



Universidade Federal da Paraíba  
Centro de Ciências Exatas e da Natureza  
Departamento de Química  
Programa de Pós-Graduação em Química



**DISSERTAÇÃO DE MESTRADO**

*SnO<sub>2</sub> Suportado em Argila para  
Síntese de Biodiesel*

**Herbet Bezerra Sales**

João Pessoa – PB  
Novembro /2009



**Universidade Federal da Paraíba**  
**Centro de Ciências Exatas e da Natureza**  
**Departamento de Química**  
**Programa de Pós-Graduação em Química**



**DISSERTAÇÃO DE MESTRADO**

***SnO<sub>2</sub> Suportado em Argila para Síntese de Biodiesel***

**Herbet Bezerra Sales\***

Dissertação apresentada em cumprimento às exigências para obtenção do título de Mestre em Química, área de concentração em Química Inorgânica.

**Orientadores: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Iêda Maria Garcia dos Santos**

**Prof. Dr. Francisco Sávio Mendes Sinfrônio**

**\*Bolsista CNPq**

**João Pessoa – PB**  
**Novembro /2009**

S163s Sales, Herbet Bezerra.

SnO<sub>2</sub> suportado em argila para síntese de Biodiesel / Herbet Bezerra Sales. - -  
João Pessoa: [s.n], 2009.

88f. : il.

Orientadora: Iêda Maria Garcia dos Santos

Orientador: Francisco Sávio Mendes Sinfrônio.

Dissertação (Mestrado) – UFPB/CCEN.


1.Catálise Heterogênea. 2.Vermiculita . 3.Precusores Poliméricos- Método.

UFPB/BC

CDU:544.47(043)

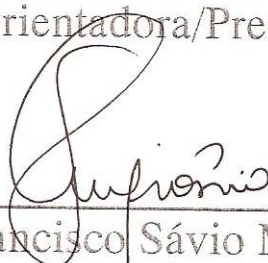
# SnO<sub>2</sub> Suportado em Argila para Síntese de Biodiesel.

Aprovada pela banca examinadora:



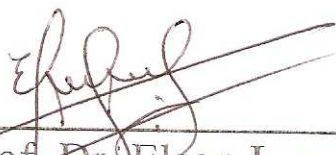
---

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



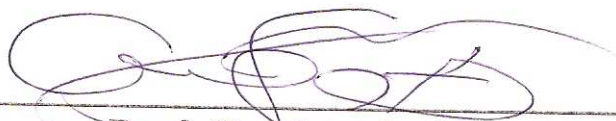
---

Prof. Dr. Francisco Sávio Mendes Sinfrônio  
2º. Orientador



---

Prof. Dr. Elson Longo da Silva  
Examinador



---

Prof. Dr. Ary da Silva Maia  
Examinador



*"O pensamento predominante ou a atitude mental é o imã, e a lei é a de que o semelhante atrai semelhante; conseqüentemente atitude mental atrairá as condições que correspondam a sua natureza."*

*(Charles Haanel).*

## *Dedicatória*

*Dedico este trabalho a minha esposa e filho recém nascido, a minha mãe (in memoriam), a irmãos e sobrinhos, a meus sogros que sempre acreditaram no meu potencial.*

## Agradecimentos

---

Agradeço a Deus, por me conceber a dádiva da vida, e por poder conduzi-la com discernimento seguindo seus mandamentos;

A minha inesquecível mãe (*in memoriam*), irmãos e sobrinhos, pelo amor, carinho, apoio e incentivo depositados em mim durante toda essa caminhada e que me ajudaram a acreditar na minha capacidade de realizar tudo que almejasse !!!

Agradecimento em especial, e dedico a minha esposa Kátia Nara C. de Medeiros Sales este trabalho por toda a paciência, amizade, compreensão, e incentivo desde o momento em que decidimos ter uma vida em comum;

A Stela C. de Medeiros (sogra), e José Nobre de Medeiros (sogro) por depositarem plena confiança a minha pessoa a partir do momento em que comecei a compartilhar minha vida com sua filha Kátia Nara C. de Medeiros Sales.

A minha orientadora, professora Dr<sup>a</sup> Iêda Maria Garcia dos Santos, pela inestimável orientação, incentivo, conselhos, amizade, e confiança durante os 2 anos de mestrado, além de todos os conhecimentos passados durante o desenvolvimento deste projeto;

Ao meu orientador, professor Dr. Francisco Sávio Mendes Sinfrônio pelas discussões e orientação deste trabalho, e pela amizade a mim compartilhada;

Ao Professor Dr. Antônio Gouveia de Souza pelo apoio e colaboração;

Ao Professor Dr. José Regis Botelho (*in memoriam*) pelo apoio, colaboração e importantes sugestões;

A todos os meus amigos do tempo de minha graduação no curso de Química Bacharelado: Alessandro, Fábio Júnior, Jean, Raimundo e todos os outros amigos e colegas da UFPB que por felicidade eu conheci durante todos esses anos na sala de aula, no laboratório e pelos corredores;

