub> e (d) ZnO<sub>MPC</sub>.....58
- Figura 4.17** - Espectros de FTIR das amostras (a) ZnO<sub>CM</sub>, (b) ZnO<sub>SV</sub>, (c) ZnO<sub>HTMW</sub> e (d) ZnO<sub>MPC</sub>.....60
- Figura 4.18** - Gráfico da perda de massa (%) vs temperatura (°C) dos óxidos de zinco (a). Gráfico da derivada VS temperatura (°C) dos óxidos de zinco (b).....61
- Figura 4.19** - Gráfico em barras da porcentagem de conversão do triacilglicerol a 70 e 150°C para os óxidos de zinco.....64

## Resumo

**AVALIAÇÃO DA ATIVIDADE CATALÍTICA DE ÓXIDOS CERÂMICOS NA CONVERSÃO DE ÓLEOS VEGETAIS:** Contaminantes orgânicos são um dos principais problemas relacionados à poluição das águas e do meio ambiente. Atualmente, os óleos vegetais representam um aspecto importante nesse tipo de poluição. A busca por novas alternativas para o tratamento adequado dos efluentes de compostos orgânicos deve ser considerada como uma prioridade dos profissionais que atuam nesta área, considerando as previsões de uma possível escassez de água potável. Deste cenário, o presente trabalho estudou a atividade fotocatalítica e catalítica de nanopartículas de óxidos cerâmicos frente à conversão de óleos vegetais. Para isso foram sintetizados os óxidos  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{CaTiO}_3$  e  $\text{CaO}$  pelo método da polimerização de complexos. A princípio, foram feitos estudos da atividade fotocatalítica do semicondutor  $\text{TiO}_2$ , sendo este o mais utilizado na literatura para processos de degradação de contaminantes orgânicos. Este processo foi realizado por meio de ensaios com óleo de milho refinado aplicando-se radiação ultravioleta (200-280nm), no entanto sem resultados satisfatórios. Como alternativa, foram feitos estudos acerca do potencial da reação de transesterificação como forma de converter os óleos vegetais em um material menos poluente. Para isso, foram realizados testes com diferentes óxidos, indo dos que apresentam um caráter mais básico aos que apresentam um caráter mais ácido. A medida do grau de conversão do óleo foi realizada por meio de Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio. Os resultados obtidos indicaram que o  $\text{CaO}$  e o  $\text{ZnO}$  são os mais eficientes para a conversão. Considerando-se que o  $\text{CaO}$  já é bastante conhecido na literatura como catalisador da transesterificação de óleos, optou-se por investigar mais detalhadamente o  $\text{ZnO}$ , visto que pouca literatura sobre este material foi produzida para tal aplicação. Assim, o  $\text{ZnO}$  foi sintetizado por síntese solvotermal e hidrottermal assistido por micro-ondas e correlacionado com o  $\text{ZnO}$  obtido pelo método da polimerização de complexos e comercial (Synth). Os resultados demonstraram que a atividade catalítica do  $\text{ZnO}$  é pouco influenciada pelo método de síntese, no entanto, a reação pode gerar tanto um éster de cadeia curta quanto ácidos graxos (como ácido oleico), dependendo do grau de hidroxilação de superfície obtida na síntese.

## Abstract

EVALUATION OF CATALYTIC ACTIVITY OF CERAMIC OXIDES ON THE CONVERSION OF VEGETABLE OILS: Organic pollutants are one of the major problems related to water and environmental pollution. Nowadays, vegetable oils represent a considerable source for water contamination. The search for new strategies to provide an appropriate treatment to organic effluents must be considered as a priority in the water decontamination, since it is predicted that the world is about to face scarcity of water resources. Along these lines, this work presents a detailed investigation on the photocatalytic activity of nanoparticles of semiconductor oxides on the conversion of vegetable oils. Firstly, studies concerning the photocatalytic activity of  $\text{TiO}_2$  have been performed, since it is the most used semiconductor oxide used on photodegradation processes. However, our experiments have shown that  $\text{TiO}_2$  nanoparticles are not an appropriate photocatalyst to the conversion of refined corn oil using ultraviolet radiation (200-280nm). Alternatively, additional investigations on the use of the transesterification reaction as a potential route for the conversion of vegetable oils were carried out. For this study, acid and basic semiconductor oxides, such as  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{CaTiO}_3$  and  $\text{CaO}$ , have been synthesized through the polymeric precursor route and their photocatalytic activity were compared to commercially available oxides. The conversion of corn oil was then assessed by means of  $^1\text{H}$  Nuclear Magnetic Resonance ( $^1\text{H-NMR}$ ). The results revealed that basic oxides, such as  $\text{CaO}$  and  $\text{ZnO}$  are the most efficient in the photodegradation process. Since  $\text{CaO}$  was just detailed studied regarding its activity in transesterification, a detailed study about  $\text{ZnO}$  in this process was done. In order to verify the influence of the synthesis method on the photocatalytic activity, a detailed study was performed by comparing  $\text{ZnO}$  obtained by different chemical routes, namely solvothermal, hydrothermal microwave and polymeric precursor methods, to the commercially available  $\text{ZnO}$ , supplied by Synth. The results showed that the synthesis method does not play a significant role on the  $\text{ZnO}$  photocatalytic activity. However, it has been demonstrated that the photodegradation process can generate both short- and long-chain esters, depending on the concentration of hydroxyl groups on the oxide surface.

## Sumário

|   |    |
|---|----|
| 1 - INTRODUÇÃO.....   | 1  |
| 1.1 - Métodos de tratamentos de efluentes oleosos.....  | 5  |
| 1.1.1 - Tratamento Físico.....  | 5  |
| 1.1.2 - Tratamento Biológico.....   | 6  |
| 1.1.3 - Tratamento Químico.....   | 6  |
| 1.2 - Catalisadores empregados no presente projeto para a conversão do óleo vegetal.....              | 13 |
| 1.3 - Nanomateriais e propriedades.....   | 17 |
| 1.4 - Sínteses de nanopartículas de óxidos catalisadores.....   | 18 |
| 1.4.1 - Método da polimerização de complexos.....   | 19 |
| 2 - OBJETIVOS.....  | 21 |
| 3 - MATERIAIS E MÉTODOS.....  | 22 |
| 3.1 - Sínteses dos óxidos catalíticos.....  | 22 |
| 3.1.1 - Método da Polimerização de Complexos.....   | 22 |
| 3.1.2 - Método Solvotermal.....   | 23 |
| 3.1.3 - Método Hidrotermal Micro-ondas.....   | 23 |
| 3.2 - Avaliação das atividades catalíticas dos óxidos obtidos frente a conversão do óleo vegetal..... | 25 |
| 3.2.1 - Fotocatálise Heterogênea.....   | 25 |
| 3.2.2 - Reação de Transesterificação.....   | 26 |
| 3.3 - Caracterizações dos materiais obtidos.....  | 27 |
| 3.3.1 - Difração de Raios x.....  | 27 |
| 3.3.2 - Medidas da área superficial pelo método fisissorção de N <sub>2</sub> .....                   | 29 |
| 3.3.3 - Microscopia Eletrônica de Varredura.....  | 29 |
| 3.3.4 - Espectroscopia na região do infravermelho.....  | 30 |
| 3.3.5 - Potencial Zeta.....   | 30 |
| 3.3.6 - Análise Termogravimétrica.....  | 31 |
| 3.3.7 - Técnica de Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado.....            | 32 |
| 3.3.8 - Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio.....  | 33 |
| 4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO.....   | 35 |
| 4.1 - Caracterização dos óxidos sintetizados.....   | 35 |

|   |    |
|---|----|
| 4.2 - Testes da atividade catalítica dos óxidos obtidos frente a conversão do óleo vegetal..... | 40 |
| 4.2.1 - Fotocatálise Heterogênea.....   | 40 |
| 4.2.2 - Reação de transesterificação.....   | 45 |
| 5 - CONCLUSÃO.....  | 65 |
| 6 - SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....   | 66 |
| 7 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....   | 67 |



## 1 - Introdução

---

A superfície da Terra é coberta por grandes extensões de água, abrangendo aproximadamente 71% de sua área. Dessa parte, 97% é constituída por água salgada e somente 3% por água doce. Uma grande parte da água doce encontra-se em forma de gelo nos pólos e, portanto, não está disponível para consumo. Resumindo, de toda a água na superfície da Terra, menos de 0,02% está disponível em rios e lagos na forma de água potável, pronta para consumo.<sup>1</sup> O Brasil dispõe de 15% dessa água, ou seja, dos 113 trilhões de m<sup>3</sup>, 17 trilhões podem ser encontrados no nosso país.<sup>2</sup> Aproximadamente 70% da água potável utilizada têm como finalidade seu emprego na agricultura, outros 20% são aplicados no uso industrial e os 10% restantes são destinados ao uso doméstico.<sup>3</sup>

Desde o início da civilização, os oceanos trabalharam efetivamente como depósito de lixo natural, garantindo a biodegradação na purificação das águas. Nos últimos 100 anos, são cada vez mais frequentes os desequilíbrios do meio marinho devido ao acúmulo de fatores contaminantes. Tecnicamente, a água é considerada contaminada quando esta já não pode ser utilizada para o uso em seu estado natural ou se foram alteradas as suas propriedades químicas, físicas e/ou biológicas. Suas principais fontes de contaminação são os resíduos industriais, agrícolas, urbanos e a extração de petróleo.<sup>3</sup>

Os recursos hídricos tem se tornado cada vez mais escassos para atender a crescente demanda, em função do crescimento populacional, do desperdício e do uso indiscriminado nas cidades, na agricultura e na indústria. A preocupação com uma gestão eficiente do uso da água é, nos dias atuais, foco de interesse não somente na agropecuária e indústria, como também é objeto de preocupação em termos de saúde pública e diferencial para um desenvolvimento econômico sustentável. Inúmeros processos de utilização da água implicam na geração de efluentes tóxicos ou ricos em atividade microbiana, impróprios para reutilização em atividades agrícolas e uso humano.<sup>4,5</sup> Por isso, a descontaminação de águas tem-se tornado foco de atenção de vários trabalhos de pesquisa.<sup>6-9</sup>

Dentre os materiais que representam riscos de poluição à água, a contaminação causada por óleo combustível e residual merece atenção especial, sendo uma das mais sérias causas do desequilíbrio ambiental.<sup>10</sup>

Com o aumento do consumo de petróleo e devido à distância entre os locais de retirada e os locais de utilização do mesmo é que surgem problemas ambientais. O derramamento do óleo combustível ocorre normalmente devido a embarcações despreparadas, explosões de poços, tanques com capacidade inferior ao conteúdo existente entre outros.<sup>3</sup> Em contato com a água, uma fina camada de óleo se forma sobre a superfície, bloqueando a passagem de ar e luz, impedindo a respiração e a fotossíntese dos seres vivos existentes.<sup>11,12</sup> O caso mais recente sobre derramamento de óleo combustível foi o ocorrido no dia 20 de abril de 2010 no Golfo do México, onde uma explosão na plataforma da British Petroleum Deepwater Horizon fez com que uma quantidade entre 3 e 4 milhões de barris de petróleo vazasse, fazendo deste a pior catástrofe ambiental da história dos Estados Unidos.<sup>13</sup> Podemos citar outros casos parecidos de derramamento de óleo, como o provocado pelo navio *Exxon Valdez* no Alasca em 1989<sup>14</sup> e o rompimento da plataforma *Ixtoc I* na Baía de Campeche no México em 1979.<sup>15</sup>

Já o descarte do óleo residual no meio ambiente não é muito discutido, apesar de suas consequências ambientais serem muito semelhantes às da contaminação por petróleo – a formação de filmes sobrenadantes que impermeabilizam a massa líquida.<sup>12</sup> Assim, devido à falta de informação, a população acaba fazendo seu descarte incorretamente causando sérios danos ambientais.<sup>16</sup> Segundo a Associação Brasileira das Indústrias de Óleo, são consumidos 4 bilhões de litros de óleo por ano no nosso país. Desse total, 200 milhões são descartados de forma incorreta, o suficiente para contaminar 5 trilhões de litros de água – de acordo com a Companhia de Saneamento Básico do Estado de São Paulo (Sabesp), cada litro de óleo polui mais de 25 mil litros de água.<sup>17,18</sup> Quando esses resíduos atingem os esgotos, sendo descartados pelas pias e vasos sanitários, causam entupimentos nas tubulações podendo acarretar o refluxo da água para dentro das residências, mau cheiro, além de servir de alimento para insetos e roedores aumentando a reprodução destes e, conseqüentemente, o número de doenças.<sup>12</sup>

O óleo descartado no esgoto também pode atingir as estações de águas residuárias, encarecendo o processo de tratamento em até 45%.<sup>19</sup> O descarte diretamente no solo impede a permeação do oxigênio e da água, podendo causar enchentes e empobrecendo o solo, tornando-o inapropriado para o cultivo. Também pode atingir reservas superficiais e subterrâneas de água, comprometendo sua

qualidade e seus devidos usos.<sup>12</sup> Se descartado no aterro sanitário junto com o lixo doméstico comum, o óleo também pode entrar em contato com os lençóis freáticos além de ser um desperdício de matéria prima energética e nutricional para indústrias e seres vivos.<sup>12,16</sup>

Existem ONGs e cooperativas<sup>20-22</sup> que atuam no ramo da coleta e reciclagem do óleo residual. No Brasil, as tecnologias mais utilizadas para reciclagem de óleo vegetal usado em frituras são: a saponificação, a produção de biodiesel e como constituinte de ração animal.<sup>12,23</sup> O sabão feito pela saponificação é biodegradável em ambiente natural, porém, em grandes quantidades pode causar impactos negativos devido à espuma que pode gerar frente a escoamentos muito turbulentos e altas concentrações, além da elevada quantidade da base necessária para a formação do sabão, o que encarece o processo.<sup>12</sup> A produção de biodiesel a partir do óleo de fritura residual demanda uma quantidade muito grande dessa matéria-prima. Como a produção desse resíduo não apresenta quantidade fixa em uma determinada faixa de período, a operação de pequenas unidades torna-se economicamente inviável.<sup>12,23</sup> Por fim, o uso em rações para gados ainda está sendo pesquisada, não sendo ainda uma alternativa de grande porte.<sup>12,23</sup> Apesar de haver grande ênfase em programas de recolhimento de óleo residencial, processos de descontaminação em estações de tratamento ainda são necessários, pois o descarte de óleos continua ocorrendo em quantidades significativas. Estima-se que 1,3 milhão de litros de óleo sejam coletados todo mês na Grande São Paulo, o que corresponde a apenas 5% do total descartado.<sup>21,24</sup>

Óleos vegetais são basicamente compostos por triacilgliceróis (ou triglicerídeos), que são cadeias de ácidos graxos ligadas ao glicerol (ou glicerina). Eles entram em contato com água em muitos processos industriais, porém a contaminação doméstica é significativa. O recolhimento desse tipo de efluente é bastante difícil, pois a presença de substâncias surfactantes e partículas sólidas fazem com que o óleo se apresente de várias formas nos efluentes líquidos. As formas mais comuns são: livre, disperso, emulsificado e dissolvido, sendo que, cada um apresenta certo grau de dificuldade de ser separado da água. Algumas dessas formas se encontram na Figura 1.1.<sup>25</sup>

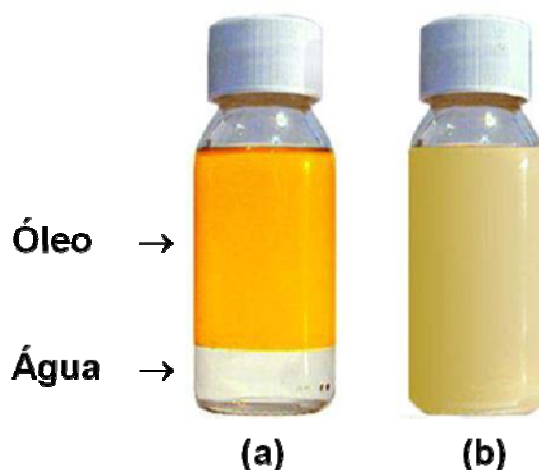


FIGURA 1.1 - Formas que o óleo se encontra na água. (a) livre; (b) emulsionado.<sup>26</sup>

O óleo livre é constituído por gotas com diâmetro superior a  $150\mu\text{m}$ ,<sup>25</sup> possui uma fase em suspensão visivelmente distinta da fase aquosa, ou seja, não se misturam.<sup>26</sup> Nesse estado, o óleo livre é separado da água com relativa facilidade por processos convencionais de separação gravitacional.<sup>25,26</sup> Quando está na forma de óleo disperso apresenta gotas entre  $50$  e  $150\mu\text{m}$  e também pode ser removido de forma gravitacional. A dificuldade dessa separação depende do tamanho e da distribuição do tamanho destas gotas. O óleo emulsionado (gotas com diâmetro  $< 50\mu\text{m}$ ) e o óleo dissolvido são de difícil remoção, dificultando a separação por métodos gravitacionais, sendo necessária a utilização de processos mais sofisticados.<sup>25</sup>

Uma emulsão é composta por inúmeras **micelas**, que são as unidades básicas que compõe esse sistema. Para que exista uma emulsão, deve haver uma dispersão mecânica do óleo na água, ou vice versa. O meio deve ainda conter algum agente surfactante que seja capaz de estabilizar as gotículas de uma fase no interior da outra fase, impedindo a sua coalescência, entre os surfactantes mais comuns podemos citar os detergentes. Os compostos que exibem essa característica consistem em moléculas orgânicas que contêm, ao mesmo tempo, longas cadeias apolares de hidrocarbonetos (parte hidrofóbica, que irá interagir com óleo) e uma extremidade polar (uma função orgânica iônica hidrofílica que se interage com a água). O processo de formação de uma micela se encontra na Figura 1.2.<sup>26</sup>

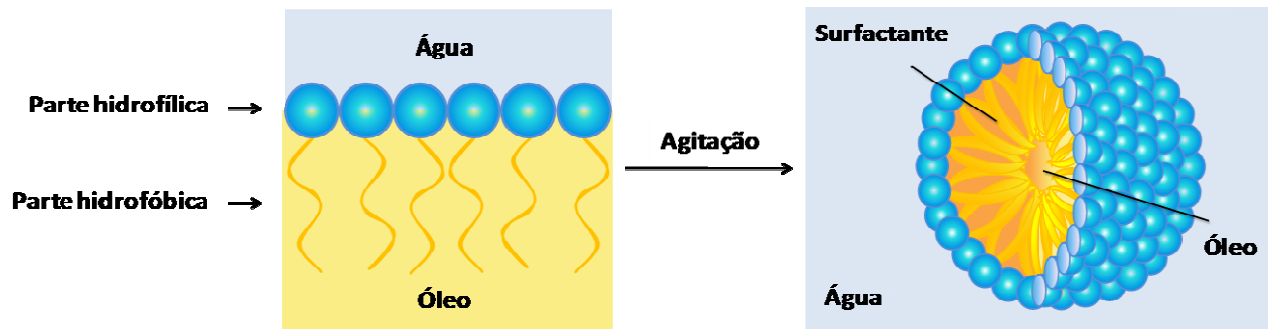


FIGURA 1.2 - Processo de formação de uma emulsão de óleo em água pela adição de um agente surfactante e agitação, e detalhe de uma micela água-óleo.<sup>26</sup>

Independente da forma que o óleo se apresenta, o descarte da solução oleosa só é permitido depois que o óleo e os sólidos em suspensão são removidos.<sup>25</sup> Os órgãos de controle ambiental estipulam limites rigorosos para o descarte de efluentes industriais.<sup>4,5</sup> No Brasil, segundo a Resolução CONAMA 357 (2005), a concentração máxima permitida de teor de óleos vegetais e gorduras animais no lançamento de efluentes, é de  $50 \text{ mg L}^{-1}$ .<sup>27</sup>

Para a conservação de nossa herança ambiental e recursos naturais para as futuras gerações, soluções economicamente viáveis devem ser desenvolvidas com o objetivo de reduzir o consumo de recursos, deter a poluição e conservar habitat naturais.<sup>28</sup>

## 1.1 - Métodos de tratamentos de efluentes oleosos

Existem inúmeras técnicas utilizadas para separação de misturas de óleo em água. Entretanto, o método de tratamento considerado adequado é uma função das características do efluente (concentração do óleo, tamanho de gota, etc.) e capacidade específica desejada,<sup>25</sup> além de que devem apresentar baixo custo operacional e elevada eficiência. Dentre os processos convencionais de tratamento, estão os tratamentos físicos, biológicos e químicos.<sup>29</sup>

### 1.1.1 - Tratamento Físico

Os separadores gravimétricos, tais como a decantação e a centrifugação, são frequentemente utilizados para a separação do óleo, livre e disperso, na água. Normalmente, para remoção do óleo emulsificado é utilizada a

técnica da flotação auxiliada pela quebra da emulsão com adição de coagulantes e/ou polímeros floculantes. Porém, a flotação apresenta custos operacionais elevados.<sup>25,26,30</sup>

### **1.1.2 - Tratamento Biológico**

Existem dois tipos de tratamento biológico: o aeróbio e o anaeróbio. Contudo, apenas o aeróbio pode ser considerado como economicamente viável, uma vez que o processo anaeróbio é muito lento.<sup>29</sup> Os processos biológicos são utilizados para a remoção de matéria orgânica dissolvida.<sup>25,28,30</sup>

### **1.1.3 - Tratamento Químico**

Os métodos químicos são utilizados para remover material coloidal, cor, turbidez, odor, ácidos e óleos. No entanto, os reagentes químicos empregados são de custo elevado.<sup>30</sup> Os avanços de tratamento utilizando processos químicos procuram de maneira geral uma alternativa que permita, não somente a remoção das substâncias contaminantes, como também a sua completa mineralização e baixos custos de implementação.<sup>31</sup>

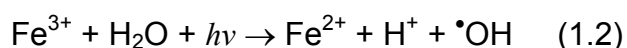
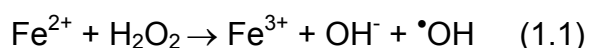
Atualmente, os métodos que mais têm se destacado para o tratamento de efluentes contaminados são os baseados em Processos Oxidativos Avançados (POA's). Esses processos são considerados sustentáveis a longo prazo e apresentam alta eficiência na degradação de inúmeros compostos orgânicos, podendo até decompô-los em compostos minerais como CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O e sais inorgânicos.<sup>32,33</sup> Outro método também possível é a redução das cadeias orgânicas por meio de reações de transesterificação, o que aumenta a biodegradabilidade do resíduo. Esse método é muito estudado na literatura para a formação de biodiesel.<sup>34,35</sup> Uma breve descrição destes métodos é apresentada a seguir.

#### **a) Processos Oxidativos Avançados**

Esses processos se baseiam na geração de radicais hidroxilas (<sup>•</sup>OH), os quais possuem alto poder oxidante ( $E^{\circ} = 2,8 \text{ V}$ ),<sup>31,36</sup> vida curta e são não-seletivos. Dessa maneira, podem degradar vários tipos de compostos orgânicos,

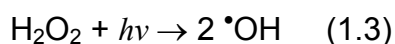
promovendo sua completa mineralização ou convertendo-os em produtos menos agressivos ou mais biodegradáveis.<sup>33</sup> Dentre os processos oxidativos existentes, três merecem destaque pela eficiência: a reação foto-Fenton, a fótólise do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e a fotocatalise heterogênea.<sup>31</sup>

O reagente de Fenton é conhecido há bastante tempo (final do século 19), mas só recentemente após a descoberta da ação da luz UV na reação, teve seu reconhecimento como uma poderosa ferramenta no tratamento de efluentes aquosos contendo poluentes não biodegradáveis. Seu mecanismo reacional consiste na decomposição de peróxido de hidrogênio em meio ácido na presença de íons ferrosos (Fe<sup>2+</sup>), levando à formação de radicais hidroxila e à oxidação dos íons Fe<sup>2+</sup> (Equação 1.1). Então, os íons Fe<sup>3+</sup> são reduzidos pela ação da radiação UV na presença de água, os quais podem reagir novamente com o H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, promovendo uma contínua fonte de radicais hidroxila (Equação 1.2).<sup>37,38</sup>

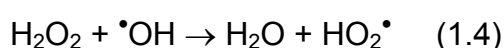


Entretanto, a concentração de ferro em solução deve ser posteriormente controlada, de forma a se obter um descarte do material dentro das normas de regulamentação.<sup>32</sup>

A formação de radicais hidroxilas via peróxido de hidrogênio e radiação UV possui um mecanismo bem simples, que se encontra na Equação 1.3.



Uma das desvantagens da fótólise do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> na formação de radicais hidroxila está na utilização de uma alta quantidade de energia (luminosa) para a formação dos pares elétron – buraco.<sup>32</sup> Adicionalmente, se um excesso de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> é usado, radicais hidroxila produzem radicais hidroperoxilas (Equação 1.4), os quais são menos reativos e, portanto, contribuem menos na degradação oxidativa de compostos orgânicos.<sup>39</sup>



Já a fotocatalise heterogênea envolve a ativação de um semicondutor (geralmente  $\text{TiO}_2$ ) por radiação artificial ou luz solar.<sup>12</sup> Quando um fóton incide sobre a superfície de um semicondutor com energia  $h\nu$ , igual ou maior à energia de “bandgap” do semicondutor, um elétron ( $e^-$ ) é promovido da Banda de Valência (BV) para a Banda de Condução (BC), deixando um buraco ( $h^+$ ) na BV.<sup>40,41</sup> O elétron e o buraco podem se recombinar, liberando energia em forma de calor ou luz, ou agirem como aceptores e doadores de elétrons para espécies que estejam adsorvidas na superfície do semicondutor. A fotooxidação então ocorre quando o par elétron-buraco não se recombina e o elétron livre atua como um agente redutor, enquanto o buraco atua como um agente oxidante. Dessa forma, a eficiência da fotocatalise depende da competição entre estes dois processos.<sup>12</sup> A Figura 1.3 ilustra o processo de produção de radicais pela fotocatalise usando semicondutores.

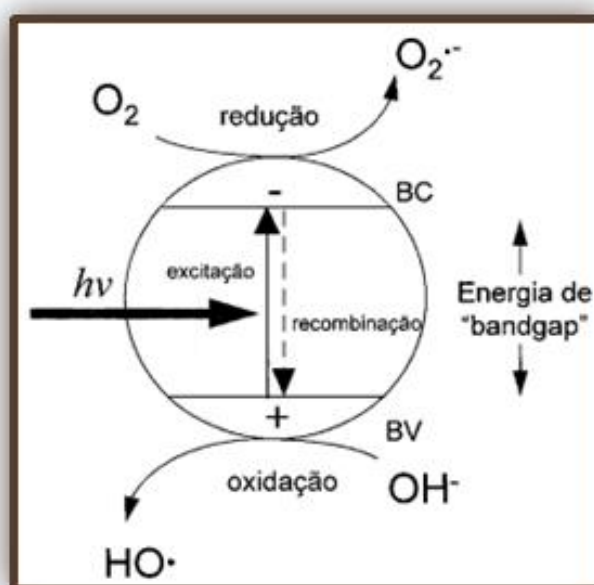
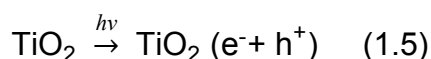


FIGURA 1.3 - Esquema representativo da partícula de um semicondutor. BV: banda de valência; BC: banda de condução.