Agradeço ao meu amigo e secretário da coordenação de pós-graduação Marcos Antônio Gomes Pequeno, pelo companheirismo e acolhimento no início de todo meu processo acadêmico aqui em João Pessoa, por toda a ajuda e amizade;

Aos meus companheiros de trabalho do LACOM e da UFPB: Anderson (Andinho), André (Filho do Vento), Alex, Andréa, Andréia, Carlos Christiano, Evaneide, Fagner Ticiano, Gabriel, Geuza, Jailson Alexandre, Jefferson Maul, Juliano, Lécia, Prof. Luzenir, Manoel Calixto, Marcos, Natan, Poliana, Raphael, Raul, Rebeca, Rodrigo, Rafael, Rosa Maria, Rosa Virgínia, Soraia e Vasco que sempre estiveram presentes durante todos esses anos de laboratório e que de certa forma contribuíram para a realização deste trabalho;

A todos os professores que fazem parte da equipe do LACOM pelos anos de pesquisa e companheirismo;

Aos técnicos do LACOM: Lúcia, Rogério, Evaneide, pelas execuções das numerosas análises e pelo inestimável apoio e compreensão;

Aos técnicos e professores de laboratórios parceiros que contribuíram para o desenvolvimento deste trabalho, em especial a equipe do Laboratório de Solidificação Rápida (LSR) Centro de Tecnologia – UFPB, sob a pessoa do Prof. Severino Jackson, pelas inúmeras análises executadas de DRX e MEV. Ao Centro de Tecnologias Estratégicas do Nordeste - CETENE/PE, na pessoa do Prof. Dr. André Galembeck pela execução das análises de Raman Confocal. A Dr<sup>a</sup> Elaine Paris e Prof. Dr. Elson Longo pela execução das análises de DRX de ângulo rasante no LIEC /UFSCar;

Aos professores do Departamento de Química da UFPB pelo apoio e por todos os ensinamentos aos quais foram adquiridos;

Aos professores que participaram da qualificação e banca examinadora agradeço as contribuições, sugestões e críticas;

As secretárias da coordenação de pós-graduação em química, Glória Maria e do LACOM, e Juciana pela paciência e compreensão;

A todos os colegas de mestrado da UFPB pelas horas agradáveis de estudo e pelo companheirismo, e a todos aqueles que sabem de sua parcela de importância que tiveram durante toda essa luta!

Aos órgãos CNPq, pelo apoio financeiro (bolsa e financiamento) que viabilizou a realização deste trabalho, pela ajuda e incentivo que vem proporcionando ao LACOM.

**Título:** SnO<sub>2</sub> Suportado em Argila para Síntese de Biodiesel

**Autor:** Herbet Bezerra Sales

**Orientadores:** Prof. Dr<sup>a</sup>. Iêda M. Garcia dos Santos e Dr. Francisco Sávio Mendes Sinfrônio.

A produção de biodiesel é baseada na transesterificação de óleos vegetais ou gorduras animais, utilizando catalisadores homogêneos ou heterogêneos. O processo de transesterificação heterogênea apresenta conversões mais baixas em comparação com o homogêneo, porém, não apresenta problemas de corrosão e reduz à ocorrência de reações paralelas como saponificação. Neste sentido, este trabalho visa avaliar a atividade catalítica do SnO<sub>2</sub> suportado em vermiculita [(Mg, Fe, Al)<sub>3</sub>(Al, Si)<sub>4</sub>O<sub>10</sub>(OH)<sub>2</sub>.4H<sub>2</sub>O] para a transesterificação do óleo de soja.

Os diversos catalisadores foram obtidos pela impregnação da vermiculita com resina de estanho previamente sintetizada pelo método dos precursores poliméricos. Todas as amostras foram caracterizadas por análise térmica (TG/DTA), difração de raios-X (DRX), DRX de ângulo rasante, fluorescência de raios-X (FRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia vibracional na região do infravermelho (IV), espectroscopia Raman confocal. Os biodieseis foram sintetizados utilizando uma razão molar de 1:10 (óleo de soja: etanol) e 5,0 % (wt/catalisador) em peso, a 65 °C, e cujas caracterizações foram feitas por intermédio de medidas de viscosidade dinâmica e cinemática.

Neste trabalho a vermiculita foi submetida a tratamento ácido utilizando ácido nítrico. O processo de lixiviação não causou mudanças na estabilidade térmica do sólido inorgânico. Dados da FRX apresentaram resultados satisfatórios de impregnação dos suportes catalíticos pelas resinas precursoras. Os DRX tanto identificaram a presença da fase cassiterita como também a presença das fases características dos argilominerais, confirmada pelas análises do DRX de ângulo rasante. Os dados espectroscópicos indicaram a presença dos picos típicos do suporte catalítico como também da fase ativa do catalisador (SnO<sub>2</sub>). A formação da espécie ativa (alcóxido) a baixa temperatura sobre a superfície dos catalisadores favoreceu o processo de transesterificação do óleo de soja comercial. Os estudos reológicos deram uma confirmação preliminar de que ocorreu o fenômeno da catálise, com redução de até 40 % da viscosidade.