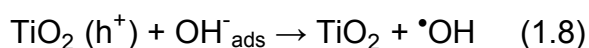
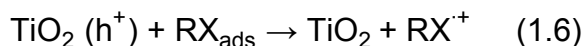
Apesar de alguns semicondutores como ZnO e CdS serem capazes de promover a oxidação de contaminantes orgânicos, o  $\text{TiO}_2$  é mais usado, principalmente devido a sua alta fotoatividade e estabilidade em larga faixa de pH.<sup>33</sup> O dióxido de titânio pode existir em três formas cristalográficas distintas: anatase (tetragonal), rutilo (tetragonal) e brookita (ortorrômbica).<sup>42</sup> Em todas estas fases o cátion  $\text{Ti}^{4+}$  se encontra hexacoordenado por ânions oxigênio. A diferença entre elas é a maneira como estes octaedros ligam entre si.<sup>43</sup> Na anatase são conectados por



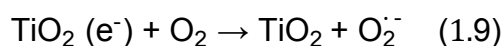
seus vértices, no rutilo, as bordas estão conectadas, e na brookita os vértices e arestas são conectados.<sup>44</sup> Entre as três formas, a anatase é a forma mais ativa, pois apresenta baixa recombinação elétron/buraco.<sup>33</sup> Seu espectro de absorção com “*bandgap*” de 3,2 eV, que corresponde a absorção óptica em 387 nm, permite sua excitação nas regiões de UVC (200-280 nm), UVB (280-320 nm), UVA (320-380 nm).<sup>42</sup> Quando ocorre absorção de fótons na superfície do semicondutor, é gerado um par elétron/buraco<sup>33</sup> (Equação 1.5):



Esse par pode sofrer recombinação ou migrar para a superfície do catalisador.<sup>33</sup> Na BV, duas reações de oxidação podem ser observadas: a transferência eletrônica direta do substrato orgânico (molécula) a ser degradado, RX, para o buraco ( $h^+$ ) (Equação 1.6), ou a transferência eletrônica das espécies ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{OH}^-$ ) adsorvidas para o buraco (Equações 1.7 e 1.8), formando os radicais hidroxila ( $\cdot\text{OH}$ ).<sup>42</sup>



Na BC, os elétrons são transferidos para um aceptor de elétrons. Como no processo de fotodegradação oxidativa o oxigênio molecular geralmente está presente, a transferência eletrônica geralmente ocorre da banda de condução do fotocatalisador para o oxigênio molecular dissolvido (Equação 1.9).<sup>42</sup>



Muitos trabalhos têm demonstrado ser possível a completa degradação de contaminantes orgânicos como fenol, hidrocarbonetos clorados, inseticidas, corantes e outros na presença de  $\text{TiO}_2$ .<sup>42,45</sup>

MOURÃO *et al.*<sup>46</sup> fizeram a degradação da atrazina (pesticida) e rodamina B (corante) em um fotorreator utilizando  $\text{TiO}_2$  revestido com  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ . Como se pode observar pelos resultados da Figura 1.4, a diminuição da concentração dos contaminantes mostra a evolução da degradação, sendo que, em 50 minutos e 7 horas de tratamento, foi possível degradar aproximadamente 85% de atrazina e 55% de rodamina B.

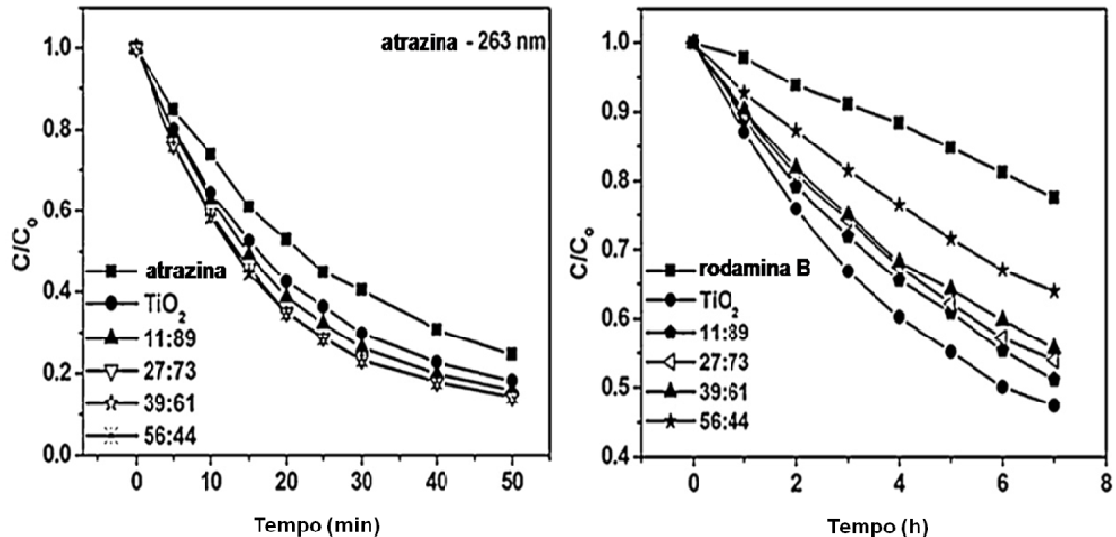


FIGURA 1.4 - Gráficos da concentração em função do tempo dos contaminantes atrazina e rodamina B, respectivamente.<sup>46</sup>

Um dos aspectos interessantes da fotocatalise heterogênea é a possibilidade da utilização de luz solar para ativação do semicondutor, como mostra o trabalho de VARGAS *et al.*<sup>47</sup>, que fizeram a degradação de uma mistura de poluentes orgânicos: p-nitrofenol, naftaleno e dibenzotiofeno, em um reator tubular em escala piloto. O resultado obtido foi de 90% de degradação em 60 min para o naftaleno e dibenzotiofeno e 40% de degradação em 180 min para o p-nitrofenol.

### **b) Reação de transesterificação**

A transesterificação é uma maneira de converter o óleo vegetal, pela redução do triglicerídio a três ésteres simples mais oxidáveis e portanto mais rapidamente biodegradáveis.<sup>48</sup> Essa reação também é utilizada para produzir biodiesel, um biocombustível que surgiu como uma alternativa para substituir o diesel de petróleo. Além de ser totalmente compatível com este combustível fóssil

em praticamente todas as propriedades, apresenta várias vantagens, tais como, a redução nas principais emissões presentes nos gases de exaustão, é derivado de matérias-primas renováveis de ocorrência natural, entre outras.<sup>48</sup> Porém, alguns dos problemas inerentes ao biodiesel estão relacionados ao seu alto custo, as propriedades de fluxo (viscosidade, por exemplo) quando utilizado em locais de clima frio, ao aumento da emissão dos óxidos nítricos (NO<sub>x</sub>), e principalmente à sua baixa estabilidade quando exposto ao ar (estabilidade à oxidação).<sup>48,49</sup> Essa desvantagem quanto a estabilidade do biocombustível é uma vantagem do ponto de vista ambiental, já que este é um composto facilmente degradável. Deste modo, a conversão do óleo vegetal em biodiesel pode ser uma alternativa para acelerar o processo de degradação do mesmo.

Na reação de transesterificação, os triacilgliceróis (ésteres de glicerol) que compõem o óleo vegetal, reagem com o álcool na presença de um catalisador, formando os alquil ésteres correspondentes da mistura de ácidos graxos que são encontrados no óleo vegetal. A Figura 1.5 representa essa reação.<sup>35,48</sup>

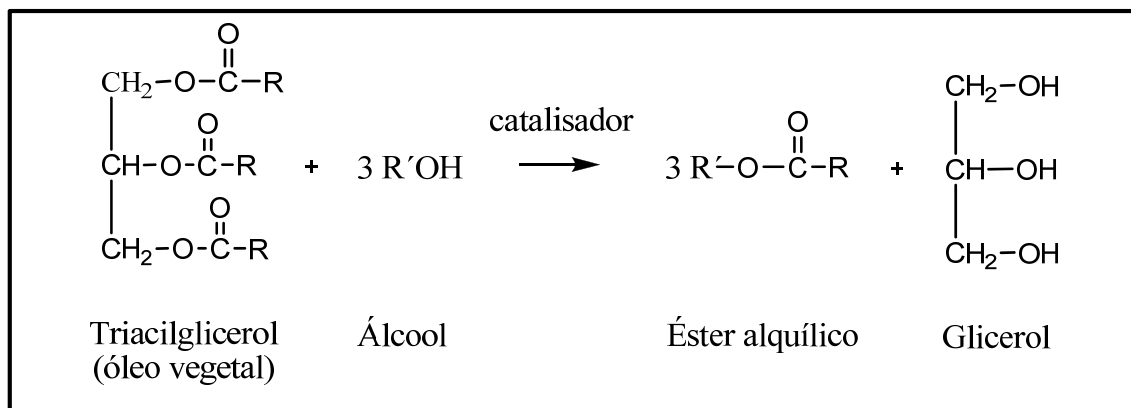


FIGURA 1.5 - Reação de transesterificação do triacilglicerol.

A transesterificação do óleo vegetal para o éster alquílico pode ser realizada via catálise básica, ácida ou enzimática.<sup>50</sup> Um bom catalisador deve possuir uma alta atividade e estabilidade durante um longo período de tempo. No entanto, o seu atributo principal é a seletividade. A seletividade de um catalisador é definida pela capacidade de conversão de um reagente, segundo um mecanismo de reação específico, obtendo-se o(s) produto(s) desejado(s).<sup>51</sup>

Catalisadores homogêneos básicos como KOH, NaOH e alcóxidos, são preferidos industrialmente em relação aos catalisadores ácidos (HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)<sup>52</sup>

devido apresentarem menor tempo de reação, alta atividade catalítica em condições moderadas de reação e não serem corrosivos aos equipamentos.<sup>50</sup> Entretanto, o uso desses catalisadores apresenta algumas desvantagens, como sua difícil remoção do meio reacional, grande geração de água residual produzida e a emulsificação, que é a formação de sabão devido à hidrólise dos ésteres, reduzindo o rendimento do produto desejado e dificultando a separação da glicerina com o éster.<sup>53,54</sup>

Muitos estudos têm sido amplamente realizados com o intuito de substituir os catalisadores homogêneos por catalisadores heterogêneos.<sup>52,55,56</sup> Catalisadores heterogêneos são aqueles que não estão na mesma fase que os reagentes e não são consumidos pelas reações.<sup>51</sup> Dentre as vantagens do uso dos catalisadores heterogêneos estão a fácil remoção do meio reacional, podendo ser reutilizados várias vezes e apresentando um caráter menos corrosivo.<sup>57-59</sup> Atualmente, diversos tipos de catalisadores heterogêneos têm sido explorados para a obtenção de éster alquílico, tais como: óxidos cerâmicos,<sup>57,60</sup> carbonatos alcalinos<sup>61</sup> e vários compostos de metais alcalinos suportados em sílica ou zeólitas.<sup>62,63</sup>

CaO é o catalisador heterogêneo mais estudado e que, devido à elevada basicidade, leva a uma atividade mais eminente para transesterificação do éster.<sup>57,60,61</sup> Outros óxidos metálicos nanocristalinos com potencial aplicação na transesterificação, como o TiO<sub>2</sub> sulfatado,<sup>59</sup> ZnO,<sup>64</sup> SnO<sub>2</sub><sup>55</sup> e CaTiO<sub>3</sub><sup>60</sup> também têm sido estudados. No entanto, existem poucos trabalhos a fim de comparar a eficácia da reação de transesterificação com relação à basicidade destes catalisadores.<sup>56,60,65</sup>

A atividade catalítica de sólidos está diretamente relacionada com a área superficial específica do material. Quanto menor o tamanho da partícula, maior é a área superficial específica disponível por grama de material.<sup>43</sup> Espera-se assim que a utilização de óxidos nanoparticulados, com tamanhos entre 1 e 100 nm, deva melhorar muito o processo da transesterificação em termos de atividade catalítica. Cabe ressaltar que os trabalhos mostrados na literatura não há menção quanto à utilização de óxidos nanoparticulados, e sim de óxidos comerciais, sem especificações quanto ao tamanho de partícula. Desta forma, estima-se que maiores avanços podem ser alcançados com a utilização destas nanopartículas como catalisadores.

## 1.2 - Catalisadores empregados no presente projeto para a conversão do óleo vegetal

### a) $TiO_2$

O dióxido de titânio apresenta três principais polimorfos: anatásio, brookita e rutilo, mostrados na Figura 1.6. Algumas aplicações existentes de nanomateriais de  $TiO_2$  são seu uso em biomateriais, proteção de corrosão, fotocatalise, pigmentos, sensor de gás, células solares, dielétricos de elevadas constantes e altas resistências elétricas, dentre outras.<sup>44,66,67</sup> A versatilidade deste material faz com que o mesmo seja um dos óxidos mais estudados atualmente.<sup>43</sup> A literatura tem mostrado vários métodos de síntese de  $TiO_2$  nanoestruturado, como método hidrotermal, método solvotermal, método sol-gel, método de coprecipitação eletrodeposição, deposição química de vapor, deposição física de vapor e método de oxidação direta.<sup>44,68</sup>

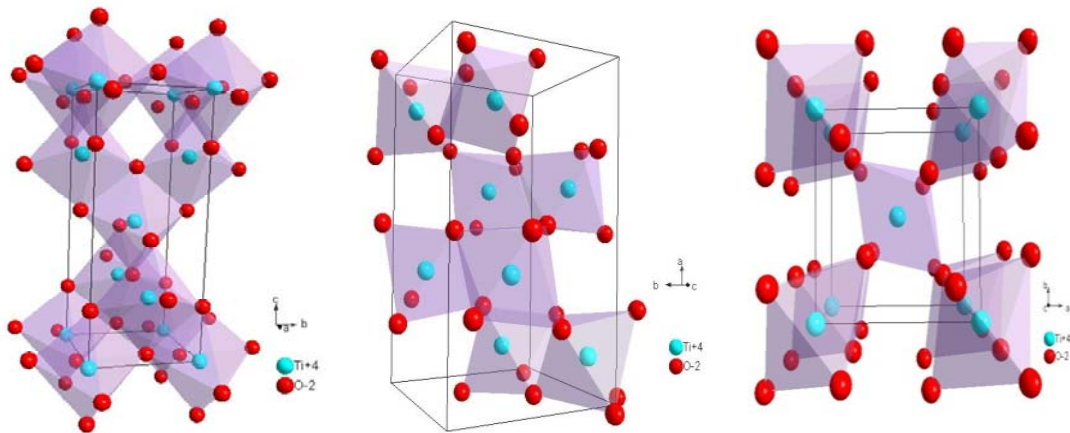


FIGURA 1.6 - Estruturas cristalinas do óxido de titânio, sendo anatásio (tetragonal), brookita (romboedral) e rutilo (tetragonal), respectivamente.

### b) $SnO_2$

O  $SnO_2$ , na sua fase mais estável *cassiterita*, é a forma mais comum em que se encontra o estanho (Sn) na natureza. O dióxido de estanho é um semicondutor natural do tipo-n e apresenta a mesma estrutura de octaedro que o  $SnO_6$  (Figura 1.7).<sup>69</sup> As aplicações tecnológicas deste material incluem o

desenvolvimento de células solares, dispositivos óptico-eletrônicos, displays de cristal líquido, catalisadores, resistores elétricos e sensor de gases.<sup>69,70-72</sup>

Várias pesquisas estão concentradas nos mais diferentes métodos de obtenção de SnO<sub>2</sub> nanocristalino, principalmente com o intuito de melhorar as suas propriedades físico-químicas. Entre os métodos mais empregados pode-se citar coprecipitação, sol-gel, condensação de fase gasosa, micro-emulsão, microondas, oxidação de estanho metálico, precursor polimérico e rotas hidrotérmicas, entre outras.<sup>72-75</sup>

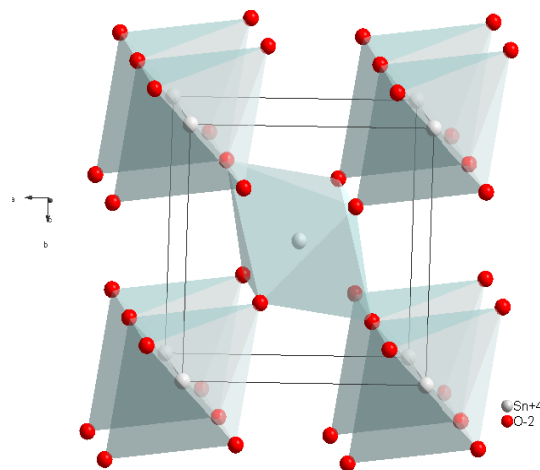


FIGURA 1.7 - Estrutura cristalina do óxido de estanho.

### c) ZnO

O óxido de zinco é um composto semiconductor com estrutura cristalina hexagonal do tipo wurtzite (Figura 1.8).<sup>76</sup> É considerado um óxido anfótero, pois possui propriedades superficiais intermediárias entre os óxidos ácidos e os óxidos básicos. Por apresentar um gap de energia de 3,37 eV, características piezoelétricas, estabilidade química e biocompatibilidade, uma série de possíveis aplicações práticas são estudadas para este material, como em fotocatalise, transdutores piezoelétricos, aditivos em óleos lubrificantes, varistores, materiais luminescentes, sensores, pigmentos, protetor solar, materiais farmacêuticos, entre outras.<sup>77-79</sup>

Desta forma, a busca por óxido de zinco com tamanho de partícula em escala nanométrica, característica esta que leva a obtenção de materiais de alto desempenho, tem levado ao desenvolvimento de vários métodos químicos em escala de laboratório. Entre os vários métodos de síntese química que vem sendo

utilizado para a preparação de nanopartículas de ZnO podemos citar o método de sol-gel, spray pirólise, reação por combustão via líquida, decomposição térmica, deposição química de vapor, síntese hidrotérmica, spray-drying e o método dos precursores poliméricos.<sup>77,80</sup>

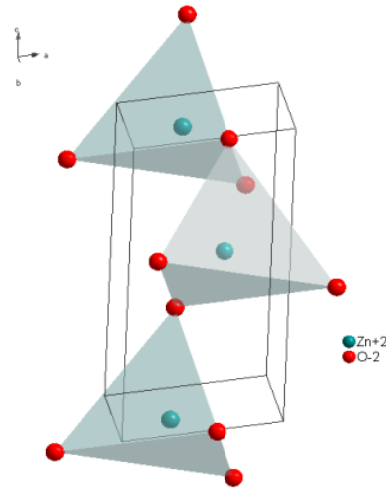


FIGURA 1.8 - Estrutura cristalina do óxido de zinco.

#### **d) $\text{CaTiO}_3$**

O titanato de cálcio é um óxido misto do tipo perovskita que exibe uma estrutura ortorrômbica, conforme ilustrado na Figura 1.9.<sup>81-83</sup> O  $\text{CaTiO}_3$  têm sido amplamente utilizado em capacitores, memórias não voláteis, sensores piroelétricos, fotocatalises, dispositivos eletroópticos e aparelhos eletrônicos.<sup>81,82,84</sup> Diferentes métodos têm sido relatados na literatura para a síntese de pós  $\text{CaTiO}_3$ , tais como sol-gel, co-precipitação, solvotermal, hidrotérmal e dos precursores poliméricos.<sup>83,84</sup>

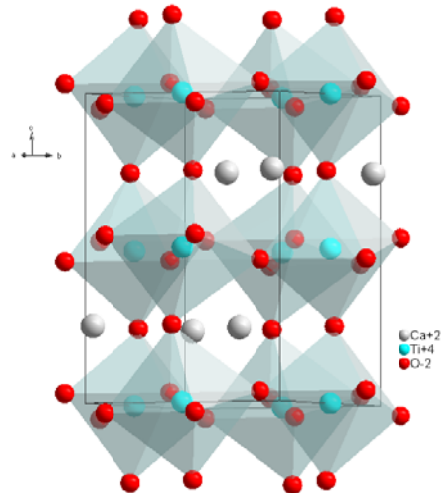


FIGURA 1.9 - Estrutura cristalina do titanato de cálcio.

### e) $\text{CaO}$

O óxido de cálcio apresenta uma estrutura octaédrica (Figura 1.10), e industrialmente é preparado pela calcinação de carbonato de cálcio em um forno de cal especial a temperaturas superiores a  $800^\circ\text{C}$ , decompondo-se em dióxido de carbono e óxido.<sup>35</sup> O  $\text{CaO}$  é amplamente utilizado na indústria cerâmica, siderúrgica farmacêutica como agente branqueador ou desodorizador, também tem emprego como catalisador, na purificação do açúcar e em argamassas e cimentos. Na agricultura é usada para tratar a acidez do solo.<sup>52,58,85</sup>

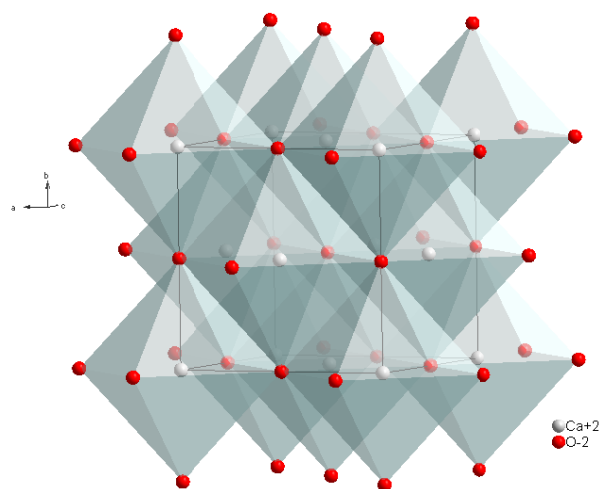


FIGURA 1.10 - Estrutura cristalina do óxido de cálcio.



### 1.3 - Nanomateriais e propriedades

Nanomateriais são formados por agregados de partículas ultrafinas de dimensões nanométricas localizadas na região de transição entre moléculas e estruturas microscópicas. Vistas como moléculas, elas são tão grandes que proporcionam acesso a propriedades com comportamento quântico que não são acessíveis de outra forma; vistas como materiais, são tão pequenas que exibem características que não são observadas em estruturas maiores (até 100 nm).<sup>86</sup>

A síntese de materiais nanoestruturados é hoje um dos assuntos mais estudados nas pesquisas em química e ciência dos materiais. As principais motivações da obtenção de nanopartículas são as novas propriedades que podem ser descobertas. Essas características inovadoras podem gerar novas tecnologias ou mesmo promover melhorias naquelas já existentes. A literatura apresenta uma série de estudos sobre diferentes propriedades que possuem relação com o tamanho de partículas.<sup>43</sup> O aumento na razão entre a área de superfície e o volume em nanomateriais, afeta tanto sua interação com outros sistemas quanto as propriedades das partículas isoladas, tais como aumento da força e/ou aumento da resistência química/térmica.<sup>86</sup> Propriedades elétricas de materiais e ponto de fusão também são afetadas pelo tamanho de partícula.<sup>43</sup> Devido à elevada área superficial específica, partículas menores possuem maior atividade catalítica, por isso, muitos estudos são realizados sobre a aplicação de materiais nanoestruturados em catálise e sensores. Além do tamanho de partícula, a forma do material também pode interferir de maneira significativa nas propriedades do material nanoestruturado. Outra observação comum em nanomateriais é a formação de fases cristalinas que são instáveis em escala macrométrica. O óxido de titânio é um caso típico, dado que a fase anatase, mais estudada em catálise, somente é estável em escala nanométrica.<sup>43</sup>

As principais propriedades dos catalisadores (atividade, seletividade, estabilidade, resistência mecânica e condutividade térmica) estão intimamente relacionadas à sua composição e tecnologia de preparação. Essas propriedades dependem, principalmente, da seleção entre os diversos materiais e os métodos de preparação.<sup>86</sup> Portanto, para tornar estas pesquisas viáveis, é necessário desenvolver métodos de síntese de materiais nanoestruturados que permitam um

fino controle quanto à formação de fases cristalinas, tamanho e forma das nanopartículas bem como resultem em materiais não aglomerados.<sup>43</sup>

#### 1.4 - Sínteses de nanopartículas de óxidos catalisadores

A literatura apresenta um grande número de revisões sobre a síntese de materiais nanoestruturados, sejam metais, óxidos metálicos ou semicondutores.<sup>43,87-89</sup>

A coprecipitação é baseada na precipitação simultânea de compostos metálicos, sob condições controladas de pH, concentração dos reagentes e temperatura.<sup>88</sup> Reações de coprecipitação envolvem ocorrências simultâneas de nucleação, crescimento, e/ou processos de aglomeração.<sup>87</sup> Estes processos envolvem a solubilização de um sólido geralmente em solução aquosa, formando íons em solução, que são então precipitados, objetivando-se que o processo ocorra em quantidades estequiométricas.<sup>89</sup> Este método apresenta a desvantagem de que em alguns casos é impossível precipitar todos os cátions de interesse ao mesmo tempo.<sup>43</sup>

A síntese hidrotérmica, é normalmente realizada em recipientes fechados (autoclaves) sob controle de temperatura e/ou pressão com a reação em soluções aquosas. A temperatura pode ser elevada acima do ponto de ebulição da água, atingindo a pressão de saturação de vapor.<sup>87-90</sup> A desvantagem deste método é que o tratamento hidrotérmico é realizado em pH controlado e à elevadas pressões, o que requer condições especiais de tratamento.<sup>89</sup>

Para aumentar a cinética de cristalização, pode-se combinar energia de micro-ondas ao processo hidrotermal, gerando-se assim o processo hidrotermal assistido por micro-ondas. O aquecimento por micro-ondas se deve à habilidade de certas substâncias de transformarem energia eletromagnética em calor. Com este método, diferentes tipos de materiais podem ser obtidos em baixas temperaturas e em baixo tempo de síntese, com propriedades interessantes para aplicação tecnológica.<sup>90,91</sup>

O método solvotermal é semelhante ao método hidrotermal, exceto que o solvente usado é não aquoso. No entanto, a temperatura pode ser muito maior do que no método hidrotérmico, uma vez que uma variedade de solventes orgânicos com alto ponto de ebulição pode ser escolhido.<sup>90</sup> Estes métodos são conhecidos por

produzirem materiais com tamanho de partícula da ordem de 10 nm ou mesmo menores, com alta homogeneidade de tamanho de partículas. Por outro lado, por se tratar de soluções tipicamente diluídas, a quantidade de amostra produzida é pequena em comparação com outros métodos.<sup>92,93</sup>

O método sol-gel envolve a síntese de uma rede polimérica inorgânica por reações químicas em soluções a baixas temperaturas, tendo como resultante a transição de um líquido no estado sol (dispersão coloidal) para o estado de gel.<sup>89</sup> O processo sol-gel inclui três etapas: a polimerização, envelhecimento e secagem. As desvantagens desse método são o alto custo de alguns precursores, longos tempos de processamento, e em alguns casos baixa reprodutibilidade.<sup>88,90,94</sup> Uma variação do método sol-gel é o método da polimerização de complexos ou dos precursores poliméricos, que foi obtido a fim de se evitar a segregação de fases e conseqüentemente a formação de materiais polifásicos, devido nem todos os sais utilizados nas sínteses serem solúveis no poliálcool utilizado na etapa da polimerização.<sup>95</sup> Esse método será melhor discutido a seguir.

#### **1.4.1 - Método da polimerização de complexos**

O método da polimerização de complexos consiste basicamente em preparar uma solução contendo os cátions de interesse, que são complexados por um ácido hidroxicarboxílico, um agente quelante, em geral o ácido cítrico.<sup>43</sup> O processo de complexação ocorre quando os sais e o ácido cítrico são misturados em solução aquosa (Figura 1.11-a). A esta solução é adicionado um poliálcool, como o etilenoglicol, e a mesma é aquecida entre 90 e 100° C para que ocorra a polimerização entre o citrato metálico e o etilenoglicol com a eliminação da água, obtendo-se um poliéster com íons metálicos homogeneamente distribuídos (Figura 1.11-b).<sup>89</sup> O poliéster é tratado termicamente às temperaturas entre 300 e 400° C, para que ocorra sua pirólise, com a conseqüente eliminação do material orgânico e água.<sup>88</sup> Para a obtenção da fase inorgânica estequiométrica desejada, são realizados tratamentos térmicos posteriores, com temperaturas que variam dependendo dos íons metálicos presentes, para a eliminação do material orgânico residual.<sup>89</sup>

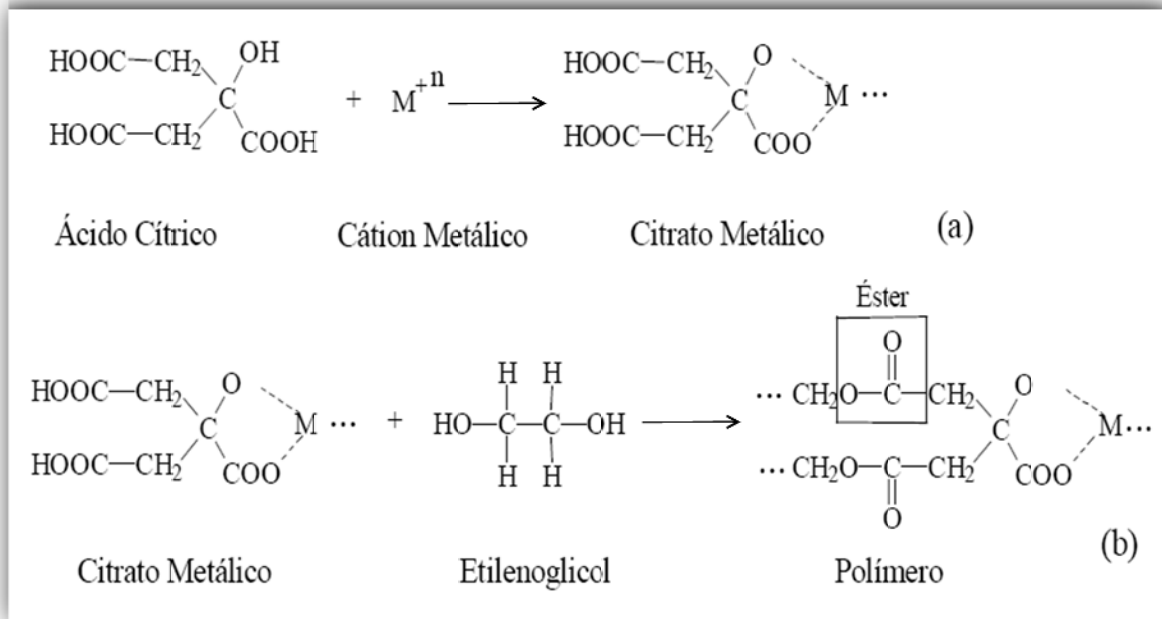


FIGURA 1.11 - Reações envolvidas no método da polimerização de complexos.<sup>89</sup>

As vantagens deste método são a obtenção de materiais nanométricos, a facilidade para inserção de dopantes desejados, baixas temperaturas requeridas<sup>96</sup> e a principal delas que é o alto controle estequiométrico em nível molecular, obtendo-se a formação de materiais homogêneos. Esta homogeneidade também é vantajosa na obtenção de materiais cerâmicos com composições complexas.<sup>43</sup> Como desvantagem, tem-se a utilização da grande quantidade de matéria orgânica que pode levar à formação de fases secundárias e de materiais aglomerados.<sup>95</sup> A literatura apresenta uma série de estudos utilizando este método, na síntese dos mais diversos óxidos. Pode-se citar como exemplos o  $\text{TiO}_2$ ,<sup>66</sup>  $\text{ZnO}$ ,<sup>79</sup>  $\text{CaTiO}_3$ ,<sup>84</sup>  $\text{SnO}_2$ ,<sup>97</sup>  $\text{CaO}$ ,<sup>85</sup> dentre muitos outros.

## 2- Objetivos

---

Esse trabalho teve como objetivo principal analisar a atividade catalítica e fotocatalítica de nanopartículas de óxidos frente à conversão de óleos vegetais. Para este fim, verificou-se a resposta catalítica dos óxidos  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{CaTiO}_3$  e  $\text{CaO}$  sintetizados pelo método da polimerização dos complexos, por meio da fotocatalise heterogênea e da reação de transesterificação. Uma vez selecionado um óxido cerâmico promissor como catalisador, visou-se verificar a conversão do óleo vegetal por este óxido obtido por diferentes métodos de síntese.

## 3 - Materiais e Métodos

---

Nesta seção, estão apresentados os métodos de síntese utilizados para a obtenção dos óxidos catalíticos. Como também, estão descritos os testes catalíticos da conversão do óleo vegetal e todas as caracterizações efetuadas durante os procedimentos.

### 3.1 - Sínteses dos óxidos catalíticos

#### 3.1.1 - Método da Polimerização de Complexos

Os óxidos  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{CaTiO}_3$  e  $\text{CaO}$ , foram obtidos pelo método da polimerização de complexos (MPC). O cloreto de zinco,  $\text{ZnCl}_2$  (99,3% de pureza, Mallinckrodt), isopropóxido de titânio (IV),  $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$  (97% de pureza, Aldrich), cloreto de estanho,  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (98% de pureza, Synth), carbonato de cálcio,  $\text{CaCO}_3$  (99% de pureza, Synth), etileno glicol,  $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$  (99% de pureza, Synth), ácido cítrico anidro,  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$  (99,5% de pureza, Nuclear) foram utilizados como precursores para as sínteses dos óxidos.

O ácido cítrico foi dissolvido em água e essa solução foi aquecida a aproximadamente  $80^\circ\text{C}$  sob agitação constante. Nesta solução foi adicionado o sal correspondente a cada óxido nas mesmas condições de agitação e temperatura (razão molar 3:1 ácido/metálico), sendo  $\text{ZnCl}_2$  para  $\text{ZnO}$ ,  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  para  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{CaCO}_3$  para  $\text{CaO}$ , citrato de titânio e  $\text{CaCO}_3$  para  $\text{CaTiO}_3$  e citrato de titânio para  $\text{TiO}_2$  (a preparação do citrato de titânio será descrita mais adiante). O etilenoglicol foi adicionado sob constante agitação e temperatura de  $90^\circ\text{C}$  para tornar possível a polimerização da mistura pela reação de poliesterificação.<sup>89</sup> O razão da massa de ácido cítrico:etilenoglicol foi fixada em 60:40. As soluções poliméricas formadas foram aquecidas e tratadas em um forno convencional a  $350^\circ\text{C}$  por 2h promovendo a formação do polímero pirolisado e a eliminação de matérias orgânicas. Depois disso, os materiais foram desaglomerados por trituração em almofariz de ágata e peneirados. Os materiais foram calcinados em uma mufla EDG 3P-S em diferentes temperaturas e tempos para a completa eliminação do material orgânico e oxidação

dos cátions metálicos, sendo 800°C por 2h para SnO<sub>2</sub> e ZnO, 430°C por 1 hora para TiO<sub>2</sub>, 700°C por 2 horas para CaTiO<sub>3</sub> e 1000°C por 2h para CaO.

O citrato de titânio foi preparado adicionando lentamente isopropóxido de titânio (IV) na solução aquosa de ácido cítrico sob agitação constante a 60°C durante várias horas. O procedimento gravimétrico foi realizado para a correção e determinação do valor estequiométrico correspondente da massa (gramas) do TiO<sub>2</sub> no citrato de titânio. Depois disso, os mesmos procedimentos acima foram realizados.

Como o semiconductor mais promissor para a conversão do óleo vegetal por transesterificação foi o ZnO, a fim de analisar a influência do método de síntese utilizado para a obtenção do mesmo, foram empregados dois procedimentos diferentes, um em meio aquoso (hidrotermal assistido por energia de micro-ondas) e outro em meio não aquoso (solvotermal). Os procedimentos empregados para esses métodos são discutidos a seguir.

### 3.1.2 - Método Solvotermal

O ZnO foi obtido baseado no método solvotermal (SV) desenvolvido por NIEDERBERGER *et al.*<sup>93</sup>. Se trata de um método que gera amostras de ordem nanométrica, com distribuição de tamanhos de partículas estreita e não aglomeradas. Para isso, o acetato de zinco dihidratado, (C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Zn.2H<sub>2</sub>O (98% de pureza, Aldrich) foi dissolvido em álcool benzílico, C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>O (99% de pureza, Synth), com concentração de 0,03molL<sup>-1</sup>. A solução foi aquecida em placa de aquecimento a 120°C e mantida sob agitação magnética por 24 horas. Após este intervalo de tempo, notou-se a formação de uma suspensão coloidal, a qual foi separada por centrifugação. O pó resultante foi lavado com tetrahidrofurano, C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O (95% de pureza, J.T.Baker) por três vezes a fim de remover o álcool benzílico em excesso e seco em placa de aquecimento a 35-40°C.

### 3.1.3 - Método Hidrotermal Micro-ondas

Na síntese de nanopartículas de ZnO utilizando o processamento hidrotermal assistido por micro-ondas (HTMW) uma solução aquosa de acetato de zinco dihidratado, (C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Zn.2H<sub>2</sub>O (98% de pureza, Aldrich) foi preparada.

Posteriormente, o pH da solução foi mantido em cerca de 14 com a adição de 15,0 mL de uma solução de KOH 6 mol L<sup>-1</sup>. A suspensão contendo o precipitado branco foi transferida para uma autoclave de teflon de 100 mL, que foi fechada e colocada no sistema HTMW, utilizando radiação de microondas 2,45 GHz com 800 W de potência. O sistema foi aquecido a 160°C e mantido nesta temperatura durante 10 minutos, aplicando-se uma taxa de aquecimento de 160°C min<sup>-1</sup> sob pressão constante (cerca de 3,0 bar). Após o tempo de tratamento, a autoclave foi naturalmente resfriada até temperatura ambiente. O produto resultante foi lavado com água deionizada por várias vezes, até se obter o pH neutro, e seco em estufa.

## **3.2 - Avaliação das atividades catalíticas dos óxidos obtidos frente a conversão do óleo vegetal**

### **3.2.1 - Fotocatálise Heterogênea**

O óxido utilizado para a conversão do óleo vegetal por meio da fotocatalise heterogênea foi o TiO<sub>2</sub>, sendo importante ressaltar que este é o óxido cerâmico mais eficiente na degradação de contaminantes orgânicos.<sup>33,40,42</sup> Para o teste fotocatalítico, as diferentes misturas de água, óleo de milho refinado da marca Liza e TiO<sub>2</sub> foram preparadas em tubos de vidro vedados com uma rolha de Teflon® (politetrafluoretileno). A seguir, as misturas foram aquecidas a 70°C sob agitação magnética por 2 horas e submetidas à radiação ultravioleta (UV-C, 200-280nm), tendo como fonte uma lâmpada de Hg (Philips PL-S, 5W), como ilustrado na Figura 3.1. A razão da massa do catalisador:óleo de milho foi de 1%, sendo que as quantidades de óleo e água foram variadas como descrito na Tabela 3.1, para um total de 2mL de solução. O resultado da mistura foi analisado por meio de espectroscopia de RMN <sup>1</sup>H a fim de verificar se houve a conversão do óleo de milho.



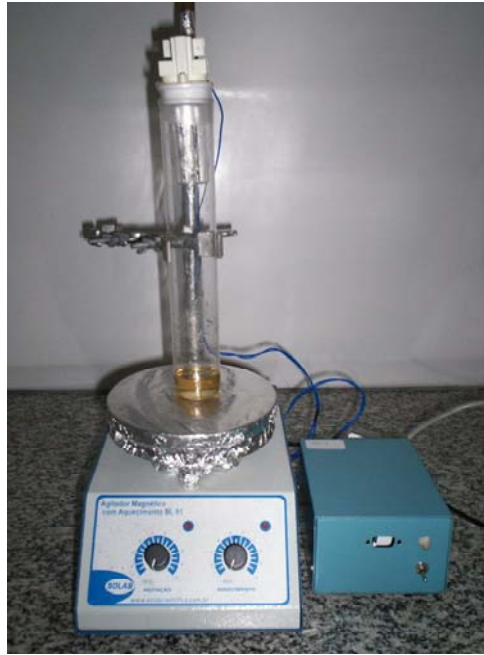


FIGURA 3.1 - Sistema utilizado para a conversão do óleo de milho.

TABELA 3.1 - Proporções de água, óleo de milho e  $\text{TiO}_2$  utilizadas na conversão do óleo de milho.

| Experimento | Água (g) | Óleo de milho (g) | $\text{TiO}_2$ (g) |
|-------------|----------|-------------------|--------------------|
| R1          | -----    | 1,0               | -----              |
| R2          | 1,0      | 1,0               | 0,010              |
| R3          | 1,2      | 0,8               | 0,008              |
| R4          | 1,2      | 0,8               | -----              |
| R5          | 1,4      | 0,6               | 0,006              |
| R6          | 1,6      | 0,4               | 0,004              |
| R7          | 1,8      | 0,2               | 0,002              |
| R8          | 1,8      | 0,2               | -----              |

### 3.2.2 - Reação de Transesterificação

Para a realização das reações de transesterificação, os óxidos utilizados foram SnO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, ZnO, CaTiO<sub>3</sub> e CaO. A literatura apresenta vários métodos em que se testam a atividade catalítica de óxidos, ou outros catalisadores, frente à reação de transesterificação.<sup>34,35,52-58</sup> Esses métodos diferem principalmente, nas quantidades relativas entre os reagentes e nas condições experimentais, tais como temperatura e tempo de reação.

MAGALHÃES *et al.*<sup>98</sup> realizaram um estudo acerca da atividade catalítica de óxidos básicos frente à transesterificação. Neste estudo, os autores variaram a temperatura da reação fixando a razão molar álcool/óleo de 55 e a razão da massa do catalisador/óleo vegetal foi de 5%. Os autores verificaram que o excesso de álcool é geralmente utilizado para aumentar a produção de ésteres e para facilitar a separação da glicerina. Notaram também, que a temperatura tem papel importante no processo de conversão.

No presente trabalho, os testes catalíticos foram realizados baseados nas condições utilizadas por grande parte dos trabalhos consultados.<sup>35,98-100</sup> Deste modo, dispersou-se o catalisador em álcool metílico (99,8% Aldrich) e adicionou-se o óleo de milho. Essa mistura foi aquecida em diferentes temperaturas (70°C e 150°C) sob agitação magnética por 2 horas. A razão em massa do catalisador/óleo de milho foi 5% e a relação molar álcool:óleo foi 30:1. Os testes à 70°C foram realizados em um tubo de vidro fechado com tampa de rosca e com vedação suficiente para conter a perda do álcool por evaporação (Figura 3.2-a). Já para os testes realizados à 150°C, utilizou-se um controlador de temperatura conectado a um suporte de aço inox com termopar acoplado, como visto na Figura 3.2-b. Foram usados tubos de aço inox (10mL) com tampa de rosca, para suportar o aumento de pressão devido a elevada temperatura (Figura 3.2-b). A seguir, separou-se a fase menos densa que contém a mistura de ésteres metílicos, e após eliminação do metanol por aquecimento, a mesma foi analisada por RMN <sup>1</sup>H.

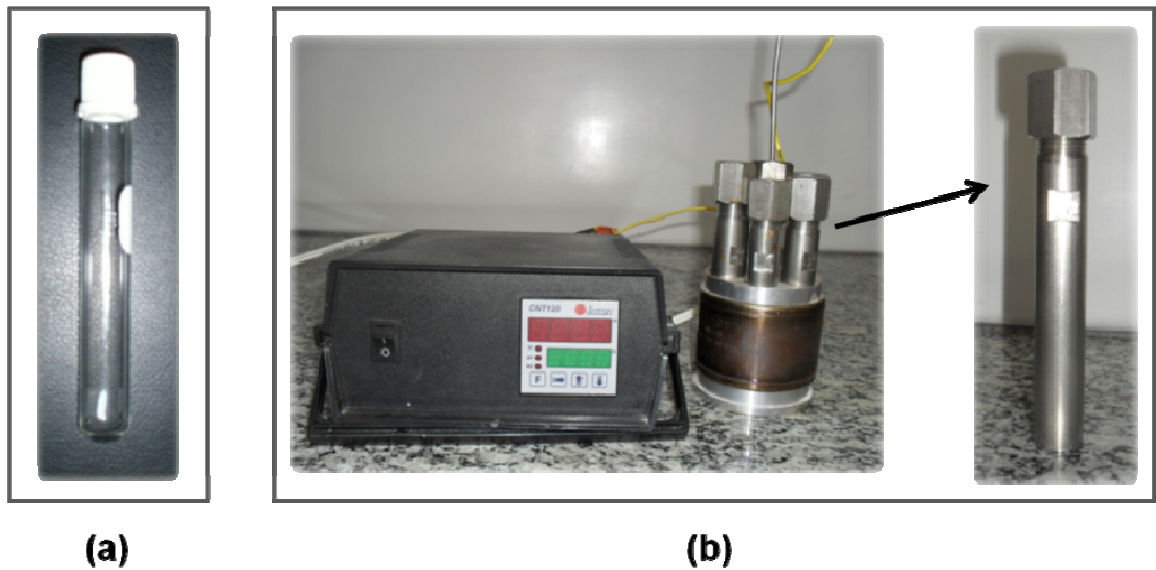


FIGURA 3.2 - Sistemas utilizados para a conversão do óleo de milho: (a) o tubo de vidro utilizado a 70°C e (b) controlador de temperatura conectado a um suporte de aço com termopar acoplado, evidenciando-se o tubo de aço inox empregado, para a síntese a 150°C.

### 3.3 - Caracterizações dos materiais obtidos

#### 3.3.1 - Difração de Raios x

A difratometria de raios X (DRX) corresponde a uma das principais técnicas de caracterização microestrutural de materiais cristalinos, pois fornece um grande número de informações a respeito da estrutura do material. A intensidade difratada, dentre outros fatores, é dependente do número de elétrons no átomo; adicionalmente, os átomos são distribuídos no espaço, de tal forma que os vários planos de uma estrutura cristalina possuem diferentes densidades de átomos ou elétrons, fazendo com que as intensidades difratadas sejam, por consequência, distintas para os diversos planos cristalinos.<sup>101</sup> A ausência de picos de difração está relacionada com materiais amorfos.

Nestes ensaios, utilizou-se um difratômetro de raios X com o objetivo de se determinar a fase cristalina dos materiais sintetizados. O equipamento utilizado foi o da marca Shimadzu, modelo XRD-6000, de 30kV e 30mA com radiação  $\text{Cu}_{K\alpha}$  de 0,154nm. Realizou-se a análise no modo  $\theta$ -2 $\theta$  em modo contínuo entre 20 e 70°, com velocidade de varredura de 1°/min. A fim de identificar os

materiais formados, os resultados foram comparados com dados de fichas cristalográficas do JCPDS (Joint Committee of Powder Diffraction Standards).

### 3.3.2 - Medidas da área superficial pelo método de fisissorção de N<sub>2</sub>

A área superficial de um catalisador determina a acessibilidade dos reagentes aos sítios ativos. Assim, a magnitude desta área determina que um catalisador possa promover satisfatoriamente uma reação química. Ao colocar um sólido finamente dividido em contato com um gás, ocorre uma diminuição progressiva da pressão parcial do gás e um aumento da massa no sólido. Esse fenômeno, denominado adsorção, resulta de interações físicas ou químicas entre as moléculas do gás e os átomos da superfície do sólido. A partir de isotermas de adsorção é possível determinar a distribuição de tamanho de poros e área específica.<sup>40,42</sup>

O método de determinação de área superficial por fisissorção de N<sub>2</sub> consiste na determinação do volume de um gás inerte, geralmente N<sub>2</sub>, adsorvido em uma bicamada a partir da isoterma de adsorção física, obtida à temperatura de ebulição desse gás.<sup>94</sup> A área superficial do catalisador é igual a área a ser ocupada por cada molécula de gás em condições determinadas, como sugerido pela isoterma BET, homenagem a Brunauer, Emmet e Teller, que propuseram este modelo (hoje o mais utilizado para materiais óxidos). Por intermédio da área superficial específica e da Equação 3.1 é possível obter a estimativa do tamanho de partícula dos materiais sintetizados, considerando-se partículas esféricas.

$$2R = \frac{6}{A_s \cdot \rho} \quad (3.1)$$

Em que,  $R$  é o raio da partícula,  $A_s$  é a área superficial específica e  $\rho$  é a densidade do óxido, assumindo como 5,61 g/cm<sup>3</sup> para o ZnO; 4,23 g/cm<sup>3</sup> para o TiO<sub>2</sub> (anatase); 6,95 g/cm<sup>3</sup> para o SnO<sub>2</sub>; 3,35 g/cm<sup>3</sup> para o CaO e 3,98 g/cm<sup>3</sup> para o CaTiO<sub>3</sub>.

As análises de fisissorção de N<sub>2</sub> foram utilizadas com o objetivo de se determinar a área superficial dos óxidos sintetizados. As isotermas foram obtidas em um equipamento *ASAP 2000 (Micromeritics)*. Anteriormente à obtenção das

isotermas de adsorção, as amostras foram submetidas a um pré-tratamento sob vácuo à temperatura de aproximadamente 90°C, até atingirem pressão de degasificação inferior a 6µmHg.

### 3.3.3 - Microscopia Eletrônica de Varredura

A Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) é um instrumento muito versátil e usado rotineiramente para a análise microestrutural de materiais sólidos.<sup>40,102</sup> Na microscopia eletrônica de varredura os sinais de maior interesse para a formação da imagem são os elétrons secundários e os retroespalhados. À medida que o feixe de elétrons primários vai varrendo a amostra estes sinais vão sofrendo modificações de acordo com as variações da superfície. Os elétrons secundários fornecem imagem de topografia da superfície da amostra e são os responsáveis pela obtenção das imagens de alta resolução, que é o caso dos metais e da maioria dos materiais cerâmicos e polímeros. Já os elétrons retroespalhados fornecem imagem característica de variação de composição.<sup>102,103</sup>

O MEV tem seu potencial ainda mais desenvolvido com a adaptação na câmara da amostra de detectores de raios-X emitidos pela amostra, permitindo a realização de análise química *in situ*. Por meio da captação pelos detectores e da análise dos raios-X característicos emitidos, resultado da interação dos elétrons primários com a superfície, é possível obter informações qualitativas e quantitativas da composição da amostra na região submicrométrica de incidência do feixe de elétrons. Este procedimento facilita a identificação de precipitados e mesmo de variações de composição química dentro de um grão. Devido à confiabilidade e principalmente devido a facilidade de operação, a grande maioria faz uso do detector de energia dispersiva (EDX).<sup>102</sup>

A microscopia eletrônica de varredura foi utilizada com o intuito de observar de forma direta a morfologia, o tamanho e a distribuição das partículas dos materiais sintetizados, e também foi utilizado o EDX para verificar a existência ou não de cloreto residual da síntese nas amostras, que pode interferir na catálise. As análises foram realizadas em um microscópio Zeiss modelo Supra TM 35, equipado com fonte de emissão por campo (FEG - Field Emission Gun), operando em 2kV. As amostras sintetizadas foram adicionadas em acetona e sonificadas por 30 minutos em ultra-som para completa dispersão do material. Em seguida, as suspensões

foram gotejadas sobre placas de silício suportadas em alumínio, tendo o contato elétrico sido feito por fitas de carbono e tinta condutora de prata. Após a secagem do excesso de solvente, as amostras foram levadas às análises.

### **3.3.4 - Espectroscopia na região do infravermelho**

A espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) consiste na medição da radiação absorvida, transmitida ou refletida por uma amostra. Todos estes processos estão relacionados com transições entre os diferentes níveis vibracionais quantizados que existem na substância a ser analisada. Este método analítico é bastante utilizado na análise de compostos orgânicos, já que os grupos funcionais que caracterizam as diferentes classes de compostos possuem regiões de absorção muito características.<sup>104</sup> A espectroscopia de reflectância difusa no infravermelho com transformada de Fourier (DRIFTS – Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopy) é uma técnica eficiente de se obter espectros diretamente de amostras pulverizadas com um mínimo de preparo de amostras. Além de poupar tempo, permite a aquisição de informações de amostras que não foram modificadas significativamente de sua forma original.<sup>43</sup>

Neste trabalho, a análise em DRIFTS foi utilizada a fim de se verificar a presença dos diferentes agentes estabilizantes firmemente ligados na superfície das amostras, mesmo depois do processo de lavagem das mesmas. Com este propósito, utilizou-se um espectrômetro Bruker modelo Equinox 55, com módulo de reflectância difusa. Foram realizadas 32 varreduras entre 450 e 4000  $\text{cm}^{-1}$  com resolução de 4  $\text{cm}^{-1}$ . Misturou-se uma alíquota de 5mg de cada amostra com 100mg de brometo de potássio e destas misturas pulverizadas foram obtidos os espectros.

### **3.3.5 - Potencial Zeta**

Potencial Zeta é o valor do potencial eletrocinético envolvido na região de dupla camada de um colóide. Esta medida permite o estudo da estabilidade dos colóides na suspensão. Os óxidos metálicos em meio aquoso adquirem uma carga elétrica em sua superfície que pode aparecer de várias maneiras, tais como a ionização das moléculas, dissociação de grupos, defeitos da estrutura e a adsorção

iônica da solução na superfície da partícula. Com a aplicação de um campo elétrico no líquido em que estas partículas estão dispersas, elas se moverão de acordo com a carga que possuem provocando uma distribuição iônica na região próxima a superfície e dando origem à formação de uma dupla camada elétrica.<sup>40</sup> Essa dupla camada é formada pela superfície carregada, os contra-íons e os co-íons numa forma difusa no meio. Como consequência surge um potencial elétrico que inicia na superfície carregada e decai exponencialmente até tornar-se constante. Este potencial é chamado de potencial Zeta,  $\zeta$ , localizado entre a superfície carregada e a solução. Variando-se o pH do meio pode-se medir a propensão de uma superfície em tornar-se neutra, positiva ou negativamente carregada.<sup>105</sup>

Medidas de potencial zeta foram utilizadas para verificar o caráter básico e/ou ácido da superfície das partículas dos óxidos sintetizados. Para a realização das medidas, as amostras individuais foram dispersas em metanol e mantidas sob agitação mecânica por 24 horas. O equipamento utilizado foi o Malvern Zeta-Sizer, modelo nano-ZS.

### **3.3.6 - Análise Termogravimétrica**

Análise Termogravimétrica (AT) é um termo que abrange um grupo de técnicas nas quais uma propriedade física ou química de uma substância, ou de seus produtos de reação, é monitorada em função do tempo ou temperatura, enquanto a temperatura da amostra, sob uma atmosfera específica, é submetida a uma programação controlada.<sup>106</sup> Esta análise é um método para determinação da taxa de decomposição de substâncias por intermédio do fornecimento da porcentagem da perda de massa com o aumento da temperatura.<sup>107</sup>

As análises termogravimétricas foram realizadas em cadinhos de alumina, utilizando-se aproximadamente 10mg dos pós e empregando uma taxa de aquecimento de  $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ , a uma temperatura limite de  $900^{\circ}\text{C}$ , sob fluxo de ar sintético a uma vazão de  $30 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ . O equipamento utilizado foi o Netzsch, modelo STA 409.

### 3.3.7 - Técnica de Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado

A técnica de Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP OES) é baseada na medida da intensidade da radiação emitida, quando um átomo ou íon excitado pelo plasma retorna ao seu estado fundamental.<sup>108</sup> É uma técnica multielementar e uma poderosa ferramenta analítica para a determinação de metais, semi-metais e não metais em diversos tipos de amostras,<sup>109</sup> executa grande número de determinações em pouco tempo, além de poder ser aplicada a diferentes concentrações, devido a possibilidade de escolha de linhas.<sup>108</sup> A produção do espectro se dá pela nebulização da amostra em solução no interior de um plasma de argônio que é ionizado por um campo magnético gerado por uma bobina de radiofrequência.<sup>109</sup> Os elétrons da espécie emitem linhas espectrais, tantas quantas forem suas possíveis transições; as linhas espectrais determinam o espectro de cada elemento. A intensidade de cada linha vai depender da probabilidade de transição, e do número de átomos que atinge um determinado estado excitado.<sup>108</sup>

As análises por ICP OES foram realizadas a fim de se verificar a solubilidade dos óxidos sintetizados em metanol, determinando a quantidade dos cátions metálicos presentes no mesmo. O equipamento utilizado foi o espectrômetro de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente (ICP OES) com visão radial (Vista RL, Varian, Mulgrave, Austrália). Na Tabela 3.2 estão listados os parâmetros instrumentais utilizados para essa determinação.