**Palavras-chave:** SnO<sub>2</sub>, Método dos Precursores Poliméricos, Catalise Heterogênea, Vermiculita.

## Abstract

---

**Title:** SnO<sub>2</sub> Supported on Clay for Synthesis of Biodiesel

**Author:** Herbet Bezerra Sales

**Advisers:** Prof. Dr<sup>a</sup>. Iêda M. Garcia dos Santos and Dr. Francisco Sávio Mendes Sinfrônio.

Biodiesel production is based on the is transesterification of vegetable oils or animal fat, using homogeneous or heterogeneous catalysts. Whereas, the heterogeneous-based processing presents slower conversions compared to homogenous ones, such processes lead to non-corrosive manufacturing and avoids the occurrence of saponification reactions. Thus, this work aims at evaluating the catalytic activity of the SnO<sub>2</sub> supported on vermiculite clay [(Mg, Fe, Al)<sub>3</sub>(Al, Si)<sub>4</sub>O<sub>10</sub>(OH)<sub>2</sub>.4H<sub>2</sub>O] for the transesterification of soybean oil.

The several catalysts were obtained by impregnation of vermiculite with tin resin, previously synthesized by the polymeric precursor method. All samples were characterized thermal analysis (TG/DTA), X-ray diffraction (XRD), grazing angle XRD, X-ray fluorescence (XRF), scanning electron microscopy (SEM), infrared (IR) and confocal Raman spectroscopy is Biodiesels were synthesized using a molar ratio of 1:10 (soybean oil: ethanol), 5,0 % (wt / wt) catalyst treatment temperature q 65 °C, being characterized by dynamic and kinematic viscosities.

In this work the vermiculite was treated with nitric acid (HNO<sub>3</sub>). The leaching process did not modify, the thermal stability of inorganic solids. XRF data indicates satisfactory impregnation of the catalyst supports by the precursor resins. The XRD patterns identified the presence of cassiterite phase as well as the presence of characteristic phases of clay minerals which was confirmed by grazing incidence XRD. The spectroscopic data indicated the presence of peaks characteristic of the catalytic support as well as the active phase of catalyst (SnO<sub>2</sub>). The formation of active species (alkoxide) at low temperature, on the surface of catalysts, favored the soybean oil transesterification process. Rheological studies gave preliminary evidence that the catalytic reaction occurred with reduction of 40 % in the viscosity.

**Keywords:** SnO<sub>2</sub>, Polymeric Precursor Method, Heterogenous Catalyst, Vermiculite.

## Lista de Figuras

<b>Figura 1.</b> Mecanismo para a transesterificação alcalina heterogênea de triglicerídeos. [Adaptação (Shuli <i>et. al.</i> , 2009)]. .....	22
<b>Figura 2.</b> Mecanismo para transesterificação ácida e básica heterogênea de Lewis e de Brønsted [Ref. (Serio <i>et. al.</i> , 2008)]. .....	23
<b>Figura 3.</b> Mecanismo para a transesterificação ácida heterogênea de triglicerídeos.....	24
<b>Figura 4. (a) e (b)</b> Ilustração do mineral cassiterita, principal fonte do SnO <sub>2</sub> . .....	26
<b>Figura 5.</b> Célula unitária tetragonal do rutilo, <b>(b)</b> estrutura da superfície (110), e <b>(c)</b> estrutura da superfície (101). [Ref. (Floriano <i>et. al.</i> , 2009)]......	28
<b>Figura 6.</b> Tratamento dos suportes inorgânicos.....	37
<b>Figura 7.</b> Tratamento térmico utilizado para gravimetria do citrato de estanho .....	40
<b>Figura 8.</b> Procedimento experimental para preparação do citrato de estanho.....	40
<b>Figura 9.</b> Preparação e do precipitado de citrato de estanho .....	41
<b>Figura 10.</b> Esquema de preparação dos catalisadores .....	42
<b>Figura 11.</b> Óleo utilizado no processo de transesterificação .....	43
<b>Figura 12.</b> Procedimento experimental para produção de biodiesel.....	44
<b>Figura 13.</b> Biodiesel após separação das fases .....	45
<b>Figura 14.</b> Termobalança utilizada para as análises das curvas termogravimétricas .....	46
<b>Figura 15.</b> Difratometro utilizado para as análises de FRX .....	46
<b>Figura 16.</b> Microscópio eletrônico de varredura (MEV).....	47
<b>Figura 17.</b> Difratometro utilizado para as análises de DRX.....	48
<b>Figura 18.</b> Espectrofotômetro utilizado para as análises de IV.....	49
<b>Figura 19.</b> Espectrômetro utilizado para as análises de Raman Confocal.....	50
<b>Figura 20.</b> Viscosímetro utilizado para as análises de viscosidade dinâmica dos biodieseis..	51
<b>Figura 21.</b> Viscosímetro utilizado para as análises de viscosidade cinemática dos biodieseis.	52
<b>Figura 22. (a)</b> Curvas termogravimétricas da vermiculita pura e <b>(b)</b> vermiculita lixiviada; <b>(c)</b> Curvas DTA da vermiculita pura e <b>(d)</b> vermiculita lixiviada.....	55
<b>Figura 23.</b> Estrutura cristalina do sólido vermiculita. [Ref. não identificada] .....	56
<b>Figura 24.</b> Imagens MEV dos suportes catalíticos impregnados com as resinas precursoras, <b>(a)</b> SnO <sub>2</sub> : Ni <sup>2+</sup> ; <b>(b)</b> SnO <sub>2</sub> : Fe <sup>3+</sup> .....	58
<b>(c)</b> SnO <sub>2</sub> : Ni <sup>2+</sup> .....	59
<b>Figura 25. (a)</b> DRX do SnO <sub>2</sub> e SnO <sub>2</sub> : Ni <sup>2+</sup> impregnado sobre vermiculita pura.....	59
<b>(b)</b> DRX do SnO <sub>2</sub> e SnO <sub>2</sub> : Fe <sup>3+</sup> impregnado sobre vermiculita pura .....	60