TABELA 3.2 - Parâmetros operacionais do ICP OES para a determinação dos metais.

| <b>Parâmetros instrumentais</b>                 | <b>Valores</b> |
|---|----------------|
| Potência (kW)                                   | 1,3            |
| Fluxo de gás do Plasma (L min <sup>-1</sup> )   | 15,0           |
| Fluxo de gás auxiliar (L min <sup>-1</sup> )    | 1,5            |
| Altura de observação (mm)                       | 9,0            |
| Fluxo de gás nebulização (L min <sup>-1</sup> ) | 0,6            |
| Tipo de câmara                                  | Ciclone        |
| Tipo de nebulizador                             | Concêntrico    |
| Comprimento de onda (nm)                        | Zn 213,857     |
|   | Ca 396,847     |
|   | Ti 337,280     |
|   | Sn 283,998     |

### 3.3.8 - Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio

A espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) é uma das ferramentas analíticas não destrutivas mais poderosas e versáteis para o estudo estrutural de moléculas.<sup>110,111</sup> Essa técnica encontra várias aplicações nos estudos estruturais, conformacionais, estereoquímicos e dinâmicos dos mais diversos compostos químicos.<sup>111</sup>

O fenômeno de ressonância magnética nuclear é observado quando se incide ondas de rádio frequência em uma amostra que tem isótopos com spin nuclear maior que zero (por exemplo, <sup>1</sup>H) na presença de um campo magnético.<sup>110</sup> O método funciona, de uma forma geral, da seguinte maneira. Os núcleos de certos elementos e isótopos comportam-se como se fossem ímãs girando em torno de um eixo. Quando se coloca um composto contendo átomos de <sup>1</sup>H ou de <sup>13</sup>C num campo magnético muito forte e simultaneamente se irradia o composto com energia eletromagnética, os núcleos podem absorver energia num processo de ressonância.

A absorção desta radiação pelos núcleos desses elementos é quantificada dando origem a um espectro característico.<sup>110</sup>

A literatura apresenta exemplos desta utilização tanto no caso da obtenção de ésteres metílicos como etílicos. GHESTI *et al.*<sup>112</sup> usaram a RMN na quantificação da reação entre óleo de soja e etanol. MORGENSTERN *et al.*<sup>113</sup> estudaram a reação de transesterificação de óleos vegetais a partir de RMN. Estes autores estudaram a cinética da reação de transesterificação de óleos vegetais, na qual RMN foi utilizada para quantificar o grau de conversão. Os autores ainda afirmam que o método utilizado é quantitativo e uma alternativa rápida e acurada em relação a técnicas de cromatografia gasosa.

A espectroscopia de RMN <sup>1</sup>H foi utilizada para analisar os materiais obtidos da conversão do óleo pela fotocatalise heterogênea e pela reação de transesterificação. Para esses ensaios, espectros das amostras foram obtidos em um espectrômetro marca Varian, modelo Inova 400, com campo de 9,4T (equivalente a 400MHz para o <sup>1</sup>H). Na obtenção dos espectros, foram feitos 32 leituras, a fim de se obter uma boa relação entre sinal e ruído. O pulso utilizado foi de 10µs, com tempo de aquisição de 2,5s e intervalo entre pulsos de 15s. Uma alíquota de 10µL de amostra foi dissolvida em 500µL de clorofórmio deuterado, (D, 99,8% de pureza, Cambridge). Adicionou-se também tetrametilsilano, TMS (D, 98% de pureza, Cambridge) como padrão interno.

## 4 - Resultados e Discussão

---

### 4.1 - Caracterização dos óxidos sintetizados

Os pós sintetizados foram caracterizados por difração de raios X, como mostrado na Figura 4.1, confirmando a presença das fases desejadas em todos os casos. No caso do  $\text{TiO}_2$  foi observada pequena formação de rutilo, porém a fase anatase desejada foi majoritária. Já no caso do  $\text{SnO}_2$  e  $\text{ZnO}$ , as fases cassiterita e wurtizita foram adequadamente sintetizadas. Nanopartículas de  $\text{CaO}$  e  $\text{CaTiO}_3$  apresentaram alguma contaminação da fase de  $\text{CaCO}_3$ . Sabe-se que carbonatos, quando tratados em altas temperaturas, degradam formando dióxido de carbono e o respectivo óxido metálico, porém o tamanho de partícula aumenta. Cabe aqui ressaltar que o óxido de cálcio reage de forma rápida com água ou com dióxido de carbono atmosférico, formando hidróxido ou carbonato, respectivamente. Neste contexto, optou-se por não realizar calcinações em temperaturas maiores, na tentativa de obter o material puro, tendo em vista que provavelmente não seriam formadas partículas nanométricas. É importante notar que essa contaminação é muito comum em outros trabalhos na literatura,<sup>58,63</sup> além de ser muito pequena, podendo ser desconsiderada para fins catalíticos.

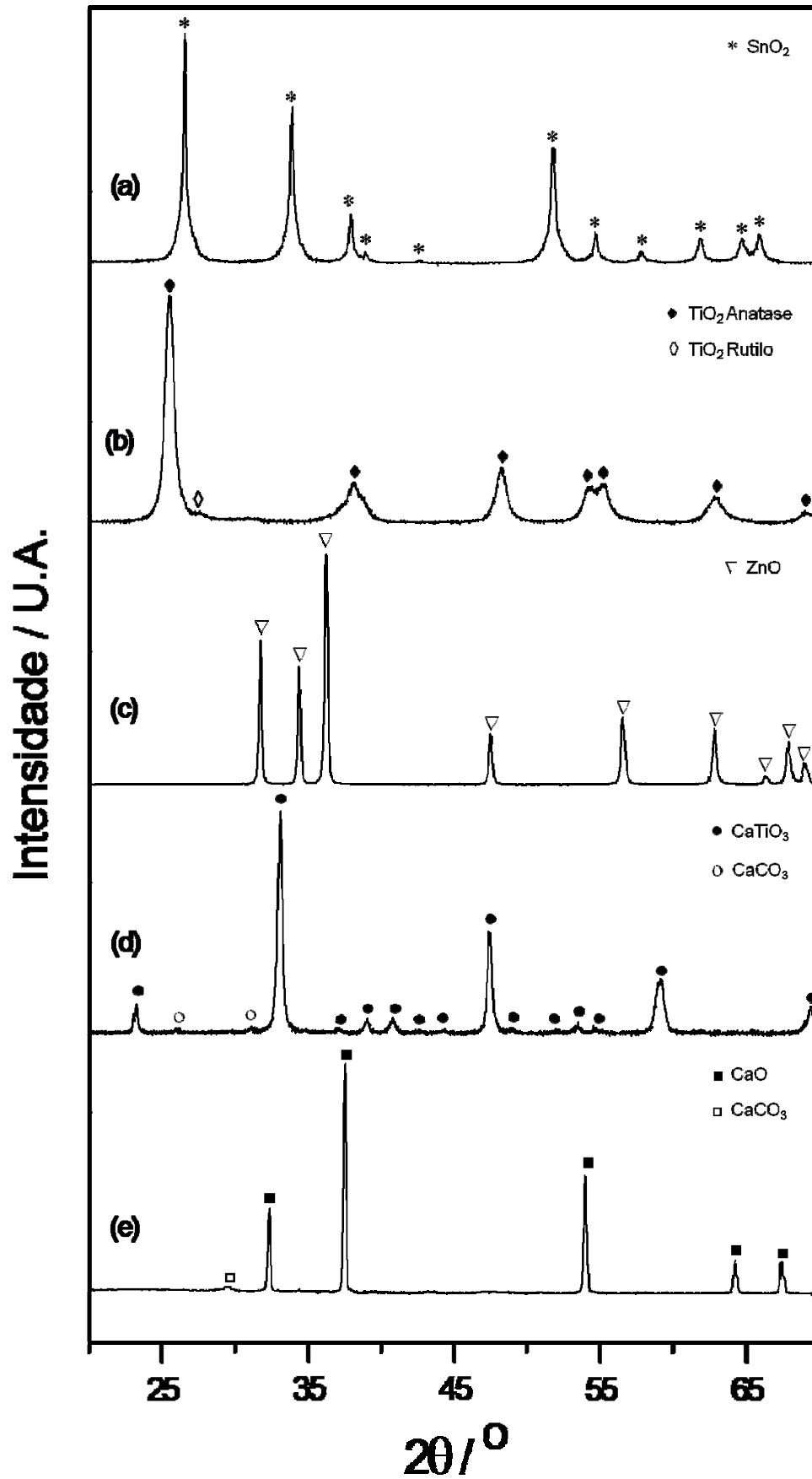


FIGURA 4.1 - Difratoogramas de raios X das amostras: (a) SnO<sub>2</sub>, (b) TiO<sub>2</sub>, (c) ZnO, (d) CaTiO<sub>3</sub> e (e) CaO.

As amostras também foram analisadas por meio de microscopia eletrônica como mostra a Figura 4.2. Como se pode observar, o método da polimerização de complexos resultou em partículas com morfologias semelhantes para todos os pós, exceto para as nanopartículas de ZnO. Todos os materiais, com exceção ao ZnO, apresentaram tamanhos de partículas em torno de 30-60 nm, o que é confirmado por medições diretas do diâmetro das partículas a partir da contagem de 100 partículas utilizando-se as micrografias. A Figura 4.3 ilustra a distribuição do diâmetro das partículas, por meio do qual foram obtidos o diâmetro médio e o desvio padrão para cada óxido. As nanopartículas de ZnO cresceram mais rapidamente que as demais e mostraram um hábito facetado, típico da fase hexagonal wurtzita, o que é observado em outros processos de síntese, conforme relatado por UMAR *et al.*<sup>114</sup>

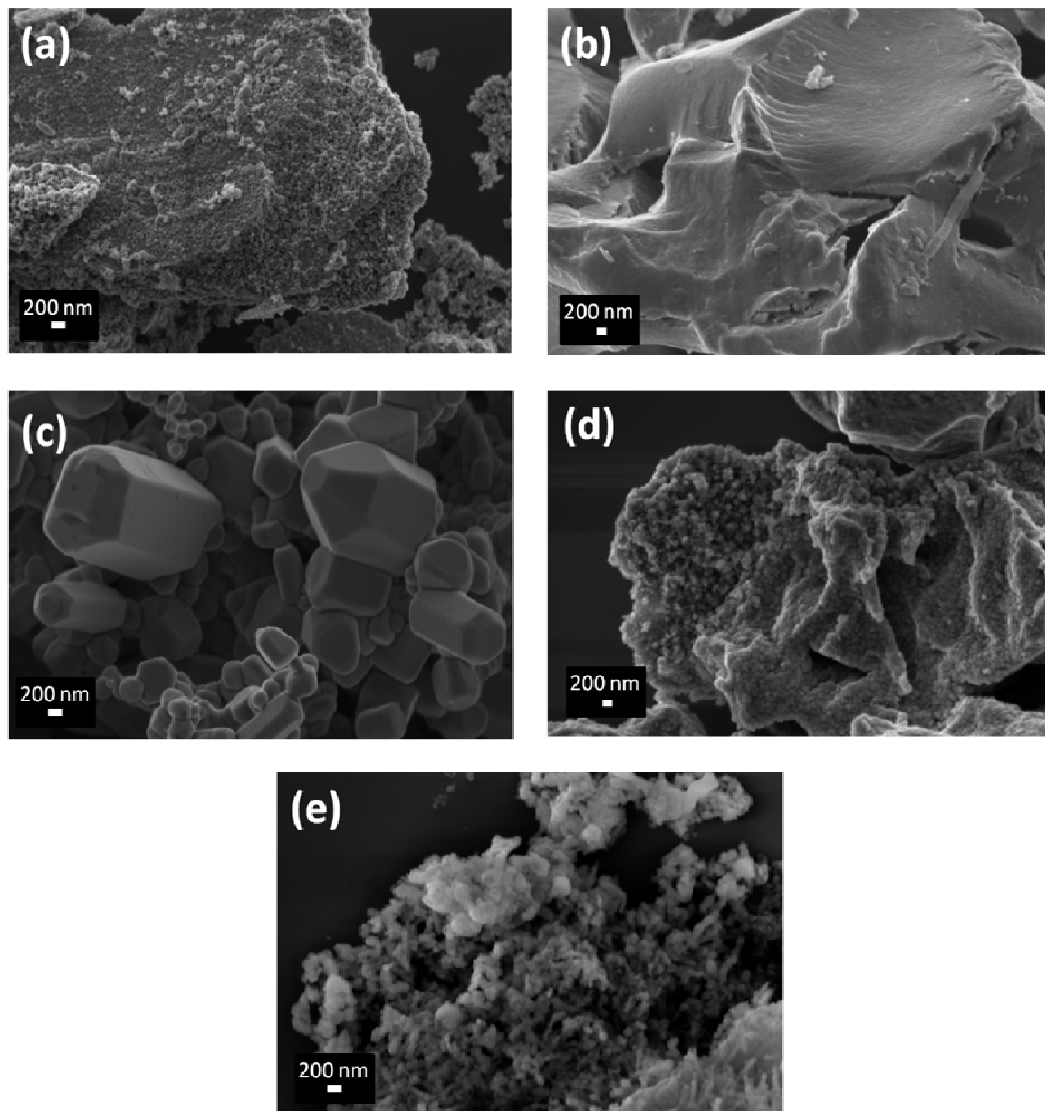


FIGURA 4.2 - Imagens de microscopia eletrônica dos óxidos: (a) SnO<sub>2</sub>, (b) TiO<sub>2</sub>, (c) ZnO, (d) CaTiO<sub>3</sub> e (e) CaO.

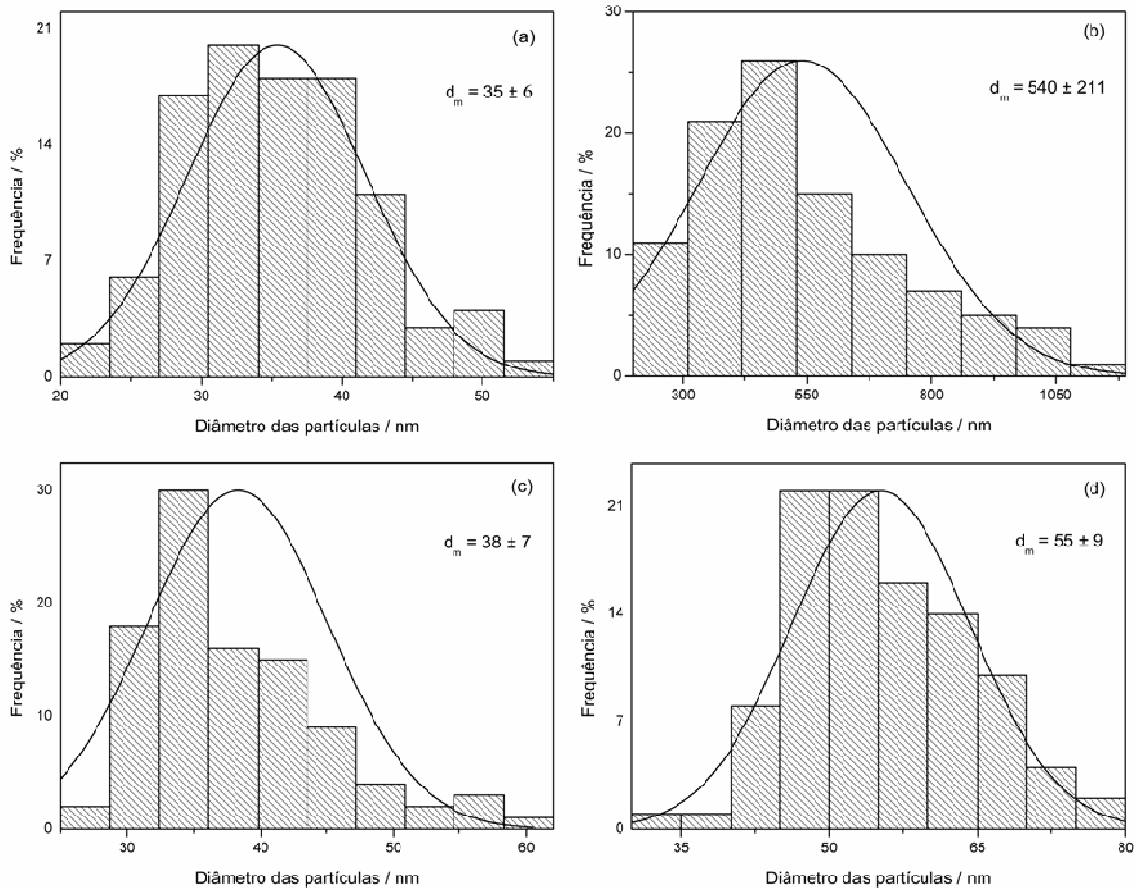


FIGURA 4.3 - Distribuição do diâmetro das partículas para os óxidos: (a)  $\text{SnO}_2$ , (b)  $\text{ZnO}$ , (c)  $\text{CaTiO}_3$  e (d)  $\text{CaO}$ .

É importante observar a aglomeração dos pós, que é característico do método de síntese.<sup>67,70</sup> Isto é altamente indesejável para fins catalíticos, uma vez que pode suprimir áreas de superfície (AS) para o processo heterogêneo. De fato, como observado na Tabela 4.1, as áreas de superfície medidas apresentaram valores diferentes para cada pó, o que pode ser explicado pelos diferentes comportamentos de aglomeração durante a calcinação. Nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  apresentam AS cerca de  $41 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , um valor comparável a outros trabalhos na literatura.<sup>67</sup> Apesar dos tamanhos de partículas similares, as nanopartículas de  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{CaO}$  e  $\text{CaTiO}_3$  apresentaram valores de AS inferiores ao  $\text{TiO}_2$ , indicando aglomeração. Já o  $\text{ZnO}$ , apresentou área superficial muito baixa, cerca de  $3,7 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ . No entanto, o potencial Zeta no equilíbrio medido em metanol, para cada sistema analisado, mostra uma seqüência correlacionada para a esperada basicidade dos óxidos (Tabela 4.1), do  $\text{CaO}$  (superior) para o  $\text{SnO}_2$  (inferior), apesar das diferentes AS. Note-se que óxidos normalmente relatados como de superfície básica pela

literatura, como o CaO e CaTiO<sub>3</sub>, apresentaram valores positivos de potencial Zeta; o ZnO, anfótero, valor muito próximo a zero, e TiO<sub>2</sub> e SnO<sub>2</sub>, ácidos, valores negativos. Essa é uma importante referência para a atividade catalítica em metanol, uma vez que está bem consolidada na literatura a reação entre os sítios básicos e metanol, gerando grupos metóxidos, que são referidos como o reagente real na formação do éster alquílico.

TABELA 4.1 - Valores da área de superfície (AS) e potencial zeta para os óxidos e para o metanol.

| <b>Material</b>                          | SnO <sub>2</sub> | TiO <sub>2</sub> | ZnO  | CaTiO <sub>3</sub> | CaO  | Metanol |
|--|------------------|------------------|------|--------------------|------|---------|
| <b>AS (m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>)</b> | 10,1             | 41,2             | 3,7  | 27,3               | 18,3 | —       |
| <b>Potencial Zeta (mV)</b>               | -39,8            | -12,9            | -4,0 | 24,9               | 45,6 | 5,7     |

Por último, foram realizadas medidas de ICP OES dos íons metálicos em metanol residual. Essas medidas foram realizadas com o intuito de se obter a solubilidade dos catalisadores em metanol, para saber se a conversão do óleo pela reação de transesterificação, ocorre via catálise homogênea ou heterogênea. A quantidade em massa utilizada neste teste foi igual para todos os óxidos, 0,02g em 1mL de metanol. Sendo assim, as concentrações iniciais dos óxidos em metanol foram 0,13 mol L<sup>-1</sup> para o SnO<sub>2</sub>, 0,25 mol L<sup>-1</sup> para o TiO<sub>2</sub>, 0,24 mol L<sup>-1</sup> para o ZnO, 0,15 mol L<sup>-1</sup> para o CaTiO<sub>3</sub> e 0,36 mol L<sup>-1</sup> para o CaO. Pela Tabela 4.2, pode-se observar que todos os óxidos apresentam baixa solubilidade em metanol, já que as medidas dos seus respectivos íons nesse solvente, apresentaram valores de concentração abaixo de 1,5 ppm. Assim, medidas da atividade catalítica dos mesmos podem ser consideradas como provenientes de atividade heterogênea, ainda que no caso do CaO, a maior solubilidade possa atribuir algum caráter homogêneo à sua atividade.

TABELA 4.2 - Medidas da concentração dos íons metálicos em metanol residual, obtidas por ICP OES.

| <b>Catalisador</b>        | SnO <sub>2</sub> | TiO <sub>2</sub> | ZnO              | CaTiO <sub>3</sub> |                  | CaO              |
|---------------------------|------------------|------------------|------------------|--------------------|------------------|------------------|
| <b>Íon Metálico</b>       | Sn <sup>4+</sup> | Ti <sup>4+</sup> | Zn <sup>2+</sup> | Ca <sup>2+</sup>   | Ti <sup>4+</sup> | Ca <sup>2+</sup> |
| <b>Concentração (ppm)</b> | 0,16             | 0,05             | 0,22             | 0,04               | 0,06             | 1,49             |

Após os estudos das caracterizações dos catalisadores, foram realizados os testes catalíticos desses óxidos na conversão do óleo vegetal pela fotocatalise heterogênea e pela reação de transesterificação.

## 4.2 - Testes da atividade catalítica dos óxidos obtidos frente a conversão do óleo vegetal.

### 4.2.1 - Fotocatálise Heterogênea

O óleo vegetal, em presença de água e catalisador, sofre hidrólise reversível liberando glicerol e ácidos graxos livres (AGL), como mostra a reação ilustrada na Figura 4.4. A hidrólise química envolve pressão entre 30-50 atm e temperaturas de 250°C ou superiores.<sup>115</sup> Na fotocatalise heterogênea, um semiconductor sofre a ativação por luz solar ou artificial gerando radicais OH• os quais podem subseqüentemente oxidar o contaminante orgânico.<sup>36</sup> Com isso, espera-se que o triacilglicerol na presença de um catalisador, no caso TiO<sub>2</sub>, e luz, sofra conversão sem a necessidade de altas pressões e temperaturas.



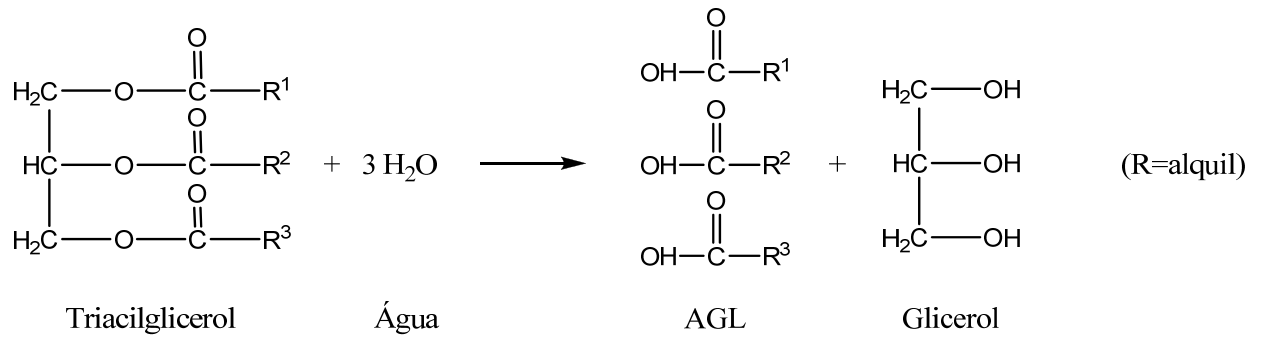


FIGURA 4.4 - Reação de conversão do triacilglicerol em AGL e glicerol.

Os radicais  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$  e  $\text{R}^3$  da reação representada pela Figura 4.4, podem ser diferentes entre si. Estes radicais são cadeias de ácidos graxos que estão ligados ao glicerol, sendo mais comumente encontrados os ácidos listados na Tabela 4.3.<sup>49</sup>

TABELA 4.3 - Principais AGL encontrados em óleos vegetais.<sup>49</sup>

| Ácido      | Fórmula Química   |
|------------|---|
| Palmítico  | $\text{R} = -(\text{CH}_2)_{14} - \text{CH}_3$  |
| Estearico  | $\text{R} = -(\text{CH}_2)_{16} - \text{CH}_3$  |
| Oléico     | $\text{R} = -(\text{CH}_2)_7 - \text{CH} = \text{CH} - (\text{CH}_2)_7 - \text{CH}_3$   |
| Linoléico  | $\text{R} = -(\text{CH}_2)_7 - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH} = \text{CH} - (\text{CH}_2)_4 - \text{CH}_3$                                   |
| Linolênico | $\text{R} = -(\text{CH}_2)_7 - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$ |

A Figura 4.5 apresenta a estrutura e o espectro do triacilglicerol com as atribuições detalhadas dos sinais no RMN  $^1\text{H}$ , que podem ser encontradas no trabalho de MORGENSTERN *et al.*<sup>113</sup>

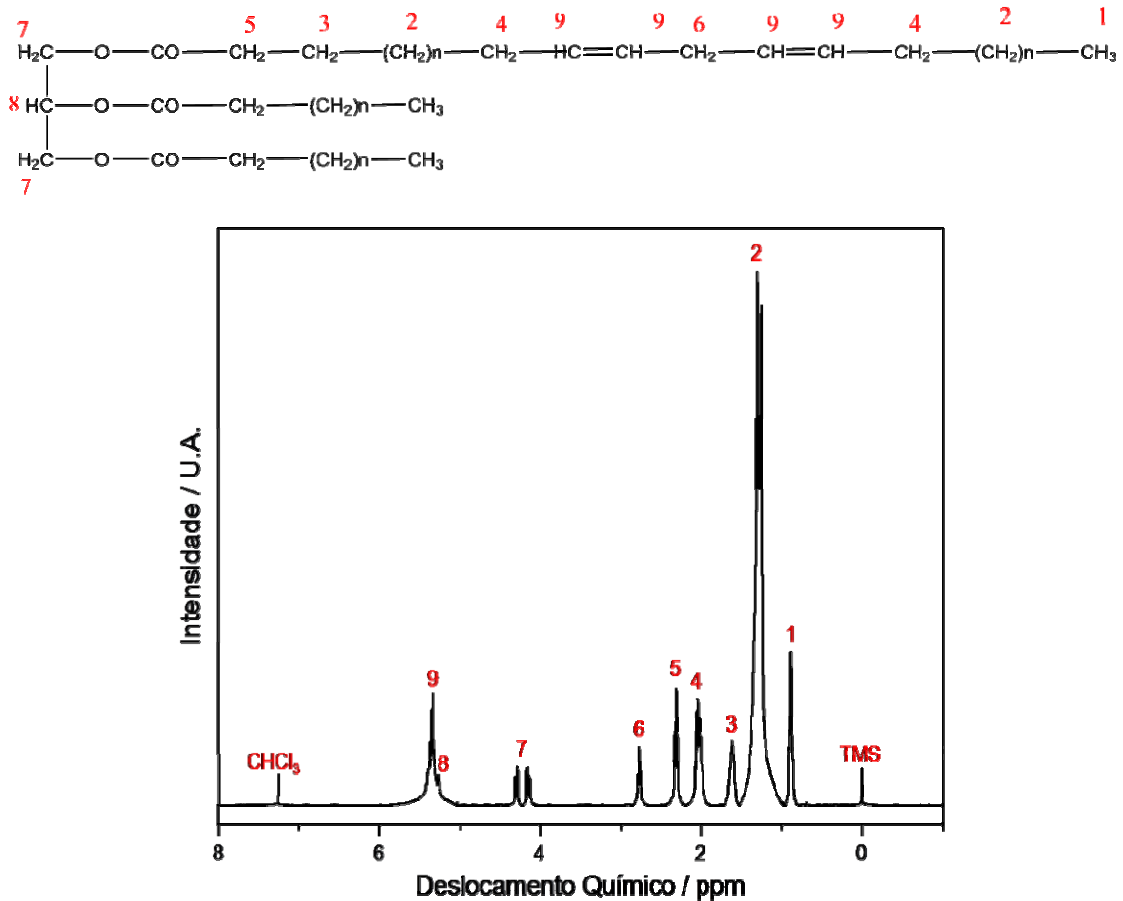


FIGURA 4.5 - Estrutura química e espectro de RMN  $^1\text{H}$  do triacilglicerol.<sup>113</sup>

Segundo a ANVISA (Agência Nacional de Vigilância Sanitária), Resolução nº 482 de 1999,<sup>116</sup> os ácidos graxos predominantes nas oleaginosas são o oleico e o linoleico, cujos acoplamentos são coincidentes no espectro de RMN  $^1\text{H}$  na região de estudo do presente trabalho.<sup>117</sup> No intuito de maior praticidade, os espectros de RMN  $^1\text{H}$  serão genericamente referidos como do ácido oleico.

A Figura 4.6-a apresenta de maneira ilustrativa a mudança nos espectros de RMN  $^1\text{H}$  do óleo de milho e ácido oleico isoladamente e de sua mistura. Dessa maneira, pode-se visualizar o espectro resultante da conversão de 100% do óleo de milho em ácido oleico e uma simulação do processo de conversão inferior a 100% (óleo de milho + ácido oleico). A única diferença observada nos espectros, está entre 2,2 a 2,4 ppm, destacada na Figura 4.6-b. Devido a quebra da ligação O-CO, decorrente da conversão do óleo vegetal a ácido oleico ocorre uma mudança no sinal do acoplamento dos hidrogênios de número 5 (Figura 4.5). No espectro de RMN, esta mudança é observada pelo desaparecimento do duplo

triplete na faixa entre 2,26-2,36 ppm referente ao óleo vegetal, e o surgimento de um simples triplete na região de 2,30-2,39 ppm do ácido oleico.

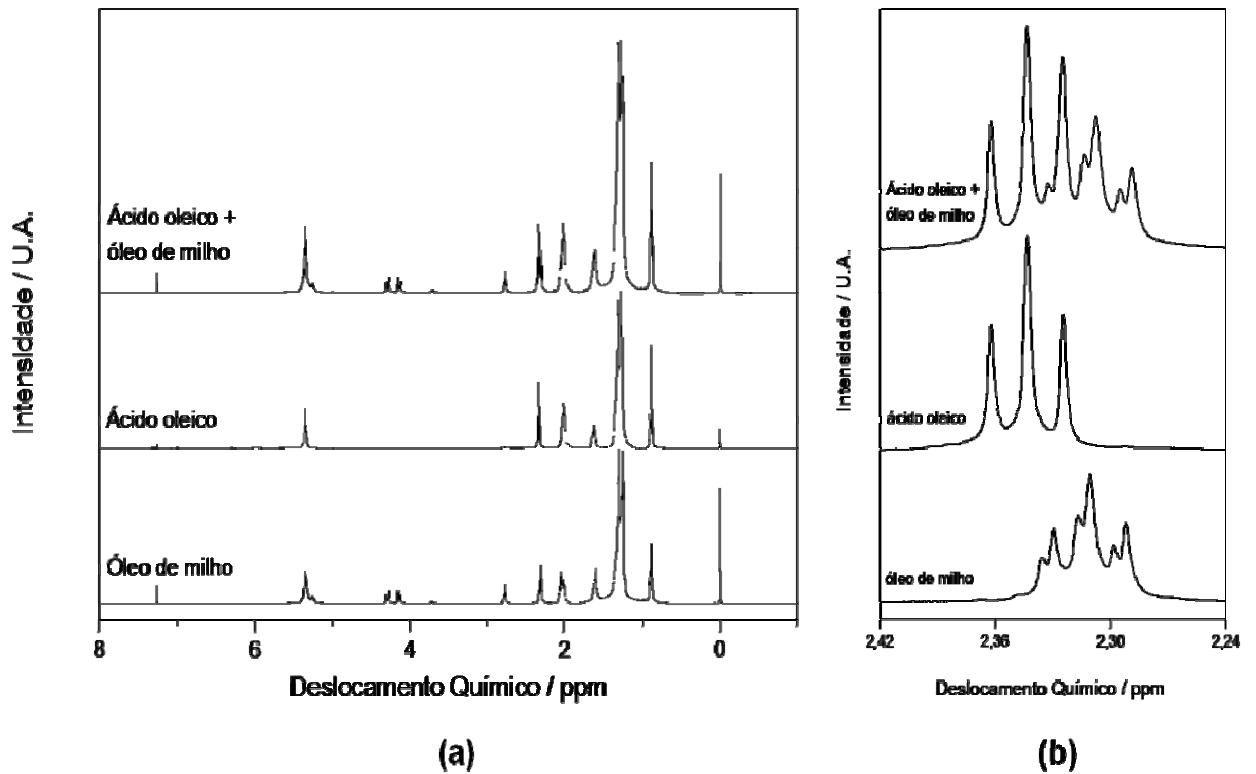


FIGURA 4.6 - Espectros de RMN  $^1\text{H}$  referentes ao óleo de milho, ácido oleico e à mistura resultante (a). Ampliação da região de 2,24 a 2,42 ppm (b).

Os espectros de RMN  $^1\text{H}$  referentes aos resultados da fotocatalise para as diferentes proporções de  $\text{TiO}_2$ :óleo:água, descritas no item 3.2.1, estão apresentados na Figura 4.7.

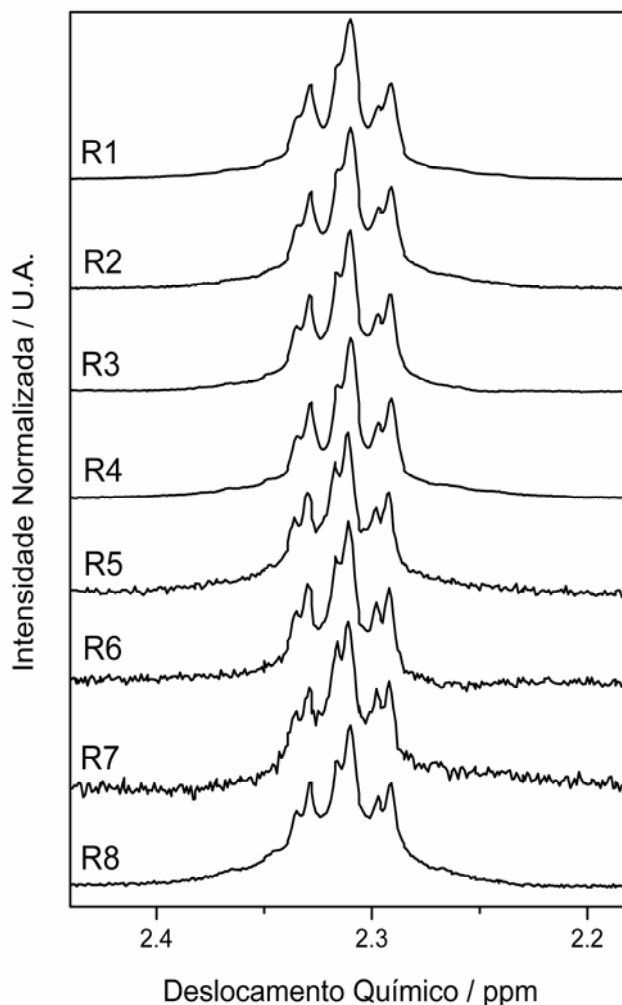


FIGURA 4.7 - Espectros de RMN <sup>1</sup>H referentes aos resultados da fotocatalise heterogênea para as diferentes proporções de TiO<sub>2</sub>:óleo:água

Pode-se perceber pelos espectros de RMN <sup>1</sup>H (Figura 4.7), que a conversão do óleo de milho a ácido oleico não ocorreu, já que não foi observada a presença do sinal correspondente aos acoplamentos dos hidrogênios que identificam o ácido oleico. O fato do método da fotocatalise heterogênea não ter sido eficiente pode ser atribuído à insolubilidade do óleo de milho em água, visto que todos os trabalhos supracitados<sup>46,47</sup> (os quais mostraram eficácia na degradação de compostos orgânicos por este método) referem-se a moléculas com solubilidade total ou parcial em água (Figura 4.8). Considerando-se que o radical <sup>•</sup>OH, precursor da degradação dessas moléculas, encontra-se na fase aquosa, a maior solubilidade das mesmas em água favorece o contato deste radical com o composto a ser degradado, resultando em uma maior eficácia do processo. Já para o óleo de milho, a reação do radical com o mesmo é dificultada, pois estes estão em fases distintas

(aquosa e orgânica). Acrescido a isto, há o fato do radical  $\cdot\text{OH}$  apresentar um tempo de meia vida curto.<sup>31,40,42</sup> Em resumo, a menor concentração de espécies reacionais (óleo e  $\cdot\text{OH}$ ) em contato, somado a instabilidade do radical  $\cdot\text{OH}$ , pode impossibilitar que a reação de conversão ocorra em tempo hábil na interface água-óleo.

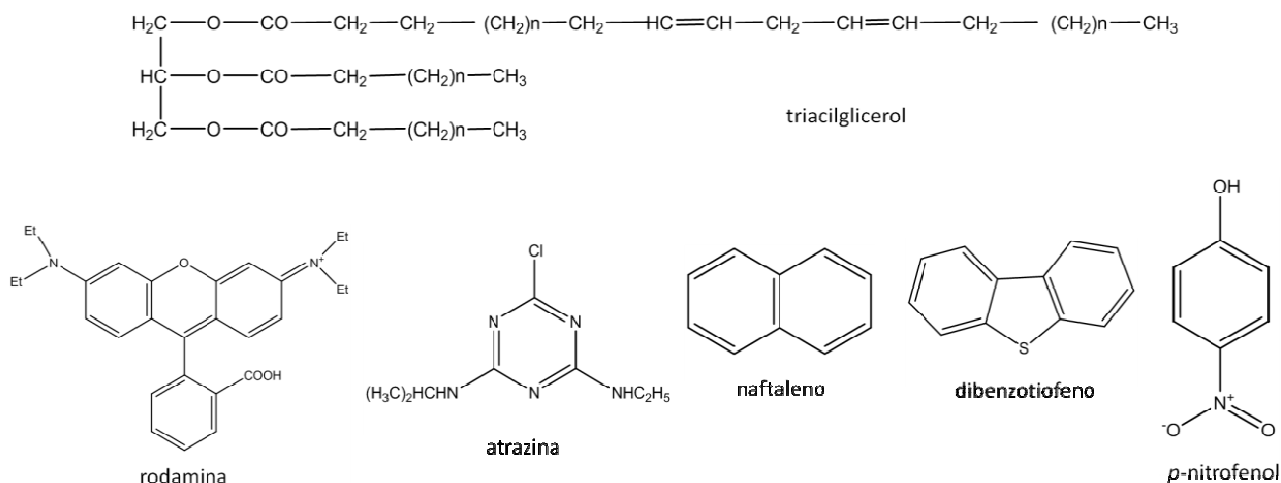
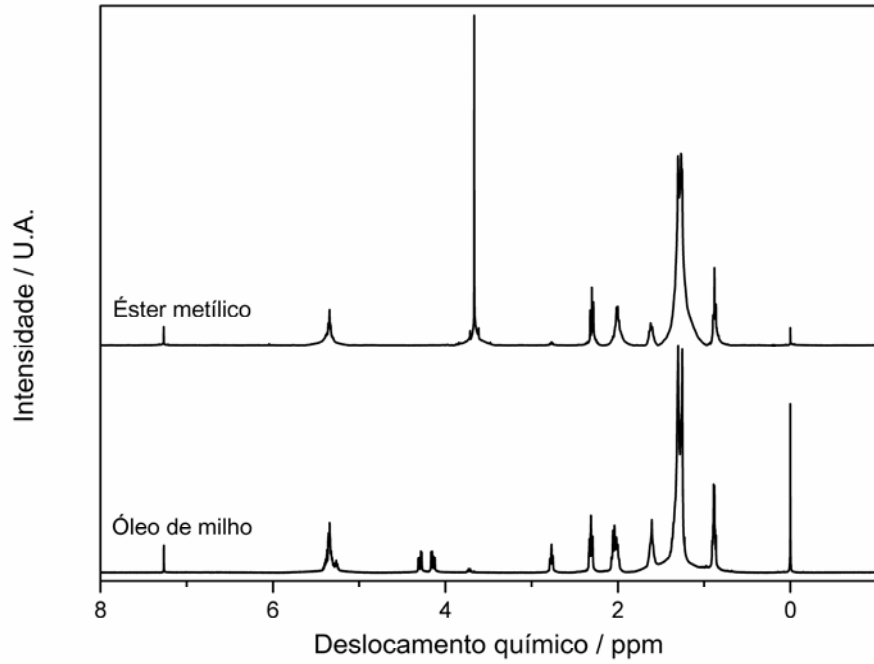


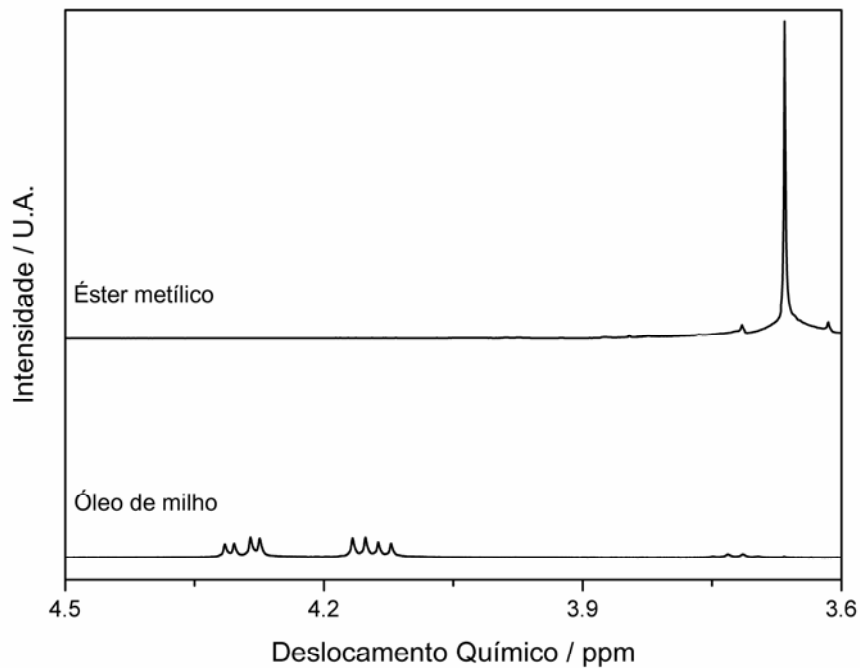
FIGURA 4.8 - Molécula do triacilglicerol e dos compostos orgânicos degradados por fotocatalise.<sup>46,47</sup>

#### 4.2.2 - Reação de transesterificação

Desse modo, como não se obteve resultados satisfatórios para a conversão do triacilglicerol por meio de fotocatalise heterogênea, optou-se pela conversão do óleo vegetal por intermédio da reação de transesterificação. Nos testes de conversão do triacilglicerol por transesterificação foram empregados como catalisadores os óxidos  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{CaTiO}_3$  e  $\text{CaO}$  obtidos pelo método da polimerização de complexos. A formação do éster metílico foi monitorada por RMN  $^1\text{H}$ . Para isso, foram obtidos os espectros do triacilglicerol e do éster metílico (Figura 4.9-a) a fim de se obter um padrão para uma análise comparativa das amostras submetidas ao processo catalítico. Como pode se observar, os espectros são semelhantes, fato que é explicado por ambos serem formados pelas mesmas cadeias carbônicas. A única diferença significativa observada no espectro é na região entre 3,6 e 4,5ppm, evidenciada na Figura 4.9-b, sendo esta a região que permite diferenciar a amostra do triacilglicerol da do éster metílico.



(a)



(b)

FIGURA 4.9 - Espectros do triacilglicerol e do éster metílico (a). Ampliação da região de diferenciação entre o triacilglicerol e o óleo de milho (b).

Pela análise do espectro do triacilglicerol da Figura 4.9-b, verifica-se um sinal entre 4,05 e 4,35ppm, dois duplos dubletos, referentes aos quatro átomos de hidrogênio do grupo glicerol. Já no espectro do éster metílico, o singlete na posição de aproximadamente 3,66ppm refere-se aos três átomos de hidrogênio

ligados ao carbono do grupo metoxila. Os sinais dos hidrogênios do grupo glicerol e metoxila estão em destaque (vermelho) na Figura 4.10.

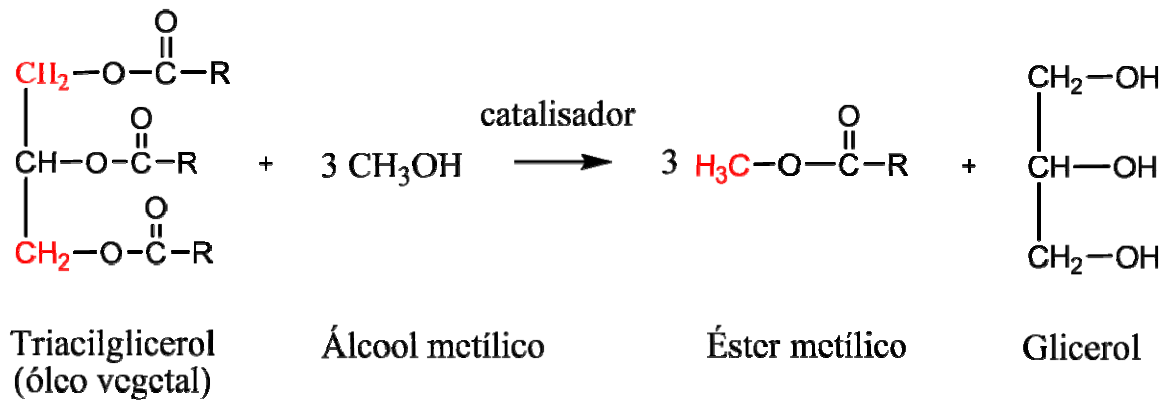


FIGURA 4.10 - Reação de transesterificação do triacilglicerol a éster metílico. Os átomos de hidrogênio que são referentes aos sinais do acoplamento do triacilglicerol e do éster metílico, estão em destaque.

Após o estudo da região dos espectros de RMN  $^1\text{H}$  que difere o triacilglicerol do éster metílico, foram realizados os testes catalíticos com os óxidos  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{CaTiO}_3$  e  $\text{CaO}$  pela reação de transesterificação. Analisando-se os espectros de RMN  $^1\text{H}$  obtidos para a temperatura de  $150^\circ\text{C}$  de todos os óxidos mencionados, observou-se que o éster metílico não é o único produto formado na conversão do triacilglicerol pelo método da transesterificação. Picos referentes ao ácido oleico também são observados. Já que para todos os óxidos houve a formação desses dois produtos, a Figura 4.11 apresenta o espectro de RMN  $^1\text{H}$  com a ampliação da região desejada para melhor visualização desses produtos. Esse espectro é correspondente a conversão do triacilglicerol com a utilização do  $\text{CaTiO}_3$ , que foi o óxido que apresentou atividade catalítica intermediária.

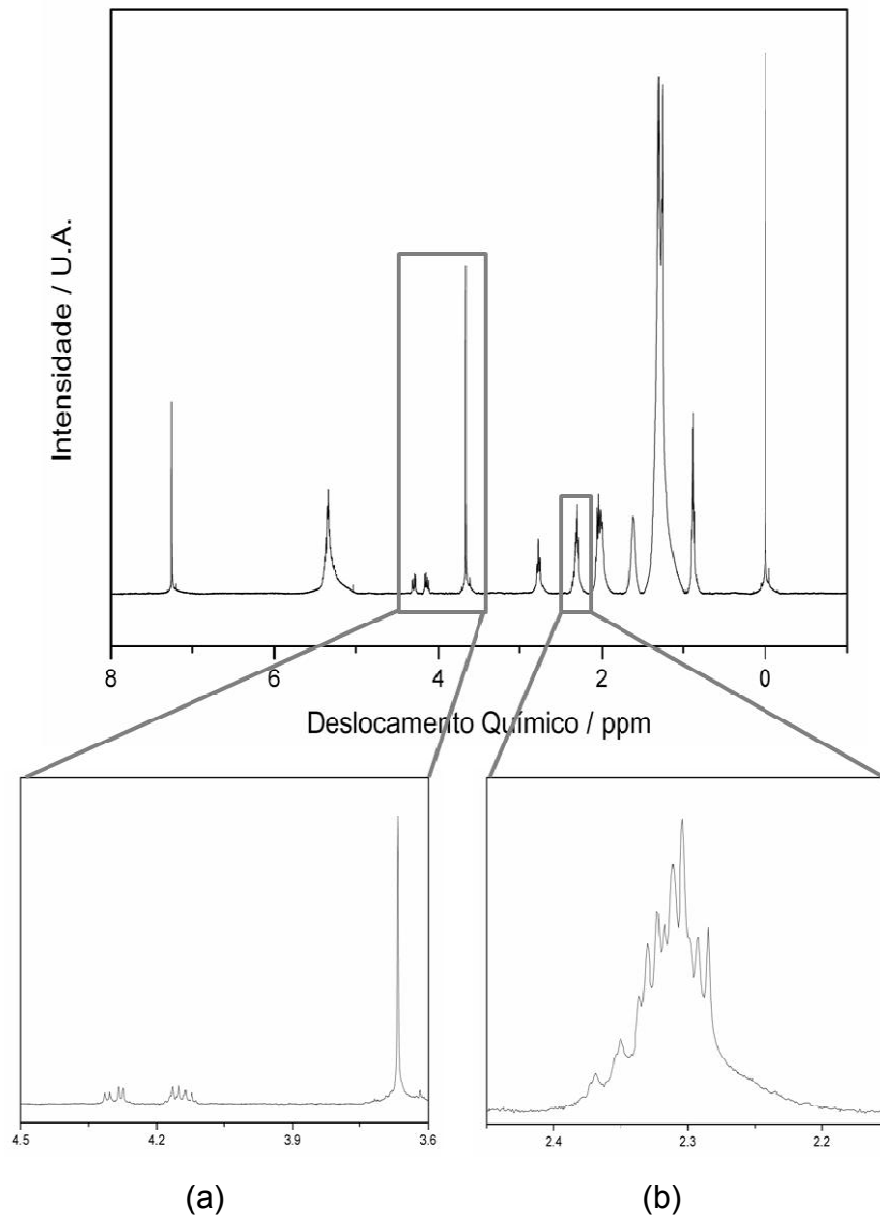
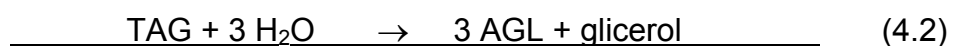
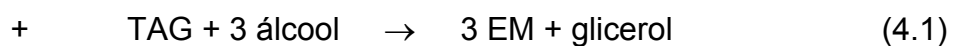


FIGURA 4.11 - Espectro de RMN  $^1\text{H}$  da reação de transesterificação a  $150^\circ\text{C}$  utilizando o  $\text{CaTiO}_3$  como catalisador. Ampliação da região do éster metílico (a). Ampliação da região do ácido oleico (b).

Assim, por intermédio das reações parciais de conversão do triacilglicerol, representadas nas Equações 4.1 e 4.2, obteve-se a Equação resultante (4.3) para a conversão do triacilglicerol pelos óxidos obtidos pelo método da polimerização de complexos.





Desse modo, baseado no trabalho de GUESTI *et al.*<sup>112</sup>, foi possível calcular a porcentagem de conversão do triacilglicerol a éster metílico e a ácido oleico. Os cálculos empregados nesta conversão estão representados a seguir:

$$\%C_{EM} = \frac{\frac{[EM]}{3}}{\frac{[EM]}{3} + \frac{[AO]}{3} + \frac{[TAG]}{2}} \cdot 100\% \quad (4.4)$$

$$\%C_{AO} = \frac{\frac{[AO]}{3}}{\frac{[EM]}{3} + \frac{[AO]}{3} + \frac{[TAG]}{2}} \cdot 100\% \quad (4.5)$$

em que, %C<sub>EM</sub> e %C<sub>AO</sub> é a porcentagem da conversão do triacilglicerol a éster metílico e a ácido oléico, respectivamente, [EM] é a concentração do éster metílico, [AO] é a concentração do ácido oléico e [TAG] é a concentração de triacilglicerol.

A divisão por 3 da concentração do EM e do AO e por 2 da concentração do TAG, são correspondentes aos valores do coeficiente estequiométrico da reação global (Equação 4.3).

Sabe-se que a concentração de uma determinada substância pode ser calculada a partir da área sob o sinal de RMN, sendo este sinal proporcional ao número de átomos de hidrogênio acoplados.<sup>112</sup> Assim, calculando-se a integral de um sinal, e dividindo o resultado obtido pelo número de átomos de hidrogênio correspondentes, pode-se obter a concentração de uma dada substância. Em geral, usa-se um padrão com concentração conhecida para o cálculo da concentração absoluta, porém, como neste caso está sendo calculada uma taxa de conversão com a correspondente análise da razão entre sinais, não se faz necessária a adição de um padrão.

As integrais (*I*) da [TGA], [EM] e [AO] foram calculadas nas regiões entre 4,05-4,35, 3,63-3,69 e 2,37-2,39 ppm, respectivamente. Cabe ressaltar que o sinal do triacilglicerol corresponde a quatro átomos de hidrogênio, o do éster metílico a três átomos e o do ácido oleico a dois átomos. Assim, as concentrações do TGA, EM e AO podem ser calculadas a partir das Equações 4.6, 4,7 e 4,8:

$$[TAG] = \frac{I_{4,05}^{4,35}}{4} \quad (4.6)$$

$$[EM] = \frac{I_{3,63}^{3,69}}{3} \quad (4.7)$$

$$[AO] = \frac{I_{2,37}^{2,39}}{2 \cdot \frac{1}{4}} = 2 I_{2,37}^{2,39} \quad (4.8)$$

Devido à sobreposição dos sinais correspondentes ao AO e ao TAG no espectro de RMN  $^1\text{H}$  (Figura 4.6), integrou-se de 2,37 a 2,39ppm, que é a região livre de interferência no espectro do ácido oleico. Na Equação 4.8, a multiplicação por  $\frac{1}{4}$  do número de hidrogênios acoplados, corresponde à utilização de apenas  $\frac{1}{4}$  do sinal resultante, ou seja, a região do pico que não sofre interferência.