<b>Figura 26. (a)</b> DRX do SnO <sub>2</sub> e SnO <sub>2</sub> : Ni <sup>2+</sup> impregnado sobre vermiculita lixiviada..	60
<b>(b)</b> DRX do SnO <sub>2</sub> e SnO <sub>2</sub> : Fe <sup>3+</sup> impregnado sobre vermiculita lixiviada.	61
<b>Figura 27. (a)</b> DRX do SnO <sub>2</sub> calcinado à 700 °C; <b>(b)</b> DRX rasante do SnO <sub>2</sub> ; <b>(c)</b> DRX rasante do SnO <sub>2</sub> : Ni <sup>2+</sup> (1%); <b>(d)</b> DRX rasante do SnO <sub>2</sub> : Ni <sup>2+</sup> (5%); <b>(e)</b> DRX rasante do SnO <sub>2</sub> : Ni <sup>2+</sup> (10%)	62
<b>Figura 28. (a)</b> DRX rasante do SnO <sub>2</sub> : Fe <sup>3+</sup> (1%); <b>(b)</b> DRX rasante do SnO <sub>2</sub> : Fe <sup>3+</sup> (5%); <b>(c)</b> DRX rasante do SnO <sub>2</sub> : Fe <sup>3+</sup> (10%)	63
<b>Figura 29 (a)</b> DRX rasante do SnO <sub>2</sub> ; <b>(b)</b> DRX rasante do SnO <sub>2</sub> : Ni <sup>2+</sup> (1%); <b>(c)</b> DRX rasante do SnO <sub>2</sub> : Ni <sup>2+</sup> (5%); <b>(d)</b> DRX rasante do SnO <sub>2</sub> : Ni <sup>2+</sup> (10%)	64
<b>Figura 30. (a)</b> DRX rasante do SnO <sub>2</sub> : Fe <sup>3+</sup> (1%); <b>(b)</b> DRX rasante do SnO <sub>2</sub> : Fe <sup>3+</sup> (5%); <b>(c)</b> DRX rasante do SnO <sub>2</sub> : Fe <sup>3+</sup> (10%)	65
<b>Figura 31. (a)</b> IV do SnO <sub>2</sub> e SnO <sub>2</sub> : Ni <sup>2+</sup> impregnado sobre vermiculita pura; <b>(b)</b> IV do SnO <sub>2</sub> e SnO <sub>2</sub> : Fe <sup>3+</sup> impregnado sobre vermiculita pura	67
<b>Figura 32. (a)</b> IV do SnO <sub>2</sub> e SnO <sub>2</sub> : Ni <sup>2+</sup> impregnado sobre vermiculita lixiviada; <b>(b)</b> IV do SnO <sub>2</sub> e SnO <sub>2</sub> : Fe <sup>3+</sup> impregnado sobre vermiculita lixiviada	68
<b>Figura 33.</b> Espectros Raman do SnO <sub>2</sub> e SnO <sub>2</sub> : Ni <sup>2+</sup> impregnado sobre vermiculita pura	70
<b>Figura 34. (a)</b> Ampliações dos espectros Raman do SnO <sub>2</sub> ; <b>(b)</b> SnO <sub>2</sub> : Ni <sup>2+</sup> (1%); <b>(c)</b> SnO <sub>2</sub> : Ni <sup>2+</sup> (5%); <b>(d)</b> SnO <sub>2</sub> : Ni <sup>2+</sup> (10%) impregnado sobre vermiculita pura	71
<b>Figura 35.</b> Espectros Raman do SnO <sub>2</sub> e SnO <sub>2</sub> : Fe <sup>3+</sup> impregnado sobre vermiculita pura	72
<b>Figura 36. (a)</b> Ampliações dos espectros Raman do SnO <sub>2</sub> : Fe <sup>3+</sup> (1%) e <b>(b)</b> SnO <sub>2</sub> : Fe <sup>3+</sup> (5%); <b>(c)</b> SnO <sub>2</sub> : Fe <sup>3+</sup> (10%) impregnados sobre vermiculita pura	73
<b>Figura 37. (a)</b> Espectros Raman do SnO <sub>2</sub> e SnO <sub>2</sub> : Ni <sup>2+</sup> ; <b>(b)</b> Espectros Raman do SnO <sub>2</sub> e SnO <sub>2</sub> : Fe <sup>3+</sup> impregnados sobre vermiculita lixiviada	74