Pode-se calcular a taxa de conversão,  $\%C_{EM}$  e  $\%C_{AO}$ , substituindo-se as Equações 4.6, 4.7 e 4.8 nas Equações 4.4 e 4.5:

$$\%C_{EM} = \frac{\frac{I_{3,63}^{3,69}}{3}}{\left(\frac{I_{3,63}^{3,69}}{3}\right) + 2 I_{2,37}^{2,39} + \frac{I_{4,05}^{4,35}}{4}} \cdot 100\% \quad (4.9)$$

$$\%C_{AO} = \frac{2 I_{2,37}^{2,39}}{\left(\frac{I_{3,63}^{3,69}}{3}\right) + 2 I_{2,37}^{2,39} + \frac{I_{4,05}^{4,35}}{4}} \cdot 100\% \quad (4.10)$$

Que podem ser simplificadas como:

$$\%C_{EM} = \frac{72 I_{3,63}^{3,69}}{72 I_{3,63}^{3,69} + 432 I_{2,37}^{2,39} + 81 I_{4,05}^{4,35}} \cdot 100\% \quad (4.11)$$

$$\%C_{AO} = \frac{432 I_{2,37}^{2,39}}{72 I_{3,63}^{3,69} + 432 I_{2,37}^{2,39} + 81 I_{4,05}^{4,35}} \cdot 100\% \quad (4.12)$$

Os resultados calculados da conversão do triacilglicerol a EM e AO para os respectivos catalisadores a 70 e 150°C, são apresentados na Tabela 4.4. Pela análise desta tabela, verifica-se que a 70°C as conversões a EM foram nulas ou desprezíveis à exceção do CaO, que apresentou uma conversão 97,8%. Já para o AO, na mesma temperatura, não houve conversões. Para os testes realizados a 150° C, de um modo geral, o EM apresenta valores de conversão superiores ao do AO.

TABELA 4.4 - Porcentagens de EM e AO resultantes da conversão do triacilglicerol a 70 e 150° C para os catalisadores.

| Catalisador         | %C <sub>EM</sub> |       | %C <sub>AO</sub> |       |
|---------------------|------------------|-------|------------------|-------|
|                     | 70°C             | 150°C | 70°C             | 150°C |
| branco              | 0                | 5,4   | 0                | 5,4   |
| SnO <sub>2</sub>    | 0                | 4,4   | 0                | 2,4   |
| TiO <sub>2</sub>    | 0                | 42,0  | 0                | 3,1   |
| ZnO                 | 0,4              | 79,7  | 0                | 9,8   |
| CaTiO <sub>3</sub>  | 2,3              | 53,2  | 0                | 2,6   |
| Ca(OH) <sub>2</sub> | 3,2              | 85,1  | 0                | 3,5   |
| CaO                 | 97,8             | -     | -                | -     |

A partir da soma do %C<sub>EM</sub> e %C<sub>AO</sub>, obteve-se a conversão total de conversão do triacilglicerol para cada catalisador empregado. Sendo que, com a

somatória dos valores de %C<sub>EM</sub> e %C<sub>AO</sub> formados, foi possível obter a quantidade de TGA convertido. Estes valores se encontram na Figura 4.12.

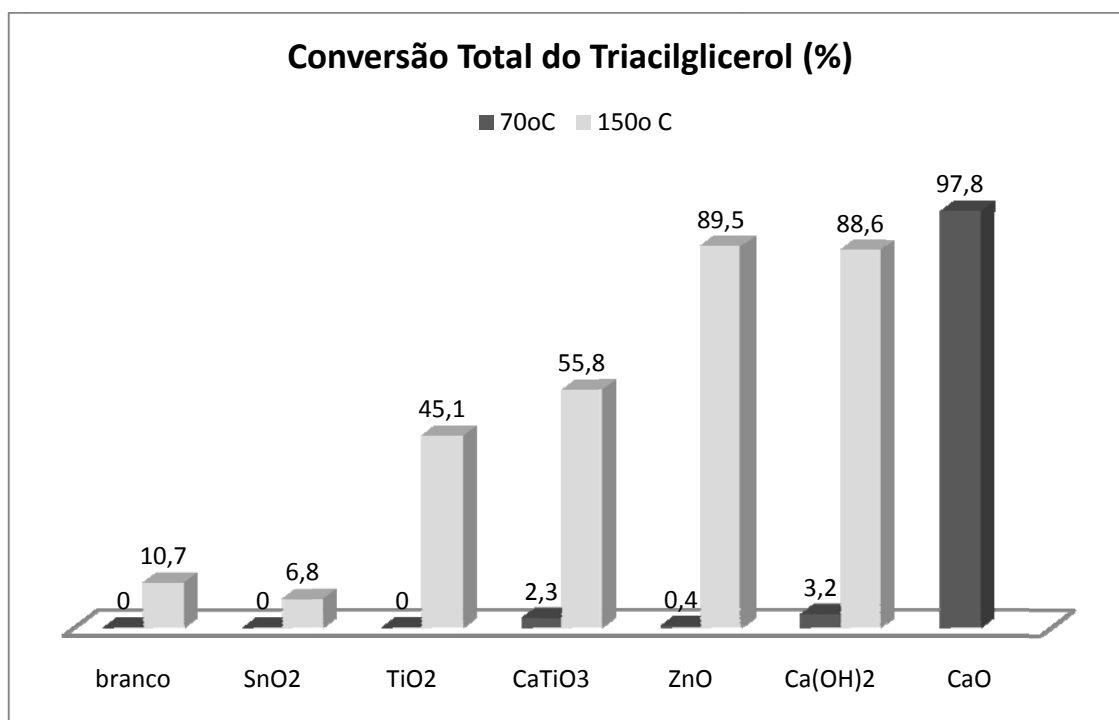


FIGURA 4.12 - Gráfico em barras da porcentagem da conversão do triacilglicerol a 70 e 150°C para os catalisadores.

Exceto para o CaO, as conversões a 70°C foram insignificantes, e os materiais por esta análise não poderiam ser relatados como catalisadores para essa reação. A atividade obtida para o CaO é semelhante a observada em outros trabalhos<sup>52,58</sup> e é comparável à esperada para outros catalisadores, como os homogêneos NaOH e KOH, que são os mais utilizados para reações de transesterificação.<sup>118,119,120</sup>

No entanto, uma comparação adequada em temperatura mais elevada, pode revelar detalhes sobre a atividade de superfície de cada óxido. Os ensaios a 150°C, usando os mesmos reagentes em um sistema hidrotérmico, apresentaram atividade catalítica para todas as amostras, com exceção do SnO<sub>2</sub>, o qual apresentou um valor de conversão próximo ao da reação na ausência de catalisador. Como o CaO apresentou elevada eficiência em 70°C (~97,8%), este óxido não foi avaliado em 150° C. Porém, optou-se por realizar um teste de conversão com o Ca(OH)<sub>2</sub>, como referência. O objetivo deste teste foi decorrente do fato do CaO ser o único entre os catalisadores estudados a apresentar alguma

solubilidade em metanol (Tabela 4.2). Com a solubilização parcial do CaO em metanol e a conseqüente formação de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , poderia ter ocorrido catálise homogênea (ativada pelo  $(\text{CaOH})_2$ ), ao invés da catálise heterogênea desejada. Assim, com este teste foi possível confirmar que o catalisador responsável por essa taxa de conversão é o CaO, em processo heterogêneo, uma vez que o  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  apresenta-se praticamente inativo como catalisador (~3,2%) a 70°C (Figura 4.12).

Um ponto importante a ser considerado, é que  $\text{TiO}_2$  e  $\text{CaTiO}_3$  mostraram atividades significativas a 150°C (cerca de 45-55% de conversão). YOO *et al.*<sup>56</sup> obtiveram uma conversão superior a observada no presente trabalho para o  $\text{TiO}_2$ , aproximadamente 79%. Porém, esses autores realizaram esta conversão a uma alta pressão e temperatura (151 bar e 270°C). Para o  $\text{CaTiO}_3$ , não é possível realizar uma comparação com os dados obtidos pela literatura, pois há um único artigo identificado que relata a conversão do triacilglicerol por esse óxido sintetizado por mistura de óxidos ( $\text{TiO}_2$  e  $\text{CaCO}_3$ ). Porém, estes autores obtiveram a fase  $\text{CaTiO}_3$ , com a presença de uma fase minoritária de CaO, sendo este último, um forte catalisador para esta reação.<sup>53</sup> Desta maneira, é evidenciada a importância do método de síntese empregado para a otimização da atividade catalítica de óxidos.

Outro fato relevante é que, apesar do  $\text{CaTiO}_3$  possuir um caráter mais básico e apresentar menor tamanho de partículas que o ZnO, houve menor conversão do TAG. Este fato pode ser atribuído à diferença estrutural existente entre esses dois óxidos. Isto indica que a atividade catalítica é fortemente dependente da estrutura do material, já que as características estruturais do ZnO se sobressairam em relação aos efeitos de superfície do  $\text{CaTiO}_3$  obtidos pelo presente método de síntese. Assim, como a basicidade de superfície esperada desses materiais é  $\text{SnO}_2 < \text{TiO}_2 < \text{ZnO} < \text{CaTiO}_3 < \text{CaO}$ , de acordo com o comportamento observado pelo potencial Zeta (Tabela 4.1), pode-se afirmar que esta linha também coincide com a maior atividade do CaO, no entanto não explica o fato de o  $\text{CaTiO}_3$  apresentar atividade praticamente nula, ainda que tenha caráter básico.

Dentre os óxidos sintetizados pelo método da polimerização de complexos, o ZnO foi o que apresentou melhor atividade catalítica a 150°C. Por uma análise comparativa da atividade catalítica do ZnO em função das medidas de AS (Tabela 4.1), é possível observar que apesar do ZnO ter apresentado o menor valor de área, a sua atividade foi superior a dos outros óxidos. Isto indica que a basicidade da superfície é mais importante do que a AS. Portanto, apesar de o óxido de maior

área superficial obtido ser o  $\text{TiO}_2$ , este apresentou atividade catalítica inferior ao  $\text{ZnO}$ , o que mais uma vez corrobora a importância da basicidade de superfície para este processo.

Dessa maneira, pode-se verificar que os melhores catalisadores para a conversão do triacilglicerol via reação de transesterificação foram  $\text{CaO}$  e o  $\text{ZnO}$ , respectivamente. Devido a grande potencialidade do  $\text{ZnO}$  obtido pelo método da polimerização de complexos na conversão do TAG, optou-se por estudar com maiores detalhes essa estrutura, uma vez que ela foi pouco explorada na literatura em relação ao  $\text{CaO}$  para mesma finalidade. Com esse objetivo, foi realizada uma análise comparativa da atividade catalítica do  $\text{ZnO}$ , obtido por diferentes rotas de síntese, que será discutida na seção a seguir.

### **a) Análise comparativa da atividade catalítica do $\text{ZnO}$ obtido por diferentes métodos de síntese**

A fim de verificar o efeito do tamanho, forma e distribuição de partículas no comportamento catalítico do  $\text{ZnO}$ , este material foi sintetizado por diferentes métodos de síntese: polimerização de complexos, hidrotérmal assistido por micro-ondas e solvotérmal, sendo que os resultados obtidos foram confrontados com o do  $\text{ZnO}$  comercial (Synth PA). A denominação empregada para estes materiais está descrita na Tabela 4.5.

TABELA 4.5 - Denominação das amostras do  $\text{ZnO}$  utilizadas no processo catalítico.

| <b>Método de síntese do <math>\text{ZnO}</math></b> | <b>Denominação da amostra</b> |
|---|-------------------------------|
| Comercial   | $\text{ZnO}_{\text{CM}}$      |
| Solvotérmal   | $\text{ZnO}_{\text{SV}}$      |
| Hidrotérmal micro-ondas                             | $\text{ZnO}_{\text{HTMW}}$    |
| Método da Polimerização de Complexos                | $\text{ZnO}_{\text{MPC}}$     |

Por intermédio das imagens de microscopia eletrônica dos pós de  $\text{ZnO}$  (Figura 4.13) obtidos pelos métodos supracitados, pode-se verificar as diferentes formas, tamanhos e distribuição das partículas. Deste modo, é possível visualizar que as formas das partículas são totalmente dependentes do método de síntese empregado. Para todos os métodos observa-se forte aglomeração das partículas.

No caso do  $\text{ZnO}_{\text{CM}}$ , é observado uma mistura de nanopartículas na forma de hexágonos irregulares de diferentes tamanhos, com facetas que variam aproximadamente de 15 a 50nm. De maneira similar, o  $\text{ZnO}_{\text{MPC}}$  apresenta partículas hexagonais com faces na faixa de 20 a 130nm, sendo que neste as partículas se encontram maiores e melhor definidas que o  $\text{ZnO}_{\text{CM}}$ , com início de formação de bipirâmides hexagonais. Para o  $\text{ZnO}_{\text{HTMW}}$ , são verificadas nanopartículas que se unem em estruturas hierárquicas, porém não é possível definir se são formações dendríticas ou aglomerações regulares. As partículas individuais apresentam forma de bipirâmides hexagonais bem definidas com faces de 15 a 45nm. Já para as nanopartículas de  $\text{ZnO}_{\text{SV}}$ , não é possível certificar se apresentam, ou não, formas facetadas, pois, pelo seu tamanho reduzido, não pôde ser detectado no microscópio utilizado devido ao limite de resolução. Porém, confirma-se assim a potencialidade deste último método para produzir nanopartículas de tamanho reduzido, como esperado.

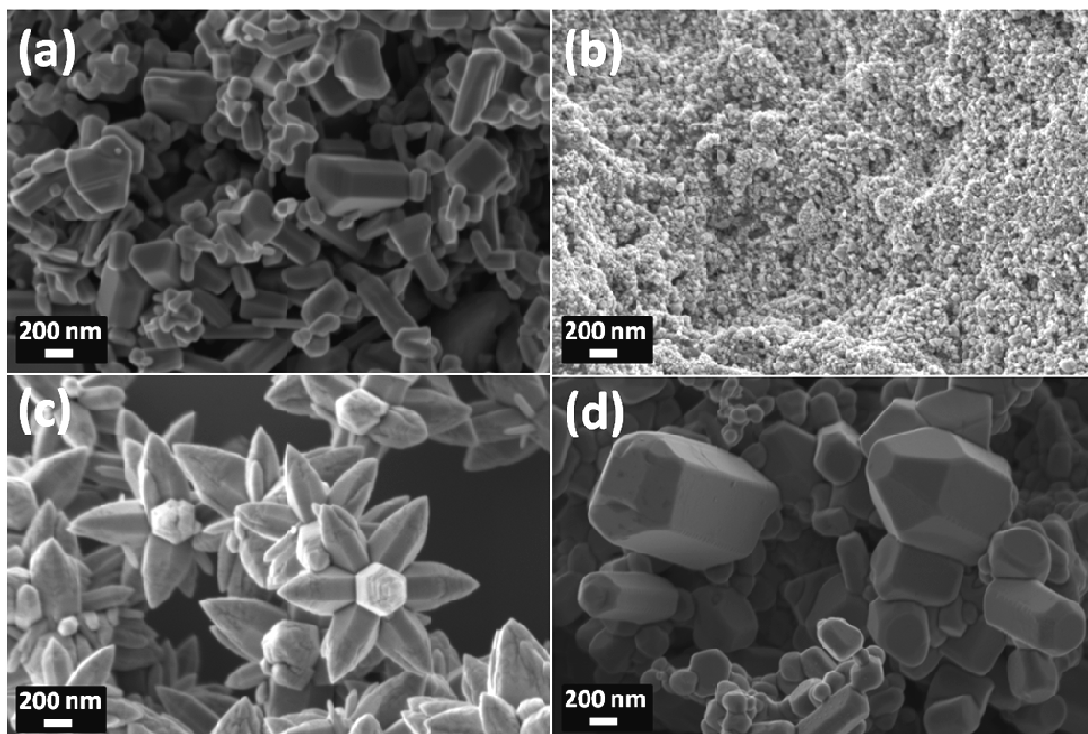


FIGURA 4.13 - Imagens de microscopia eletrônica das amostras: (a)  $\text{ZnO}_{\text{CM}}$ , (b)  $\text{ZnO}_{\text{SV}}$ , (c)  $\text{ZnO}_{\text{HTMW}}$  e (d)  $\text{ZnO}_{\text{MPC}}$ .

A partir das imagens de microscopia eletrônica (Figura 4.13) foram obtidos os gráficos da distribuição de tamanho de partículas para essas amostras, que estão ilustrados na Figura 4.14. Observa-se que em todos os casos foram obtidos altos valores de desvio, o que sugere uma larga faixa de distribuição não

uniforme de diâmetro médio de partículas. O  $\text{ZnO}_{\text{SV}}$  foi o que apresentou o menor diâmetro de partículas, de 25-70nm, e o  $\text{ZnO}_{\text{MPC}}$  apresentou o maior, com valores variando de 200-1190nm. Como esperado, a correlação desses valores com a área superficial (descrita na Figura 4.14) indicou que o  $\text{ZnO}_{\text{SV}}$  apresenta o maior valor de AS ( $10,6 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ) e o  $\text{ZnO}_{\text{MPC}}$  apresenta o menor valor de AS ( $3,7 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ). O  $\text{ZnO}_{\text{CM}}$  e o  $\text{ZnO}_{\text{HTMW}}$  mostraram áreas superficiais similares, respectivamente iguais a 6,4 e 6,0  $\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$ . Porém, seus diâmetros médios de partículas diferem muito, sendo que os diâmetros do  $\text{ZnO}_{\text{CM}}$  são bem menores, em torno de 80-250nm, e do  $\text{ZnO}_{\text{HTMW}}$  na faixa de 250-600nm. Esse comportamento é explicado pelo fato do  $\text{ZnO}_{\text{CM}}$  apresentar maior aglomeração e/ou agregação de partículas em relação ao  $\text{ZnO}_{\text{HTMW}}$ .

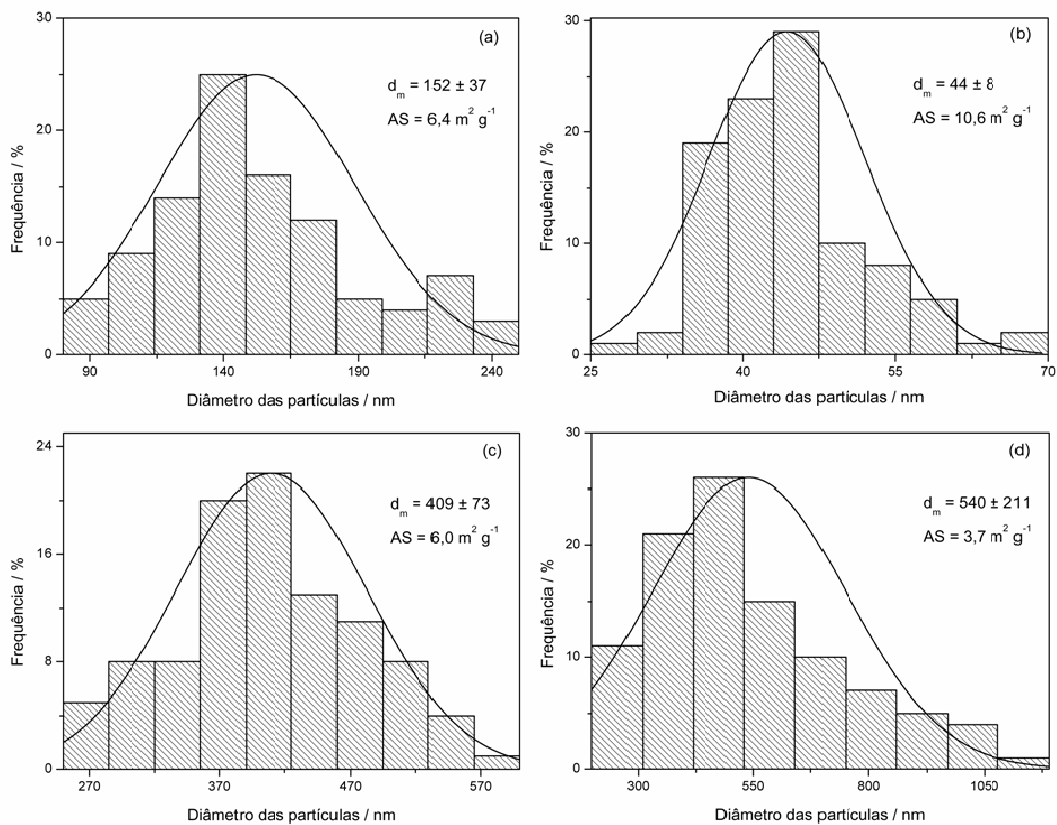


FIGURA 4.14 - Distribuição do diâmetro das partículas referentes às amostras: (a)  $\text{ZnO}_{\text{CM}}$ , (b)  $\text{ZnO}_{\text{SV}}$ , (c)  $\text{ZnO}_{\text{HTMW}}$  e (d)  $\text{ZnO}_{\text{MPC}}$ .

Dessa maneira, por uma análise inicial, todos os fatores discutidos indicam que o  $\text{ZnO}_{\text{SV}}$  por ter apresentado o menor tamanho de partículas e a maior AS, dentre os demais métodos empregados, seria o catalisador mais eficiente na conversão do óleo vegetal.



Com a finalidade de confirmar a ausência de impurezas que possam atuar envenenando a superfície das amostras de ZnO, foi realizada análise por energia dispersiva de raios X (EDX). Esses resultados podem ser observados na Figura 4.15, e indicam a presença somente dos elementos químicos esperados para essas amostras, ou seja, Zn e O. Pode-se observar que os íons cloreto utilizado como reagente precursor na síntese da polimerização de complexos foram eliminados durante o processo de obtenção do ZnO, já que nenhum sinal foi observado na região correspondente a esse elemento. O carbono detectado por essa análise é proveniente da fita de carbono (grafite) utilizada como base para os pós.

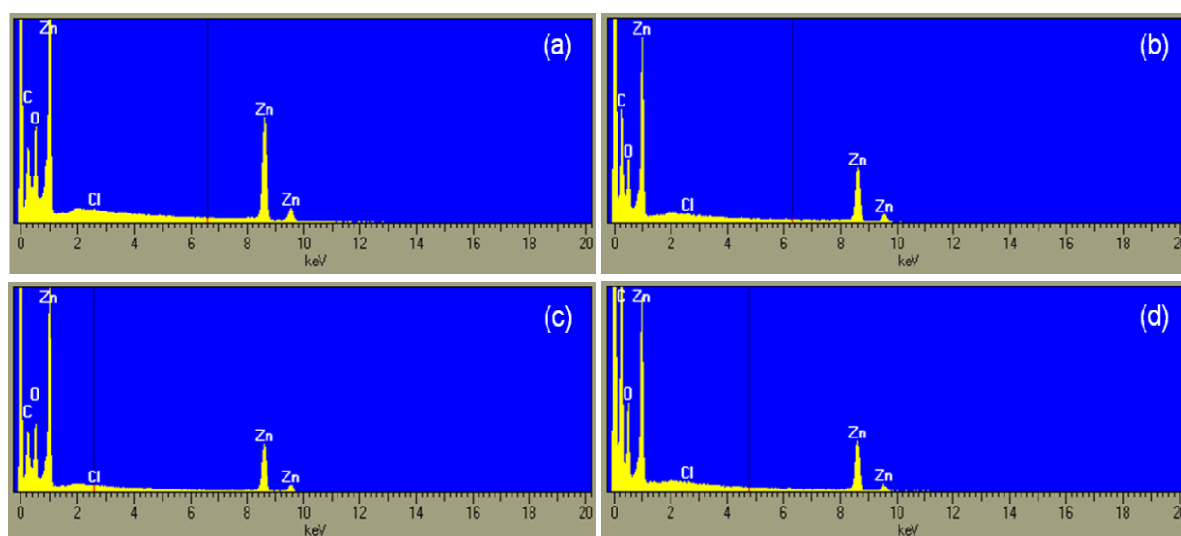
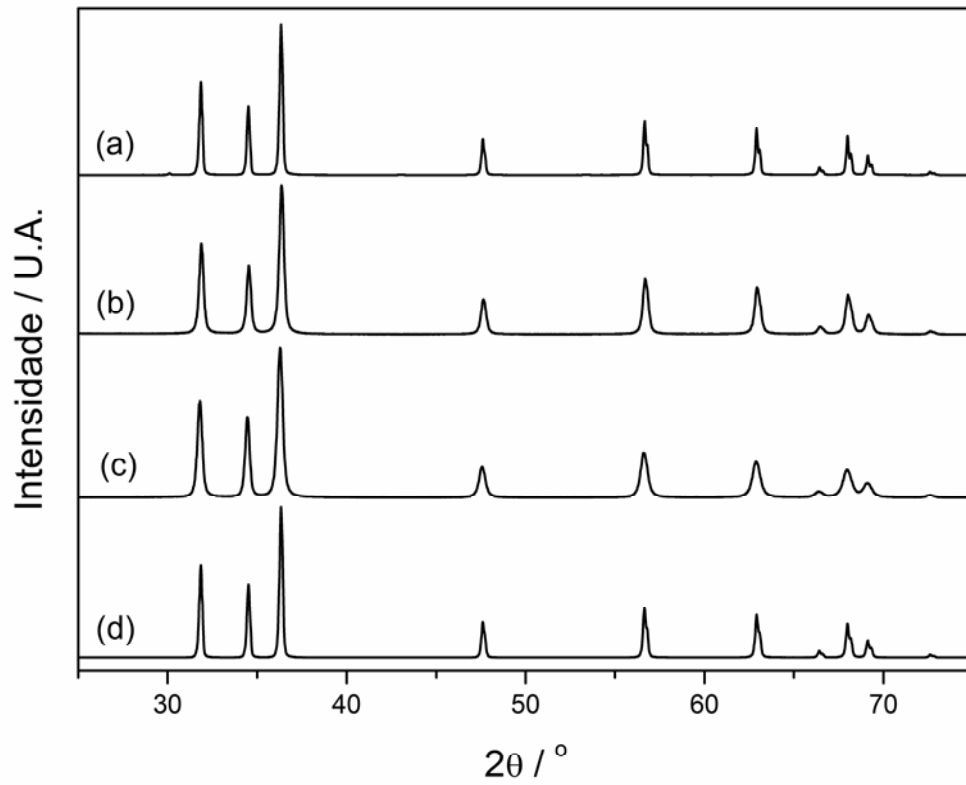
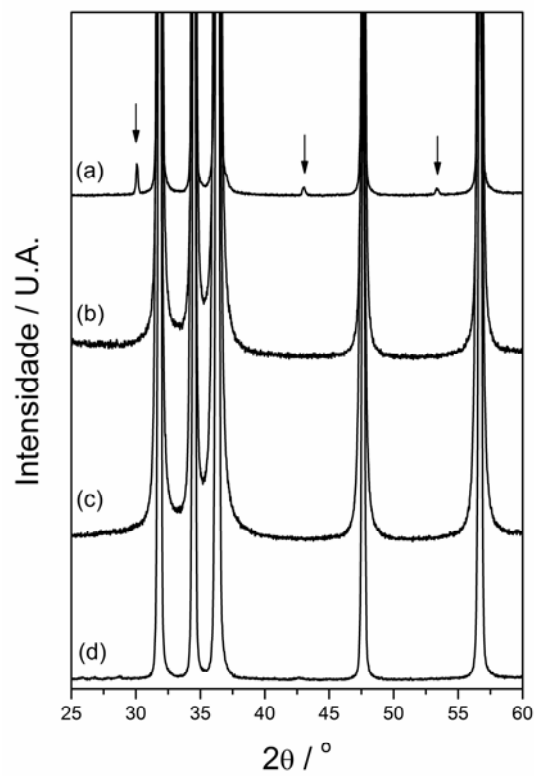


FIGURA 4.15 - Espectros EDX das amostras: (a) ZnO<sub>CM</sub>, (b) ZnO<sub>SV</sub>, (c) ZnO<sub>HTMW</sub> e (d) ZnO<sub>MPC</sub>.

A fim de realizar uma análise da formação de fases das amostras de ZnO, empregou-se a técnica de difração de raios X, cujos resultados estão ilustrados na Figura 4.16-I. Pode-se observar, que para todos os difratogramas das amostras de ZnO sintetizadas no presente trabalho, não se encontra nenhuma fase adicional, independente do método de síntese empregado. Porém, no difratograma do ZnO<sub>CM</sub> verifica-se que o mesmo apresenta uma fase secundária minoritária, que pode ser melhor visualizada na Figura 4.16-II. Não foi possível identificar essa fase pelo banco de dados Joint *Committee* on Powder Diffraction Standards (JCPDS). Apesar de ser minoritária, a presença dessa fase sugere a possibilidade de contaminação na superfície das partículas do ZnO, sendo também um indicador da presença de impurezas neste material.



(I)



(II)

FIGURA 4.16 - Difratoogramas de raios X das amostras de ZnO utilizadas no processo catalítico (I). Ampliação da região de 25 a 60° do difratograma (II). Sendo: (a) ZnO<sub>CM</sub>, (b) ZnO<sub>SV</sub>, (c) ZnO<sub>HTMW</sub> e (d) ZnO<sub>MPC</sub>.

Com o intuito de confirmar a formação do ZnO e principalmente verificar as espécies adsorvidas na superfície das amostras, foi utilizada a técnica de espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), cujos resultados estão ilustrados na Figura 4.17. Verifica-se que todas as amostras de ZnO apresentaram a banda característica do estiramento da ligação Zn-O na região entre  $520$  e  $550\text{cm}^{-1}$  (correspondente ao #1 no gráfico).<sup>121</sup> Em todos os casos é observada a banda na região de  $3650$  a  $3300\text{cm}^{-1}$  (#5) correspondente a deformação axial simétrica e assimétrica do grupo O-H, e uma banda em aproximadamente  $1630\text{cm}^{-1}$  (#3) que corresponde a deformação angular simétrica do grupo HOH.<sup>122</sup> Esse fato se deve ao caráter anfótero do ZnO que facilita a adsorção deste grupo na superfície das partículas. A adsorção de hidroxilas na superfície desses óxidos é uma característica importante, devido ao fornecimento de sítios básicos que favorecem no processo catalítico. Entre os métodos de síntese empregados, o  $\text{ZnO}_{\text{SV}}$  é o único que apresenta bandas além das observadas nos demais espectros - fato que pode ser observado pela presença da banda na região entre  $2970$  a  $2840\text{cm}^{-1}$  (#4) decorrente da deformação axial de C-H metileno do álcool benzílico,<sup>122</sup> e da banda em aproximadamente  $1420\text{cm}^{-1}$  (#2) correspondente a vibração axial simétrica e assimétrica do grupo COO proveniente do acetato de zinco.<sup>123</sup> Deste modo, de acordo com as análises de FTIR, o  $\text{ZnO}_{\text{SV}}$  é o único que apresenta impurezas residuais dos reagentes precursores na superfície. Com isso, o  $\text{ZnO}_{\text{SV}}$  considerado até então um forte candidato a catalisador, passa apresentar características de superfície que podem minimizar o processo catalítico.

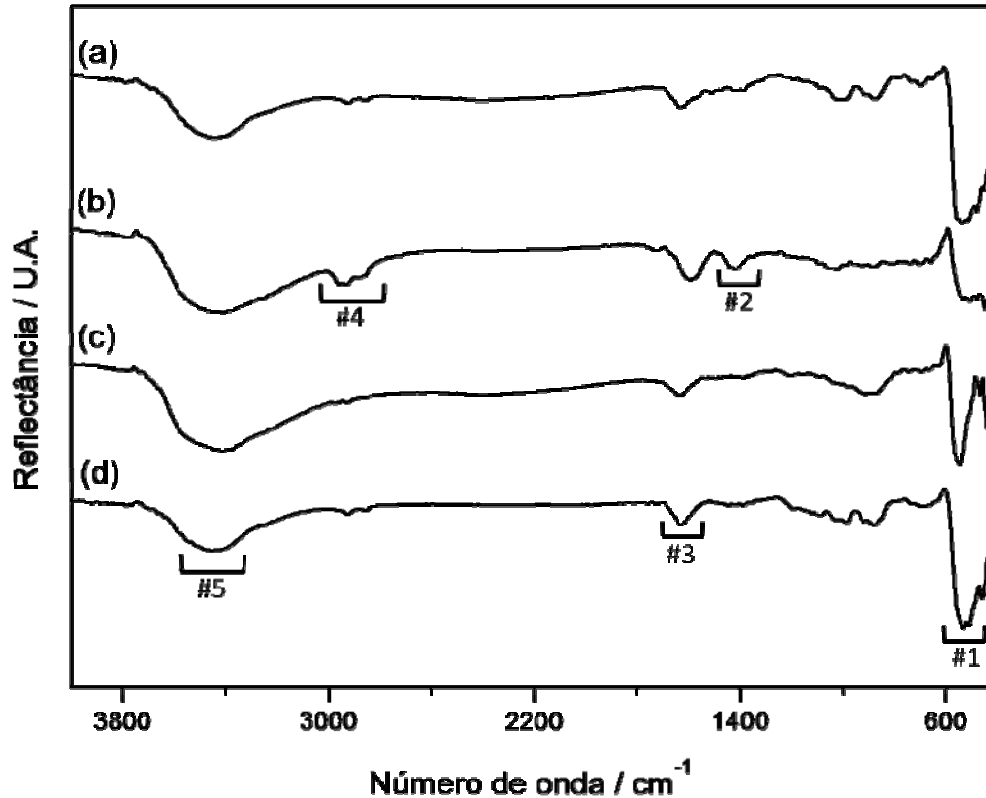


FIGURA 4.17 - Espectros de FTIR das amostras (a)  $\text{ZnO}_{\text{CM}}$ , (b)  $\text{ZnO}_{\text{SV}}$ , (c)  $\text{ZnO}_{\text{HTMW}}$  e (d)  $\text{ZnO}_{\text{MPC}}$ .

A fim de verificar as perdas de massa dos ZnO obtidos por diferentes métodos de síntese e correlacioná-las com os resultados obtidos pelo FTIR, foi realizada análise termogravimétrica (AT). Pela análise da Figura 4.18-a de AT, verifica-se que houve perdas de massa de aproximadamente 5,2% para o  $\text{ZnO}_{\text{SV}}$ , 2,5% para o  $\text{ZnO}_{\text{HTMW}}$  e de 0,5% para o  $\text{ZnO}_{\text{CM}}$  e  $\text{ZnO}_{\text{MPC}}$ . O baixo valor de perda de massa para o  $\text{ZnO}_{\text{CM}}$  e  $\text{ZnO}_{\text{MPC}}$  deve-se ao tratamento térmico realizado na obtenção dos materiais. Assim, a derivada das curvas de AT referentes aos mesmos, que se encontram na Figura 4.18-b, não resultou nenhum evento significativo. Já, para os gráficos da derivada do  $\text{ZnO}_{\text{SV}}$  e do  $\text{ZnO}_{\text{HTMW}}$ , o primeiro evento observado em aproximadamente 100°C, pode ser atribuído a eliminação da água adsorvida na superfície das partículas. O pico em 133°C, para o  $\text{ZnO}_{\text{SV}}$ , pode ser associado ao início da pirólise do material orgânico, e o evento em 376°C corresponde a eliminação do material orgânico verificado no espectro de FTIR (Figura 4.17). O pico observado na região de 274°C para o  $\text{ZnO}_{\text{SV}}$  e  $\text{ZnO}_{\text{HTMW}}$ , pode ser associado à eliminação das moléculas de água estrutural. Para o  $\text{ZnO}_{\text{SV}}$ , essas moléculas de água podem ser residuais do acetato de zinco hidratado utilizado como

reagente precursor, tendo em vista que no espectro do FTIR (Figura 4.17) é observada a banda atribuída ao grupo COO deste composto. Para o  $ZnO_{HTMW}$  era um fator esperado, pois o mesmo foi cristalizado em meio aquoso, favorecendo a presença de água de cristalização.

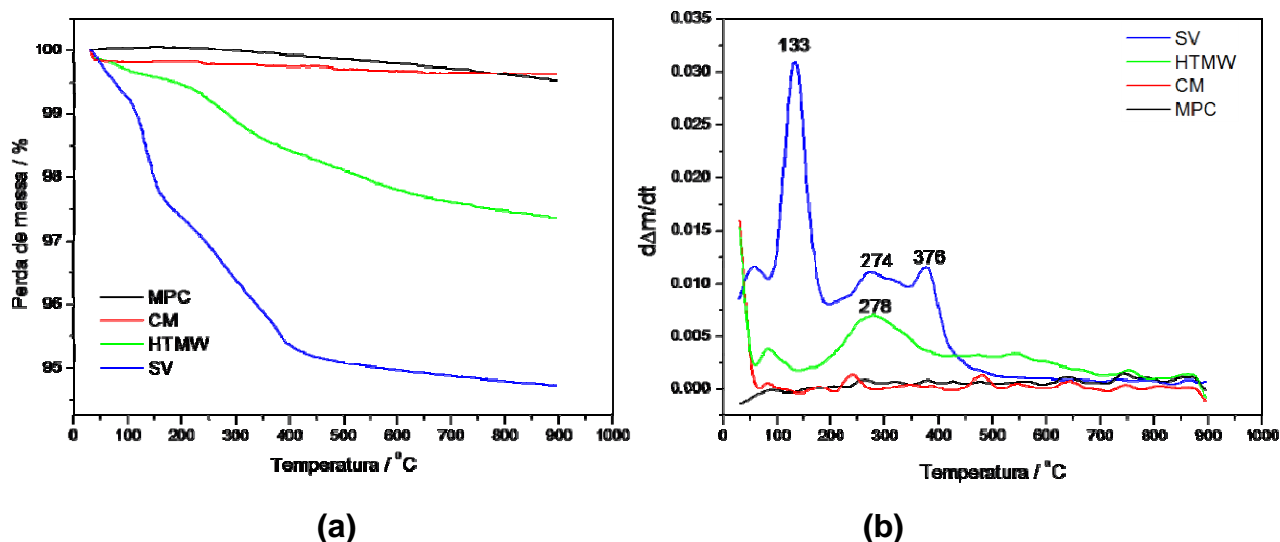


FIGURA 4.18 - Gráfico da perda de massa (%) vs temperatura (°C) dos óxidos de zinco (a).

Após as análises das caracterizações dos óxidos de zinco sintetizados e do  $ZnO$  comercial, foram realizados os testes catalíticos desses óxidos na conversão do óleo vegetal pela reação de transesterificação.

Os resultados de conversão do TAG a EM e AO, por intermédio da reação de transesterificação, realizados nas temperaturas de 70°C e 150°C estão descritos na Tabela 4.6, sendo que, a 150°C os testes foram feitos em duplicata. Os resultados apresentados nessa tabela foram obtidos a partir das equações 4.1 a 4.12.

TABELA 4.6 - Porcentagens de EM e AO resultantes da conversão do triacilglicerol a 70 e 150°C para os óxidos de zinco.

| ZnO  | %EM  |        |         | %AO  |        |         |
|------|------|--------|---------|------|--------|---------|
|      | 70°C | 150°C' | 150°C'' | 70°C | 150°C' | 150°C'' |
| CM   | 0,8  | 24,2   | 7,6     | 0    | 7,4    | 4,1     |
| SV   | 0,6  | 75,8   | 27,5    | 0    | 3,6    | 5,1     |
| HTMW | 0,9  | 58,9   | 44,0    | 0    | 22,3   | 11,2    |
| MPC  | 0,4  | 79,7   | 42,2    | 0    | 9,8    | 12,2    |

Analisando-se a Tabela 4.6, verifica-se que a 70°C os valores de conversão para EM e AO são desprezíveis. Porém, para as duplicatas realizadas a 150°C, observam-se valores satisfatórios para todos os catalisadores, com exceção do ZnO<sub>CM</sub>.

Por uma análise comparativa entre os valores da primeira conversão (150°C') e os da segunda (150°C''), nota-se que diferem significativamente. Este comportamento pode ser atribuído ao fato da 150°C'' ter sido realizada em um maior período de armazenamento dos óxidos, ou seja, as duplicatas não foram realizadas simultaneamente, sendo que em ambas foram mantidas as mesmas condições reacionais. Para 150°C', verifica-se que o catalisador de maior conversão a EM foi o ZnO<sub>MPC</sub> (79,7%) seguido do ZnO<sub>SV</sub> (75,8%), e o de maior conversão a AO foi o ZnO<sub>HTMW</sub> (22,3%). Já para 150°C'', os catalisadores ZnO<sub>HTMW</sub> e ZnO<sub>MPC</sub> foram os que apresentaram maiores conversões tanto a EM quanto a AO. A maior conversão a EM verificada a 150°C', pelo ZnO<sub>MPC</sub> pode ser atribuída ao fato desse óxido ter sido obtido sob calcinação a 800° C, o que resulta em partículas livres de material orgânico residual e com pouca adsorção de H<sub>2</sub>O e CO<sub>2</sub> em sua superfície. Já o ZnO<sub>SV</sub>, apesar de apresentar materiais orgânicos residuais na superfície, verificados por FTIR (Figura 4.16), resultou em alta conversão a EM, devido ao mesmo apresentar as características desejadas a um bom catalisador, alta AS e pequeno tamanho de partículas. Isso mostra que os materiais orgânicos da superfície do ZnO<sub>SV</sub> não influencia na sua atividade catalítica. A maior conversão do TAG a AO pelo ZnO<sub>HTMW</sub>, possivelmente se deve ao fato de apresentar a superfície com alta adsorção de hidroxilas, pois o mesmo foi sintetizado em meio aquoso com pH fortemente básico (pH=14). Uma vez que, a conversão do TAG a AO ocorre por intermédio de uma reação de hidrólise que pode ser catalisada em meio básico, em que os íons OH<sup>-</sup> apresentam-se como nucleófilos eficientes no ataque ao grupo carbonila do grupo ester do TAG, resultando no ácido carboxílico correspondente, neste caso o AO.

A adsorção de água na superfície dos óxidos ZnO<sub>SV</sub> e ZnO<sub>MPC</sub> durante o período de armazenamento entre a primeira e a segunda análise, fez com que a superfície destes óxidos se tornasse mais hidroxilada, e isto pode ser responsável pelo aumento da porcentagem de AO e consequente diminuição de EM formado por estes catalisadores, já que estas reações são concorrentes. Porém, para o ZnO<sub>HTMW</sub> houve diminuição de ambos os produtos de conversão, EM e AO. Como o ZnO<sub>HTMW</sub>

já havia uma superfície hidroxilada, o armazenamento do  $\text{ZnO}_{\text{HTMW}}$  favoreceu a adsorção moléculas de  $\text{CO}_2$  (caráter ácido) durante o armazenamento, sendo que, uma vez adsorvida esta espécie, pode ocorrer diminuição da atividade catalítica do óxido pelo envenenamento parcial dos sítios básicos do mesmo. Sugerindo então, que entre os óxidos sintetizados ( $\text{ZnO}_{\text{MPC}}$ ,  $\text{ZnO}_{\text{SV}}$  e  $\text{ZnO}_{\text{HTMW}}$ ), o  $\text{ZnO}_{\text{HTMW}}$  é um candidato inferior aos demais, para atuar como catalisador na reação de conversão do TAG, sendo que, o mesmo sofre conversão da superfície por armazenamento.

Com o propósito de uma visualização global do processo de conversão do TAG, na Figura 4.19 estão apresentadas as conversões totais ao EM e AO. Pela análise desta figura, observa-se que a conversão total do TAG para todos óxidos sintetizados, encontra-se na mesma faixa de conversão, com valores variando de 79,4 a 89,5%. Como o  $\text{ZnO}_{\text{CM}}$  apresentou partículas com maior AS, menor tamanho e formas semelhantes à  $\text{ZnO}_{\text{MPC}}$  era esperado que houvesse um valor de conversão próximo entre ambos. Porém, a porcentagem de conversão do TAG pelo  $\text{ZnO}_{\text{CM}}$  foi muito inferior (31,6%) à do  $\text{ZnO}_{\text{MPC}}$  (89,5%). Este comportamento pode ser atribuído a diversos fatores capazes de alterar a superfície do  $\text{ZnO}_{\text{CM}}$ : armazenamento do óxido após a abertura do frasco; condições de síntese para a obtenção do óxido (não disponibilizadas pelo fornecedor, Synth), tais como, pH, reagentes precursores e temperatura; contaminação da superfície pela fase adicional minoritária verificada no DRX (Figura 4.16), entre outras. Este aspecto deve ser melhor investigado em trabalhos futuros, porém estes resultados já indicam que o armazenamento do  $\text{ZnO}_{\text{CM}}$  pode interferir fortemente na sua atividade catalítica.

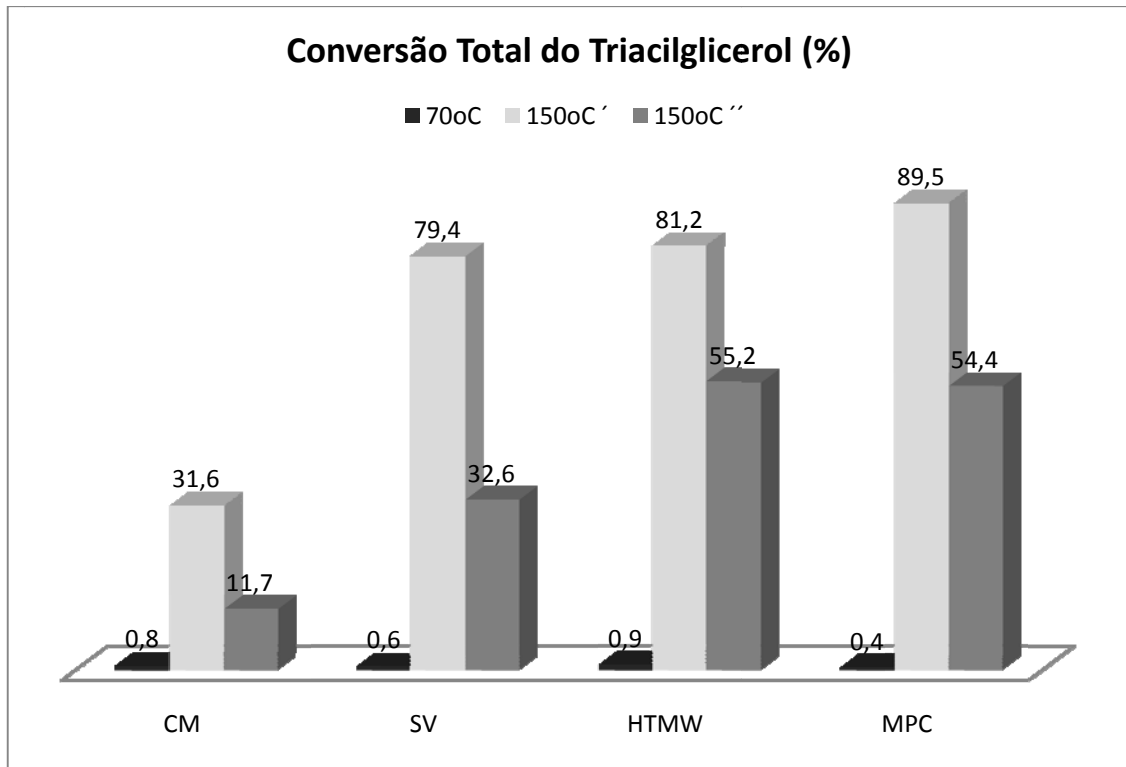


FIGURA 4.19 - Gráfico em barras da porcentagem de conversão do triacilglicerol a 70 e 150°C para os óxidos de zinco.

Dessa maneira, verificou-se que os óxidos sintetizados,  $ZnO_{MPC}$ ,  $ZnO_{SV}$  e  $ZnO_{HTMW}$ , apresentam eficácia na conversão do TAG com uma atividade catalítica superior à  $ZnO_{CM}$ . Verificou-se também, que dependendo do grau de hidroxilação da superfície do óxido, a degradação do óleo vegetal pode gerar tanto um éster alquílico quanto um ácido graxo livre.



## 5 – Conclusão

---

O método da fotocatalise heterogênea não se mostrou eficiente para a conversão de óleo vegetal pela metodologia empregada nesse trabalho para a realização da mesma. Isso pode ser atribuído a insolubilidade do óleo em água, visto que trabalhos citados na literatura sobre a conversão de contaminantes orgânicos, por este mesmo método, referem-se a moléculas com solubilidade total ou parcial em água. Entretanto, parâmetros importantes para esta reação, tais como, velocidade de agitação, volume do solvente, entre outros, não foram avaliados.

Notou-se também, que na conversão do óleo vegetal pela reação de transesterificação, a basicidade da superfície dos materiais deve influenciar no processo catalítico, já que, o óxido de caráter mais básico, CaO, foi o único que apresentou atividade catalítica a 70°C (97,8%), e o SnO<sub>2</sub>, o de caráter mais ácido, apresentou atividade catalítica insignificante mesmo a 150°C (6,8%). Porém, o CaTiO<sub>3</sub> que possui um caráter mais básico que a dos restantes catalisadores, mostrou uma atividade catalítica a 150°C próxima à do TiO<sub>2</sub> (55,8 e 45,1%, respectivamente) e inferior à do ZnO (89,5%). Como estes materiais apresentam estruturas diferentes, esta também pode estar influenciando na catálise, além da superfície dos catalisadores. Portanto, nota-se que a estrutura e o sítio ativo dos materiais precisam ainda ser melhor investigados para a reação de transesterificação.

Na análise comparativa do ZnO, obtido por diferentes rotas de síntese, observou-se que os óxidos de zinco sintetizados, ZnO<sub>MPC</sub>, ZnO<sub>SV</sub> e ZnO<sub>HTMW</sub>, apresentam atividade catalítica superior ao ZnO<sub>CM</sub> na conversão do óleo vegetal pela transesterificação. Pode-se observar também, que a atividade catalítica desse óxido é pouco influenciada pelo método de síntese empregado, no entanto, a reação pode gerar tanto um éster de cadeia curta quanto ácidos graxos, dependendo do grau de hidroxilação de superfície obtido na síntese.

## **6 - Sugestões para trabalhos futuros**

---

Dos resultados e conclusões deste trabalho de pesquisa, surgem alguns possíveis desdobramentos:

- Investigar a aplicação concomitante de luz UV à reação de transesterificação;
- Investigar a ação de processos oxidativos avançados na saturação de óleos vegetais;
- Investigar o papel da estrutura do  $\text{CaTiO}_3$  na sua ação como catalisador básico, e compará-lo a outras estruturas semelhantes do tipo perovskita, como  $\text{SrTiO}_3$  e  $\text{BaTiO}_3$ ;
- Investigar detalhadamente a cinética de transesterificação catalisada por  $\text{ZnO}$ ;
- Investigar detalhadamente a variação da temperatura na atividade do  $\text{ZnO}$  como catalisador da reação de transesterificação;
- Investigar a formação de ácido oléico sem metanol;
- Investigar a biodegradabilidade do efluente após processo.

Estas sugestões poderão complementar e enriquecer as discussões acerca deste trabalho de pesquisa num futuro próximo.

## 7 - Referências Bibliográficas

---

- <sup>1</sup> FERNANDES, A. L. G. *Sustentabilidade das Construções: Construções para um Futuro Melhor - Reaproveitamento da Água*. Belo Horizonte, DEMC - UFMG, 2009. p. 20-23.
- <sup>2</sup> BITENCOURT, B. F. *A Questão da Água como um Fenômeno Econômico e sua Possível Exploração Racional: Uma Consolidação de Idéias*. Porto Alegre, Programa de Pós Graduação em Economia - UFRGS, 2002. Dissertação de Mestrado, 92 p.
- <sup>3</sup> Site da internet, [http://www.discoverybrasil.com/contaminacion\\_agua/index.shtml](http://www.discoverybrasil.com/contaminacion_agua/index.shtml). Acessado em 03/12/2010.
- <sup>4</sup> MATIOLO, E. *Flotação Avançada para o Tratamento e Reaproveitamento de Águas Poluídas*. Porto Alegre, DEMIN - UFRGS, 2003. p. 2-7.
- <sup>5</sup> TESSELE, F.; ROSA, J. J., SOUZA, M. L.; RUBIO, J. “Avanços da flotação no tratamento de águas e efluentes. Parte II: Aplicações”. *Saneam. Amb.*, **115**: 38, 2005.
- <sup>6</sup> HERRMANN, J. M. “Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants.” *Catal. Today*, **53**: 115, 1999.
- <sup>7</sup> ZHONG P.; KONG, L. R.; LIN, Z. F.; LIU, G. M. “Photodegradation of diesel oil in aqueous solutions”. *Bull. Environ. Contam. Toxicol*, **70**: 1128, 2003.
- <sup>8</sup> DANESHVAR, N.; SALARI, D.; KHATAEE, A. R. “Photocatalytic degradation of azo dye acid red 14 in water on ZnO as an alternative catalyst to TiO<sub>2</sub>”. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **162**: 317 2004.
- <sup>9</sup> RODRIGUES, R. T. “Inovação tecnológica no tratamento de águas oleosas de plataformas marítimas”. *XIX Prêmio Jovem Cientista*. Porto Alegre - RS, 2003. p. 1-45.
- <sup>10</sup> Site da internet, <http://www.luizmello.eng.br/T%F3picos.pdf>. Acessado em 15/12/2010.
- <sup>11</sup> LOPES, P. R. M.; DOMINGUES, R. F.; BIDÓIA, E. D. “Descarte de embalagens e quantificação do volume de óleo lubrificante residual no município de Rio Claro-SP”. *HOLOS Environment*, **2** (8): 166, 2008.
- <sup>12</sup> NOGUEIRA, G. R. “Proposta de metodologia para o gerenciamento de óleo vegetal residual oriundo de frituras”. *VII Semana de Engenharia Ambiental*. Irati - PR, 2007. p. 1-11.
- <sup>13</sup> PETRY, A. “A crise do outro golfo”. *Revista Veja*, **2170**, 2010.
- <sup>14</sup> ROCHA, S. P. B.; SILVA, G. C. S.; MEDEIROS, D. D. “Análise dos impactos ambientais causados pelos postos de distribuição de combustíveis: uma visão integrada”. *XXIV Encontro Nac. de Eng. de Produção*. Florianópolis-SC, 2004. p. 1-7.

- 
- <sup>15</sup> Site da internet, <http://www.liceu.com.br/ftp/FTP/Geografia/Victor/8%C2%AA%20S%C3%A9ries/3%C2%BA%20Trimestre/Produ%C3%A7%C3%A3o%20de%20Petr%C3%B3leo%20no%20Brasil.ppt>. Acessado em 06/12/2010.
- <sup>16</sup> PITTA JUNIOR, O. S. R.; NOGUEIRA NETO, M. S.; SACOMANO, J. B.; LIMA, J. L. “Reciclagem do óleo de cozinha usado: uma contribuição para aumentar a produtividade do processo”. *2<sup>nd</sup> International Workshop Advances in Cleaner Production*. São Paulo-SP, 2009. p. 1-9.
- <sup>17</sup> Site da internet, <http://www.cadernosp.com.br/cidade/791/coleta-de-oleo-aumenta-70-por-cento-em-sao-paulo/>. Acessado em 06/12/2010.
- <sup>18</sup> Site da internet, 14 <http://www.alimentoseguro.com.br/brasil-produz-3-bilhoes-de-litros-de-oleo-veg>. Acessado em 06/12/2010.
- <sup>19</sup> Site da internet, <http://www.reciclaveis.com.br/noticias/00502/0050203fritura.htm>. Acessado em 06/12/2010.
- <sup>20</sup> Site da internet, <http://www.triangulo.org.br/site/index.asp>. Acessado em 08/12/2010.
- <sup>21</sup> Site da internet, <http://www.ecoleo.org.br/>. Acessado em 08/12/2010.
- <sup>22</sup> Site da internet, <http://www.trevo.org.br/>. Acessado em 08/12/2010.
- <sup>23</sup> Site da internet, <http://www.biodieselbr.com.br>. Acessado em 03/12/2010.
- <sup>24</sup> COSTA, S. “Óleo de cozinha coletado representa apenas 5% do que é descartado”. *Revista Veja*, 2009.
- <sup>25</sup> ROSA, J. J. *Tratamento de Efluentes Oleosos por Floculação Pneumática em Linha e Separação por Flotação – Processo FF*. Porto Alegre, Programa de Pós Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais - PPGEM, 2002. Tese de Doutorado, 97 p.
- <sup>26</sup> Site da internet, <http://www.engenovo.com.br/pt/artigostecnicos/taoind.pdf>. Acessado em 15/12/2010.
- <sup>27</sup> Site da internet, <http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res05/res35705.pdf>. Acessado em 13/01/2011.
- <sup>28</sup> FERREIRA, A. P. R.; FERREIRA, O. M. *Tratamento de Efluentes de uma Base de Armazenamento de Combustíveis: Estudo da Eficiência*. Goiânia, Departamento de Engenharia, Engenharia Ambiental. Trabalho de Conclusão de Curso, 2006. p. 1-15.
- <sup>29</sup> OLIVEIRA, R. C. G.; OLIVEIRA, M. C. K. “Remoção de contaminantes tóxicos dos efluentes líquidos oriundos da atividade de produção de petróleo no mar”. *Bol. Tec. PETROBRÁS*, Rio de Janeiro, **43** (2): 129, 2000.