## Lista de Tabelas

<b>Tabela 1.</b> Precursores utilizados nas sínteses dos catalisadores. ....	38
<b>Tabela 2.</b> Dados das curvas termogravimétricas dos suportes catalíticos. ....	56
<b>Tabela 3.</b> Dados das análises de FRX do SnO <sub>2</sub> e SnO <sub>2</sub> : Ni <sup>2+</sup> impregnado sobre vermiculita pura. ....	57
<b>Tabela 4.</b> Dados das análises de FRX do SnO <sub>2</sub> e SnO <sub>2</sub> : Fe <sup>3+</sup> impregnado sobre a vermiculita pura. ....	57
<b>Tabela 5.</b> Dados das análises de FRX do SnO <sub>2</sub> e SnO <sub>2</sub> : Ni <sup>2+</sup> impregnado sobre a vermiculita lixiviada. ....	57
<b>Tabela 6.</b> Dados das análises de FRX do SnO <sub>2</sub> e SnO <sub>2</sub> : Fe <sup>3+</sup> impregnado sobre a vermiculita lixiviada. ....	58
<b>Tabela 7.</b> Dados da redução de viscosidade dos biodieseis catalisados pelos sistemas SnO <sub>2</sub> e SnO <sub>2</sub> : Ni <sup>2+</sup> (10%) impregnado sobre vermiculita pura. ....	76
<b>Tabela 8.</b> Dados da redução de viscosidade dos biodieseis catalisados pelos sistemas SnO <sub>2</sub> e SnO <sub>2</sub> : Ni <sup>2+</sup> (10%) impregnado sobre vermiculita lixiviada. ....	76
<b>Tabela 9.</b> Dados da redução de viscosidade dos biodieseis catalisados pelos sistemas SnO <sub>2</sub> : Ni <sup>2+</sup> e SnO <sub>2</sub> : Fe <sup>3+</sup> impregnados sobre a vermiculita pura. ....	77
<b>Tabela 10.</b> Dados da redução de viscosidade dos biodieseis catalisados pelos sistemas SnO <sub>2</sub> : Ni <sup>2+</sup> e SnO <sub>2</sub> : Fe <sup>3+</sup> impregnados sobre a vermiculita lixiviada. ....	78

<b>1. INTRODUÇÃO</b>	<b>17</b>
1.1. Catalisador para Reação de Transesterificação	18
1.2. Mecanismos de Reação Catalítica	20
1.3. SnO <sub>2</sub> como Catalisador para Biodiesel	24
1.4. SnO <sub>2</sub> como Sensor de Gás	26
1.5. Estrutura Cristalina do Óxido de Estanho	28
1.5.1. Defeitos estruturais do SnO <sub>2</sub>	29
1.6. Argilominerais Aplicados em Catálise	30
<b>2. OBJETIVOS DO TRABALHO</b>	<b>34</b>
2.1. Objetivos Específicos	34
<b>3. PARTE EXPERIMENTAL</b>	<b>36</b>
3.1. Obtenção do suporte catalítico vermiculita	36
3.1.1. Eliminação da matéria orgânica	36
3.1.2. Obtenção da vermiculita na forma monoiônica	36
3.1.3. Ativação ácida da vermiculita	37
3.1.4. Moagem dos suportes catalíticos	38
3.2. Materiais e Métodos	38
3.2.1. Preparação do citrato de estanho	38
3.3 Preparação do catalisador	41
3.3.1. Síntese das resinas poliméricas	41
3.4. Síntese do biodiesel	43
3.4.1. Trasesterificação do óleo de soja	43
3.5. Técnicas de Caracterização	45
3.5.1. Caracterização do suporte catalítico e catalisadores	45
3.5.1.1. Análise térmica (TG/DTA)	45
3.5.1.2. Fluorescência de raios-X (FRX)	46
3.5.1.3. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	47
3.5.1.4. Difração de raios-X (DRX convencional)	47
3.5.1.5. DRX em ângulo rasante	48
3.5.1.6. Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (IV)	48
3.5.1.7. Espectroscopia Raman Confocal	49
3.6. Caracterização do Biodiesel	50
3.6.1 Estudo Reológico	50

3.6.1.2. Viscosidade Dinâmica	50
3.5.2.2. Viscosidade Cinemática	51
<b>4. RESULTADOS E DISCUSSÃO</b>	<b>54</b>
4.1. Caracterização do suporte (TG/ DTA)	54
4.2. Fluorescência de raios-X (FRX)	56
4.3. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	58
4.4. Difração de raios-X (DRX)	59
4.5. Espectroscopia vibracional na região do infravermelho (IV)	65
4.6. Espectroscopia Raman Confocal	69
4.7. Síntese do biodiesel	76
4.7.1. Estudo Reológico	76
4.7.1.1. Viscosidade Dinâmica	76
4.7.1.2. Viscosidade Cinemática	77
<b>5. CONCLUSÕES</b>	<b>80</b>
<b>6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS</b>	<b>82</b>
<b>7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b>	<b>84</b>

# *Introdução*

## 1. INTRODUÇÃO

A crescente demanda por recursos energéticos, seu uso ilimitado e conseqüentes perturbações ecológicas, constituem um dos mais delicados e controvertidos aspectos do problema ambiental. A discussão sobre energia pesa direta ou indiretamente sobre a sociedade industrializada, deste modo, sobre o movimento da produção. Se for mantido o atual nível de consumo por indivíduo serão necessários 60% a mais de energia no ano 2025, para satisfazer as necessidades decorrentes do aumento da população (*Antolin, 2002; Bender, 1999; Fukuda et. al. 2001*).

Complexos sistemas de produção e transporte têm motivado o desenvolvimento de novas tecnologias e fontes renováveis de energia. Dentre as alternativas possíveis de combustíveis obtidos de biomassa, potencialmente capazes de fazer funcionar um motor de ignição por compressão, destaca-se o biodiesel.

No Brasil, com a publicação da Lei do Biodiesel, (*DOU 14.01.2005 - Lei 11.097/2005*), integrando o biodiesel na matriz energética brasileira, ficou evidente que o estudo de novas metodologias de síntese, é uma questão de estratégia energética para o futuro próximo. Tal lei fixou o percentual mínimo obrigatório de adição de biodiesel ao óleo diesel comercializado no país em 5 %, percentual este a ser alcançado em oito anos.

Atualmente, o biodiesel tem ganho popularidade mundialmente como uma fonte alternativa de energia por ser atóxico, biodegradável, baixa emissão de gases tóxicos, reduzindo a emissão de CO e SO<sub>x</sub> na atmosfera, não contribuindo assim para o aquecimento global. Além disso, ainda apresenta vantagens de carácter sócio-econômico, e tecnológico (*Bajpai et. al., 2006; Meher et. al., 2006*).

Por definição, o biodiesel é um combustível não petroquímico formado por alquil ésteres derivados da transesterificação de triglicerídeos (TG) e/ou esterificação de ácidos graxos livres (FFA), com alcoóis de baixo peso molecular (*Shuchrdt et. al., 1998; Zagonel et. al., 2001; Ramos et. al., 2003*). Suas propriedades reológicas e energéticas assemelham-se as do diesel mineral, apresentando ainda como vantagens o seu alto ponto de ignição, e obtenção a partir de fontes renováveis (*Lotero et al., 2005*). Quando misturado ao diesel mineral, tal produto pode reduzir a emissão em até 11 % de gases poluentes, bem como elevar a lubrificação nas peças do motor automotivo (*Santos, 2004*).

Neste sentido, o presente projeto visa desenvolver catalisadores heterogêneos para produção de biodiesel a partir do óleo de soja comercial. O catalisador testado foi o  $\text{SnO}_2$ :  $\text{Ni}^{2+}$  e  $\text{SnO}_2$ :  $\text{Fe}^{3+}$  que foi suportado sobre uma vermiculita. Tal argilomineral encontra-se presente no subsolo paraibano, dando um forte caráter regional a este trabalho.

### 1.1. Catalisador para Reação de Transesterificação

Um catalisador é definido como sendo qualquer substância capaz de modificar a energia de ativação de uma reação química, mas sem sofrer alteração química. Um catalisador altera a velocidade de reação, promovendo um caminho reacional diferente (mecanismo) para a reação; todavia, este não afeta o equilíbrio químico uma vez que acelera tanto a reação direta como também a reação reversa ([pt.wikipedia.org/wiki/Catalisador](http://pt.wikipedia.org/wiki/Catalisador)).

Quanto à natureza físico-química, os catalisadores podem ser classificados como homogêneos ou heterogêneos. Catalisadores são ditos homogêneos se estes estão presentes na mesma fase dos reagentes, ou seja, tais espécies estão presentes como solutos num líquido reacional. Por outro lado, catalisadores heterogêneos são aqueles presentes numa fase diferente daquela dos reagentes (*Adamson, 1997*).

Em trabalho recente, *Kawashima et. al. (2007)* investigaram a atividade catalítica dos óxidos mistos  $\text{CaTiO}_3$ ,  $\text{CaMnO}_3$ ,  $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ ,  $\text{CaZrO}_3$  e  $\text{CaO-CeO}_2$  frente a metanólise alcalina do óleo de colza, encontrando conversões da ordem de 90 % e alta durabilidade dos mesmos. Por outro lado, *Liu et. al. (2007)* relataram a conversão de 94 % dos triglicerídeos do óleo de soja em reação catalisadas pelo óxido básico  $\text{SrO}$ , a temperaturas de 65 °C.

Ano antes, *Jitputti et. al., (2006)* obtiveram resultados apreciáveis de conversão para a produção de biodiesel de óleos de palma e de semente de noz, quando da utilização dos catalisadores heterogêneos  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}/\text{SnO}_2$ ,  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ ,  $\text{KNO}_3/\text{zeólita}$  e  $\text{KNO}_3/\text{ZrO}_2$ , na razão molar metanol:óleo de 6:1 e temperatura de 200 °C.