- 
- <sup>30</sup> MENDES, A. A.; DE CASTRO, H. F.; PEREIRA, E. B.; FIRUGO, A. "Aplicação de lipases no tratamento de águas residuárias com elevados teores de lipídeos" *Quim. Nova*, **28** (2): 296, 2005.
- <sup>31</sup> ALVES, J. S. "Estudo da fotólise e da fotocatalise heterogênea aplicada na degradação de compostos organoclorados". *Livro de Resumos do 15º Simpósio de Iniciação Científica da USP*. São Paulo-SP, 2007. Resumo 1240.
- <sup>32</sup> NAVES, F. L. *Utilização de Processos Oxidativos Avançados no Tratamento de Efluentes a Base de Resina Fenólica, Proveniente de Indústria de Tintas e Derivados*. Lorena, Escola de Engenharia de Lorena, 2009. Dissertação de Mestrado, 112 p.
- <sup>33</sup> SILVA, T. C. F. *Processos Oxidativos Avançados para Tratamento de Efluentes de Indústria de Celulose Kraft Branqueada*. Viçosa, Programa de Pós Graduação em Agroquímica, 2007. Dissertação de Mestrado, 92 p.
- <sup>34</sup> DEMIRBAS, A. "Biodiesel from sunflower oil in supercritical methanol with calcium oxide." *Energy Convers. Manage.* **48**: 937, 2007.
- <sup>35</sup> NGAMCHARUSSRIVICHAI, C.; TOTARAT, P.; BUNYAKIAT, K. "Ca and Zn mixed oxide as a heterogeneous base catalyst for transesterification of palm kernel oil". *Appl. Catal., A* **341**: 77, 2008.
- <sup>36</sup> NOGUEIRA, R. F. P.; JARDIM, W. F. "A fotocatalise heterogênea e sua aplicação ambiental." *Quím. Nova*, **21**(1), 1998.
- <sup>37</sup> CUNHA, G. M. A.; EVANGELISTA, A. A. N.; MEDEIROS, G. G. D.; SILVA, D. N. MOTA, A. L. N. CHIAVONE-FILHO, O. "Uso do processo foto-Fenton no tratamento de águas produzidas em campos de petróleo." *Anais do 4º Congresso Brasileiro de Pesquisa e Desenvolvimento em Petróleo e Gás (PDPETRO)* Campinas - SP, 2007, p. 6.2.04431 – 6.2.044310.
- <sup>38</sup> MURANAKA, C. T.; MOTA, A. L. N.; MORAES, J. E. F.; NASCIMENTO, C. A. O.; CHIAVONE FILHO, O. "Aplicação do processo foto-Fenton na fotodegradação do fenol em meio aquoso utilizando lâmpadas de luz negra como fonte de radiação". *Anais do XXI Congresso Interamericano de Engenharia Química - VIII Congresso Peruano de Engenharia Química*. Lima – Peru, 2005.
- <sup>39</sup> YASSUMOTO, L.; MONEZI, N. M.; TAKASHIMA, K. "Descoloração de alguns azocorantes por processos de fotólise direta e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV". *Anais do Seminário: Ciências Exatas e Tecnológicas*, Londrina – PR, 2009, p. 120-124, **30** (2).
- <sup>40</sup> DE MENDONÇA, V. R. *Nanocristais de TiO<sub>2</sub>: Relação entre Parâmetros Morfológicos, Estruturais e Fotocatalise*. São Carlos, Programa de Pós Graduação em Química - UFSCar, 2010. Dissertação de Mestrado, 69 p.
- <sup>41</sup> HERRMANN, J. M. "Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants." *Catal. Today*, **53**: 115, 1999.

- 
- <sup>42</sup> MOURÃO, H. A. J. L. *Síntese e Caracterização de Nanocompósitos Magnéticos e sua Aplicação na Despoluição de Águas*. São Carlos, Programa de Pós Graduação em Química – UFSCar, 2009. Dissertação de Mestrado, 92 p.
- <sup>43</sup> MAMBRINI, G. P. *Síntese de Nanocristais Coloidais de TiO<sub>2</sub> Via Método Solvotermal*. São Carlos, Programa de Pós Graduação em Química – UFSCar, 2008. Tese de Doutorado, 93 p.
- <sup>44</sup> CARP, O.; HUISMAN, C.L.; RELLER A. "Photoinduced reactivity of titanium dioxide". *Prog. Solid State Chem.* **32**: 33, 2004.
- <sup>45</sup> YAMAMOTO, T.; OHARA, A.; NOMA, Y.; NISHIZAWA, K.; YASUHARA, A.; SAKAI, S. "Photodegradation of tetraphenyltin contained in polychlorinated biphenylbased transformer oil simulants in alkaline 2-propanol solution." *J. Mater. Cycles Waste Manag.* **9**: 188, 2007.
- <sup>46</sup> MOURÃO, H. A. J. L.; MALAGUTTI, A. R.; RIBEIRO, C. "Synthesis of TiO<sub>2</sub>-coated CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> photocatalysts applied to the photodegradation of atrazine and rhodamine B in water". *Appl. Catal., A*, **382** : 284, 2010.
- <sup>47</sup> VARGAS, R.; NÚÑEZ, O. "Photocatalytic degradation of oil industry hydrocarbons models at laboratory and at pilot-plant scale." *Solar Energy* **84**: 345, 2010.
- <sup>48</sup> KNOTHE, G.; GERPEN, J. V.; KRAHL, J.; RAMOS, L. P. "*Manual de Biodiesel*". Tradução Luiz Pereira Ramos – São Paulo: Edgard Blucher, 2006.
- <sup>49</sup> DIB, F. H. *Produção de Biodiesel a Partir de Óleo Residual Reciclado e Realização de Testes Comparativos com Outros Tipos de Biodiesel e Proporções de Mistura em um Moto-Gerador*. Ilha Solteira, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica – UNESP, 2010. Dissertação de Mestrado, 114 p.
- <sup>50</sup> ALBA-RUBIO, A. C.; SANTAMARÍA-GONZÁLEZ, J.; MÉRIDA-ROBLES, J. M.; MORENO-TOST, R.; MARTÍN-ALONSO, D.; JIMÉNEZ-LÓPEZ, A.; MAIRELES-TORRES, P. "Heterogeneous transesterification processes by using CaO supported on zinc oxide as basic catalysts." *Catal. Today* **149**: 281, 2010.
- <sup>51</sup> Site da internet, <http://www.fc.up.pt/pessoas/jrgomes/pdf/jrbgc1.pdf>. Acessado em 11/12/2010.
- <sup>52</sup> LIU, X.; HE, H.; WANG, Y.; ZHU, S.; PIAO, X. "Transesterification of soybean oil to biodiesel using CaO as a solid base catalyst." *Fuel* **87**: 216, 2008.
- <sup>53</sup> KAWASHIMA, A.; MATSUBARA, K.; HONDA, K. "Development of heterogeneous base catalysts for biodiesel production." *Bioresour. Technol.* **99**: 3439, 2008.
- <sup>54</sup> YAN, S.; LU, H.; LIANG, B. "Supported CaO Catalysts Used in the Transesterification of rapeseed oil for the purpose of biodiesel production." *Energy & Fuels* **22**: 646, 2008.

- 
- <sup>55</sup> LAM, M. K.; LEE, K. T.; MOHAMED, A. R. "Sulfated tin oxide as solid superacid catalyst for transesterification of waste cooking oil: An optimization study." *Appl. Catal., B* **93**: 134, 2009.
- <sup>56</sup> YOO, S. J.; LEE, H.; VERIANSYAH, B.; KIM, J.; KIM, J.-D.; LEE, Y.-W. "Synthesis of biodiesel from rapeseed oil using supercritical methanol with metal oxide catalysts". *Bioresour. Technol.* **101**: 8686, 2010.
- <sup>57</sup> LIU, X.; PIAO, X.; WANG, Y.; ZHU, S.; HE, H. "Calcium methoxide as a solid base catalyst for the transesterification of soybean oil to biodiesel with methanol." *Fuel* **87**: 1076, 2008.
- <sup>58</sup> GRANADOS, M. L.; ZAFRA POVES, M. D.; ALONSO, D. M.; MARISCAL, R.; GALISTEO, F. C.; MORENO-TOST, R.; SANTAMARÍA, J.; FIERRO, J. L. G. "Biodiesel from sunflower oil by using activated calcium oxide". *Appl. Catal., B* **73**: 317, 2007.
- <sup>59</sup> DE ALMEIDA, R. M.; NODA, L. K.; GONÇALVES, N. S. MENEGHETTI, S. M. P.; MENEGHETTI, M. R. "Transesterification reaction of vegetable oils, using superacid sulfated TiO<sub>2</sub>-base catalysts." *Appl. Catal., A* **347**: 100, 2008.
- <sup>60</sup> KAWASHIMA, A.; MATSUBARA, K.; HONDA, K. "Acceleration of catalytic activity of calcium oxide for biodiesel production". *Bioresour. Technol.* **100**: 696, 2009.
- <sup>61</sup> 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**: 2798, 2008.
- <sup>62</sup> SUPPES, G. J.; DASARI, M. A.; DOSKOCIL, E. J.; MANKIDY, P. K.; GOFF, M. J. "Transesterification of soybean oil with zeolite and metal catalyst." *Appl. Catal., A* **257**: 213, 2004.
- <sup>63</sup> ALBUQUERQUE, M. C. G.; JIMÉNEZ-URBISTONDO, I.; SANTAMARÍA-GONZÁLEZ, J.; MÉRIDA-ROBLES, J. M.; MORENO-TOST, R.; RODRÍGUEZ-CASTELLÓN, E.; JIMÉNEZ-LÓPEZ, A.; AZEVEDO, D. C. S.; CAVALCANTE, C. L.; MAIRELES-TORRES, P. "CaO supported on mesoporous silicas as basic catalysts for transesterification reactions". *Appl. Catal., A* **334**: 35, 2008.
- <sup>64</sup> YAN, S.; MOHAN, S.; DIMAGGIO, C.; KIM, M.; NG, K.Y. S.; SALLEY, S. O. "Long term activity of modified ZnO nanoparticles for transesterification". *Fuel* **89**: 2844, 2010.
- <sup>65</sup> DI SERIO, M.; TESSER, R.; PENGMEI, L.; SANTACESARIA, E. "Heterogeneous Catalysts for Biodiesel Production". *Energy & Fuels* **22**: 207, 2008.
- <sup>66</sup> MALAGUTTI, A. R.; MOURÃO, H. A. J. L.; GARBIN, J. R.; RIBEIRO, C. "Deposition of TiO<sub>2</sub> and Ag:TiO<sub>2</sub> thin films by the polymeric precursor method and their application in the photodegradation of textile dyes". *Appl. Catal., B*, **90**: 205, 2009.

- 
- <sup>67</sup> COSTA, A. C. F. M.; VILAR, M. A.; LIRA, H. L.; KIMINAMI, R. H. G. A.; GAMA, L. "Síntese e caracterização de nanopartículas de TiO<sub>2</sub>". *Cerâmica*, **52**: 255, 2006.
- <sup>68</sup> CHEN, X.; MAO, S. S. "Titanium dioxide nanomaterials: synthesis, properties, modifications, and applications". *Chem. Rev.* **107** : 2891-2959, 2007.
- <sup>69</sup> BERNARDI, M. I. B.; CAVA, S.; PAIVA-SANTOS, C. O.; LEITE, E. R.; PASKOCIMAS, C. A.; LONGO, E. "Comparison of blue pigments prepared by two different methods". *J. Eur. Ceram. Soc.* **22**: 2911, 2002.
- <sup>70</sup> MACIEL, A. P.; PARO, F.; LEITE, E. R.; LONGO, E. "Dióxido de estanho nanoestruturado como sensor de NO<sub>x</sub>". *Cerâmica* **49**: 163, 2003.
- <sup>71</sup> HAGEMeyer, A.; HOGAN, Z.; SCHLICHTER, M.; SMAKA, B.; STREUKENS, G.; TURNER, H.; VOLPE JR., A.; WEINBERG, H.; YACCATO, K. "High surface area tin oxide". *Appl. Catal., A* **317**: 139, 2007.
- <sup>72</sup> LEITE, E. R.; WEBER, I. T.; LONGO, E.; VARELA, J. A. "A new method to control particle size and particle size distribution of SnO<sub>2</sub> nanoparticles for gas sensor applications". *Adv. Mater.* **12** (13): 965, 2000.
- <sup>73</sup> HERRMANN, J. M.; DISDIER, J.; FERNÁNDEZ, A.; JIMÉNEZ, V. M.; SÁNCHEZ-LÓPEZ, J. C. "Oxygen gas sensing behavior of nanocrystalline tin oxide prepared by the gas phase condensation method". *Nanostructured Mater.* **8** : 675, 1997.
- <sup>74</sup> NAYRAL, C.; OULD-ELY, T.; MAISONNAT, A.; CHAUDRET, B.; FAU, P.; LESCOUZÈRES, L.; PEYRE-LAVIGNE, A. "A novel mechanism for the synthesis of tin/tin oxide nanoparticles of low size dispersion and of nanostructured SnO<sub>2</sub> for the sensitive layers of gas sensors". *Adv. Mater.* **11**: 61, 1999.
- <sup>75</sup> FRAIGI, L. B.; LAMAS, D. G.; WALSÖE DE RECA, N. E. "Comparison between two combustion routes for the synthesis of nanocrystalline SnO<sub>2</sub> powders". *Mater. Lett.* **47** : 262, 2001.
- <sup>76</sup> BARROS, B. S.; BARBOSA, R.; DOS SANTOS, N. R.; BARROS, T.S.; SOUZA, M. A. "Synthesis and X-ray Diffraction Characterization of nanocrystalline ZnO obtained by Pechini method". *Inorg. Mater.* **42** (12): 1348, 2006.
- <sup>77</sup> COSTA, A. C. F. M.; RAMALHO, M. A. F.; NEIVA, L. S.; ALVES-JR, S.; KIMINAMI, R. H. G. A.; GAMA, L. "Avaliação do tamanho da partícula do ZnO obtido pelo método Pechini". *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*, **2** (3): 14, 2007.
- <sup>78</sup> KUO-FENG L., HSIN-MING C., HSU-CHENG H., LI-JIAUN L., WEN-FENG H. "Band gap variation of size-controlled ZnO quantum dots synthesized by sol-gel method". *Chem. Phys. Lett.* **409** : 208, 2005.
- <sup>79</sup> MAENSIRI S.; LAOKUL, P.; PROMARAK, V. "Synthesis and optical properties of nanocrystalline ZnO powders by a simple method using zinc acetate dihydrate and poly(vinyl pyrrolidone)". *J. Cryst. Growth*, **289**: 102, 2006.



- 
- <sup>80</sup> AHN, S. E.; LEE, J. S.; KIM, H. KIM, S.; KANG, B. H.; KIM, K. H.; KIM, G.T. "Photoresponse of sol-gel-synthesized ZnO nanorods". *Appl. Phys. Lett.* **84** (24): 5022, 2004.
- <sup>81</sup> DA MOTTA, F. V. *Estrutura e Propriedade Fotoluminescente do Titanato de Bário e Cálcio Obtido pelo Método de Polimerização de Complexos (MPC)*. São Carlos, Programa de Pós Graduação em Química – UFSCar, 2008. Tese de Doutorado, 88 p.
- <sup>82</sup> MIZOGUCHI, H.; UEDA, K.; ORITA, M.; MOON, S.-C.; KAJIHARA, K.; HIRANO, M.; HOSONO, H. "Decomposition of water by a CaTiO<sub>3</sub> photocatalyst under UV light irradiation". *Mater. Res. Bull.* **37**: 2401, 2002.
- <sup>83</sup> MOREIRA, M. L., PARIS. E. C., NASCIMENTO, G. S., LONGO, V. M., SAMBRANO, J. R., MASTELARO, V. R., BERNARDI, M.I.B., ANDRÉS, J., VARELA, J. A., LONGO, E. "Structural and optical properties of CaTiO<sub>3</sub> perovskite-based materials obtained by microwave-assisted hydrothermal synthesis: An experimental and theoretical insight". *Acta Mater.* **57**(17): 5174, 2009.
- <sup>84</sup> CAVALCANTE, L. S.; MARQUES, V. S.; SCZANCOSKI, J .C.; ESCOTE, M. T.; JOYA, M. R.; VARELA, J. A.; SANTOS, M .R. M. C.; PIZANI, P. S.; LONGO, E. "Synthesis, structural refinement and optical behavior of CaTiO<sub>3</sub> powders: A comparative study of processing in different furnaces". *Chem. Eng. J.* **143**: 299, 2008.
- <sup>85</sup> BERTOLINI, M. J.; ZAGHETE, M. A. GIMENES, R.; PAIVA-SANTOS, C. O.; PALMA-DIBB, R. G. "Caracterização de cimento odontológico obtido a partir de um vidro preparado pelo método dos precursores poliméricos". *Quim. Nova*, **28** (5): 813, 2005.
- <sup>86</sup> MAMANI, J. B. *Estrutura e Propriedades de Nanopartículas Preparadas Via Sol-Gel*. São Paulo, Instituto de Física, USP, 2009. Tese de Doutorado, 51 p.
- <sup>87</sup> CUSHING, B. L.; KOLESNICHENKO, V. L.; O'CONNOR, CHARLES J. "Recent advances in the liquid-phase syntheses of inorganic nanoparticles". *Chem. Rev.* **104**: 3893, 2004.
- <sup>88</sup> BURDA, C.; CHEN, X.; NARAYANAN, R.; EL-SAYED, M. A. "Chemistry and properties of nanocrystals of different shapes". *Chem. Rev.* **105**: 1025, 2005.
- <sup>89</sup> PARIS, E. C. *Estudo de Pós Cerâmicos de PbTiO<sub>3</sub> Utilizando-se o Método dos Precursores Poliméricos*. São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Química – UFSCar, 2000. Dissertação de Mestrado, 90 p.
- <sup>90</sup> CHEN, X.; MAO, S. S. "Titanium dioxide nanomaterials: synthesis, properties, modifications, and applications". *Chem. Rev.* **107**: 2891, 2007.
- <sup>91</sup> DE OLIVEIRA, A. L. M. *Nanoestruturas de Óxido de Zinco Obtidas pelo Método Hidrotermal de Microondas Doméstico*. João Pessoa, Programa de Pós Graduação em Química – UFPB, 2009. Dissertação de Mestrado, 68 p.

- 
- <sup>92</sup> CUSHING, B.L.; KOLESNICHENKO, V.L. & O'CONNOR, C.J. "Recent advances in the liquid-phase syntheses of inorganic nanoparticles". *Chem. Reviews*. **104** : 3893, 2004.
- <sup>93</sup> NIEDERBERGER, M. "Non aqueous sol-gel routes to metal oxide nanoparticles". *Acc. Chem. Res.* **40** : 793, 2007.
- <sup>94</sup> PAVAN, F. A. *Híbridos à Base de Anilina/Sílica Obtidos através do Processo Sol-Gel: Síntese, Caracterização e Propriedades*. Porto Alegre, Programa de Pós Graduação em Química – UFRGS, 2003. Tese de Doutorado, 136 p.
- <sup>95</sup> DE OLIVEIRA, L. H. *Síntese, Caracterização e Estudos das Propriedades Fotofísicas de SiO<sub>2</sub>-GeO<sub>2</sub> VAD Encapsulada com Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*. São Carlos, Programa de Pós Graduação em Química - UFSCar, 2008. Dissertação de Mestrado, 57 p.
- <sup>96</sup> GODINHO, M. J. *Síntese e Caracterização da Céria Dopada com Gadolínio para uso em Células Combustíveis*. São Carlos, Programa de Pós Graduação em Química – UFSCar, 2007. Tese de Doutorado, 84 p.
- <sup>97</sup> CARREÑO, N. L. V.; NUNES, M. R. RAUBACH, C. W.; GRANADA, R. L.; KROLOW, M. Z. ORLANDI, M.O.; FAJARDO, H. V.; PROBST, L. F. D. "SnO<sub>2</sub> nanoparticles functionalized in amorphous silica and glass". *Powder Technol.* **195**: 91, 2009.
- <sup>98</sup> ANTUNES, W. M.; VELOSO, C. O.; HENRIQUES, C. A. "Transesterification of soybean oil with methanol catalyzed by basic solids". *Catal. Today* **133-135**: 548, 2008.
- <sup>99</sup> SINGH, A. K.; FERNANDO, S. D. "Transesterification of soybean oil using heterogeneous catalysts". *Energy & Fuels* **22**: 2067, 2008.
- <sup>100</sup> YANG, Z.; XIE, W. "Soybean oil transesterification over zinc oxide modified with alkali earth metals". *Fuel Process. Technol.* **88**: 631, 2007.
- <sup>101</sup> AZEVEDO JR, W. F. *Difração de Raios X*. Departamento de Física - Instituto de Biociências - UNESP, 2004. 18 p.
- <sup>102</sup> MALISKA, A. M. "Microscopia Eletrônica de Varredura". Departamento de Engenharia Mecânica – UFSC, 97 p.
- <sup>103</sup> SOARES, B. M. C.; SARON, E. S. *Microanálise Elementar de Materiais: Aplicações do Sistema MEV-EDX*. Instituto de Tecnologia de Alimentos, 2010. Volume 22, 4 p.
- <sup>104</sup> SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J. & NIEMAN, T. A. "Princípios de Análise Instrumental". 5ª ed. Porto Alegre, Bookman, 2002, cap. 16-17.

- 
- <sup>105</sup> FELIX, T.; DE ALMEIDA, C. A. P.; DEBACHER N. A. "Variação do potencial zeta do mineral Lutito Barro Branco com o pH." *Anais da 29ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química*. Águas de Lindóia - SP, 2006.
- <sup>106</sup> RODRIGUES, G. V.; MARCHETTO, O. *Análises Térmicas*. Departamento de Engenharia Mecânica – UFSC. Curso de Graduação, 47 p.
- <sup>107</sup> CARNEIRO, E. A.; LOPES, A. A. S.; HILUY FILHO, J. J.; MAZZETTO, S. E.; CARIOCA, J. O. B. "Síntese, caracterização e análise termogravimétrica de aditivo oriundo de fonte natural e renovável". *3º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás*. Salvador - BA, 2005. p. 1-5.
- <sup>108</sup> OLIVEIRA, M. S. R. *Estudo da Especialização de Metais Traço em Sedimentos de um Tanque de Cultivo de Camarão Marinho do Município de Santa Rita-PB*. João Pessoa, Departamento de Química - UFPB, 2006. Dissertação de Mestrado, 83 p.
- <sup>109</sup> LOPES W. L. *Determinação das Concentrações Biodisponíveis de Arsênio e Selênio em Amostras de Sedimentos por Espectrometria de Emissão Ótica com Fonte de Plasma Utilizando o CMA (Analisador Concomitante de Metais) para Geração de Hidretos e Para Minimização de Interferências*". Niterói, Departamento de Pós-Graduação em Geociências – UFF, 2006. Dissertação de Mestrado, 89 p.
- <sup>110</sup> CORREIA, D. P. *Espectroscopia de RMN*. Funchal, Departamento de Química, 2002. 54 p.
- <sup>111</sup> CABRINI L. G. *Aplicações das Técnicas de Espectrometria de Massas e Ressonância Magnética Nuclear na Detecção e Caracterização de Intermediários Chave de Reações Orgânicas*. Campinas, Departamento de Química Orgânica – UNICAMP, 2007. Dissertação de Mestrado, 267 p.
- <sup>112</sup> GHESTI, G. F.; MACEDO, J. L.; RESCK, I. S.; DIAS, J. A.; DIAS, S. C. L. "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): 2476, 2007.
- <sup>113</sup> MORGENSTERN, M.; CLINE, J.; MEYER, S.; CATALDO, S. "Determination of the kinetics of biodiesel production using proton nuclear magnetic resonance spectroscopy (<sup>1</sup>H NMR)". *Energy & Fuels*, **20**: 1350, 2006.
- <sup>114</sup> UMAR, A.; RIBEIRO, C.; AL-HAJRY, A.; MASUDA, Y.; HAHN, Y.B. "Growth of highly c-axis-oriented ZnO nanorods on ZnO/glass substrate: growth mechanism, structural, and optical properties". *J. Phys. Chem. C*, **113**: 14715, 2009.
- <sup>115</sup> DE FARIA, L. M. *Hidrólise do Óleo da Amêndoa da Macaúba com Lípase Extracelular de Colletotrichum gloesporioides Produzida por Fermentação em Substrato Líquido*. Belo Horizonte, Programa de Pós Graduação em Ciência de Alimentos da Faculdade de Farmácia de Minas Gerais - UFMG, 2010. Dissertação de Mestrado, 146 p.

---

<sup>116</sup> Site da internet, [http://www.anvisa.gov.br/legis/resol/482\\_99.htm](http://www.anvisa.gov.br/legis/resol/482_99.htm). Acessado em 05/01/2011.

<sup>117</sup> COLZATO, M.; FORATO, L.; COLNAGO, L. A.; ASSIS, O. B. G. "Identificação de produtos da oxidação de óleos comestíveis através da espectroscopia de RMN de <sup>1</sup>H". *BioEng*, **3** (1): 259, 2009.

<sup>118</sup> VICENTE, G.; MARTÍNEZ, M.; ARACIL, J. "Integrated biodiesel production: a comparison of different homogeneous catalysts systems". *Bio. Tech.*, **92**: 297, 2004.

<sup>119</sup> KARMEE, S. K.; CHADHA, A. "Preparation of biodiesel from crude oil of *Pongamia pinnata*." *Bio. Tech.*, **96**: 1425, 2005.

<sup>120</sup> GEORGOGIANNI, K. G.; KONTOMINAS, M. G.; POMONIS, P. J.; AVLONITIS, D.; GERGIS, V. "Conventional and *in situ* transesterification of sunflower seed oil for the production of biodiesel". *Fuel Proc. Tech.*, **89**: 503, 2008.

<sup>121</sup> GIRALDI, T. R.; SANTOS, G. V. F.; MENDONÇA, V. R.; RIBEIRO, C.; WEBER, I. T. "Annealing effects on the photocatalytic activity of ZnO nanoparticles". *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, **11**: 1-6, 2011.

<sup>122</sup> SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D. J. *Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos*. Tradução Ricardo Bicca de Alencastro – Rio de Janeiro : Ed. Guanabara koogan s.a., 5ª ed, 1994. cap 3.

<sup>123</sup> NAKAMOTO, K. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds – Part B*. New Jersey : Wiley, 6ª ed, 2009. cap 1.