De forma geral, os catalisadores heterogêneos podem ser utilizados puros ou suportados sobre uma matriz catalítica. O processo de impregnação da fase ativamente catalítica sobre a superfície da matriz é usualmente baseada na utilização de uma fase

líquida (gel ou solução) contendo uma fase sólida, previamente sintetizada, dispersa no meio reacional.

Os catalisadores suportados consistem de uma fase ativa e uma fase inerte ao processo catalítico, sendo a última um material quimicamente e termicamente estável, como a alumina. Este suporte, ou fase inerte, permite que a fase ativa exista como nanopartículas que são resistentes à sinterização (Anjos *et. al.*, 2004).

O processamento de catalisadores suportados em superfícies ativas pode levar frequentemente, ao surgimento de diferentes tipos de reações químicas decorrentes das interações entre os sítios ativos e o suporte do catalisador. A quantidade relativa dos sítios de Brønsted ou Lewis e suas características ácido/base estão relacionadas com a natureza dos óxidos e grau de hidratação superficial. A superfície de óxidos inorgânicos pode, conseqüentemente, ser representada como um ligante multidentado. Este dualismo da superfície reativa pode ser interpretado como inerente a elevada atividade, reconhecido como uma característica determinante nas propriedades de um suporte catalítico (Figueiredo e Ribeiro, 1989).

Suportes catalíticos à base de óxidos de zircônio, titânio, cério, alumínio, silício, nióbio e zinco entre outros, são freqüentemente usados na síntese do biodiesel. Estes suportes devem possuir as mesmas características observadas nos sistemas catalíticos, tais como: atividade, seletividade, estabilidade, resistência mecânica e condutividade térmica (Figueiredo e Ribeiro, 1989).

MacLeod *et. al.* (2008) utilizaram uma série de óxidos dopados com metais alcalinos na transesterificação do óleo de colza. Neste caso, os catalisadores heterogêneos suportados  $\text{LiNO}_3/\text{CaO}$ ,  $\text{NaNO}_3/\text{CaO}$ ,  $\text{KNO}_3/\text{CaO}$  e  $\text{LiNO}_3/\text{MgO}$  foram capazes de converter até 90 % dos triglicerídeos, quando empregados em sistema com razão molar metanol:óleo de 6:1. Em outro trabalho, Alonso *et. al.* (2007) obtiveram biodiesel metílico de óleo de girassol utilizando alumina impregnada com potássio metálico, sendo obtidos aproximadamente 99 % de monoésteres. Valores inferiores foram obtidos para o catalisador heterogêneo de nitrato de potássio impregnado em alumina, a partir do qual foram encontrados rendimentos de até 87 % (Xie *et. al.*, 2006). Em ambos os casos, a alumina foi escolhida como suporte por possuir características estruturais adequadas que permitem a ocupação de suas vacâncias catiônicas pelo metal alcalino, podendo aumentar a basicidade superficial (Kim *et. al.*, 2004).

## 1.2. Mecanismos de Reação Catalítica

A reação de transesterificação de óleos vegetais ou gorduras animais com monoálcoois conduz a cisão das moléculas dos triacilglicerídeos em uma mistura de ésteres dos ácidos graxos e glicerina, como co-produto. O processo global de transesterificação de óleos vegetais é uma sequência de três reações reversíveis e consecutivas, em que os monoglicerídeos e os diglicerídeos são os intermediários.

É importante relatar que apenas os alcoóis simples (metanol, etanol, propanol, butanol e o álcool amílico) devem ser utilizados na transesterificação. As vantagens do metanol em relação ao etanol são: ausência de água, menor cadeia e uma maior polaridade. Esta última propriedade torna mais fácil o processo de separação do éster da glicerina. Contudo, a utilização do etanol é motivada por razões ambientais, uma vez que este apresenta baixa toxicidade, e é produzido a partir de fonte renovável (cana-de-açúcar).

A transesterificação pode ser conduzida por catalisadores ácidos ou básicos, tanto em condições homogêneas, quanto heterogêneas (Pinto *et. al.*, 2005; Zhu *et. al.*, 1995). Mais recentemente, os catalisadores heterogêneos apareceram com uma opção aos processos homogêneos, pois apresentam fácil separação e regeneração (alta estabilidade térmica acima de 600 °C), baixa corrosão dos reatores, controle simultâneo das reações de transesterificações e esterificação, baixas ou nenhuma toxicidade, e melhor pureza dos produtos, devido à eliminação do processo de lavagem do biodiesel com água (Reddy *et. al.*, 2006).

Os catalisadores heterogêneos ácidos e básicos podem ser classificados como catalisadores de Brønsted ou Lewis, embora em muitos casos ambos os tipos de sítios podem estar presentes.

Ma *et. al.* (1999) e Loreto *et. al.* (2006) mostraram que quando catalisadores homogêneos básicos, NaOH, KOH, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, são misturadas com álcool, o radical alcóxido é formado, atacando o átomo de carbono-carbonílico da molécula do triglicerídeo. Muitas vezes um alcóxido de sódio e potássio são usados diretamente como catalisadores.

Ambos, catalisadores homogêneos ácidos de Brønsted (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, ácido p-toluensulfônico) e de Lewis, (como acetato de metais (Serio *et al.*, 2005) ou complexos metálicos) têm sido usados na síntese de biodiesel em reações de transesterificação e esterificação (Abreu *et. al.*, 2003). Porém, catalisadores ácidos de Brønsted são mais

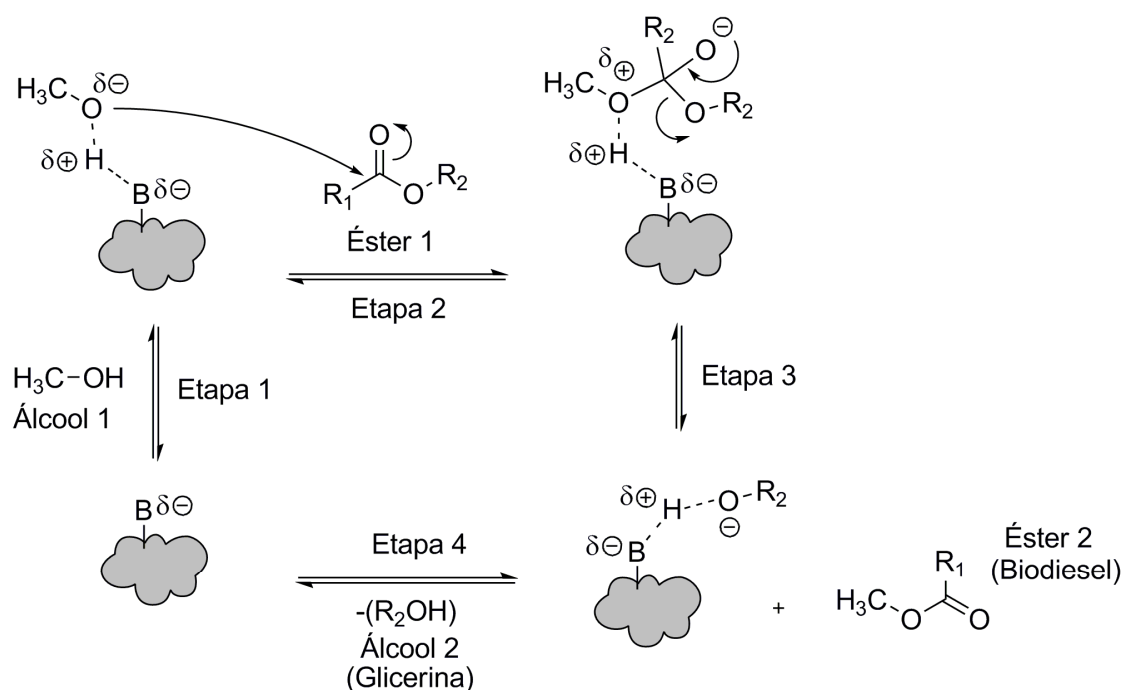


ativos principalmente em reações de esterificação, enquanto catalisadores ácidos de Lewis são mais ativos nas reações de transesterificação (López *et. al.*, 2007).

Em relação à catálise heterogênea, diferentes mecanismos são apresentados na literatura. Alguns indicam que ocorre a adsorção do álcool na superfície do catalisador, enquanto outros consideram que o triacilglicerídeo será adsorvido.

Lotero *et. al.* (2006) propõem um mecanismo semelhante aos catalisadores homogêneos para catalisadores heterogêneos básicos de Brønsted como zeólitas básicas. Neste caso, a espécie catalítica formada é um alcóxido heterogêneo. Para Serio *et. al.* (2008), a formação de grupos alcóxidos também é fundamental para catalise heterogênea básica de Lewis. Por exemplo, no caso da transesterificação de acetato de etila catalisada por MgO, a reação ocorre entre as moléculas de metanol adsorvido sobre os sítios básicos livres do óxido de magnésio e as moléculas de acetato de etila na fase líquida, (Figura 1). Cabe ressaltar que, nesse caso, ocorre a formação das espécies  $RO^-$  e  $H^+$  no processo de adsorção.

O mecanismo proposto por Shuli *et. al.* (2007), para reação de transesterificação alcalina heterogênea dos triglicerídeos é apresentado na Figura 1. Inicialmente uma base B reage com o álcool, utilizado como agente de transesterificação, produzindo o ácido conjugado  $BH^+$  e um alcóxido nucleofilo (etapa 1), que ataca o carbono da carbonila do triacilglicerol (etapa 2). O intermediário tetraédrico gerado elimina uma molécula de éster e um íon alcóxido, que se combina com o ácido  $BH^+$ , produzindo um diacilglicerol e regenerando a base B (etapas 3 e 4). Processos semelhantes irão ocorrer com o diacilglicerol até formação do mono-glicerídeos e glicerina.

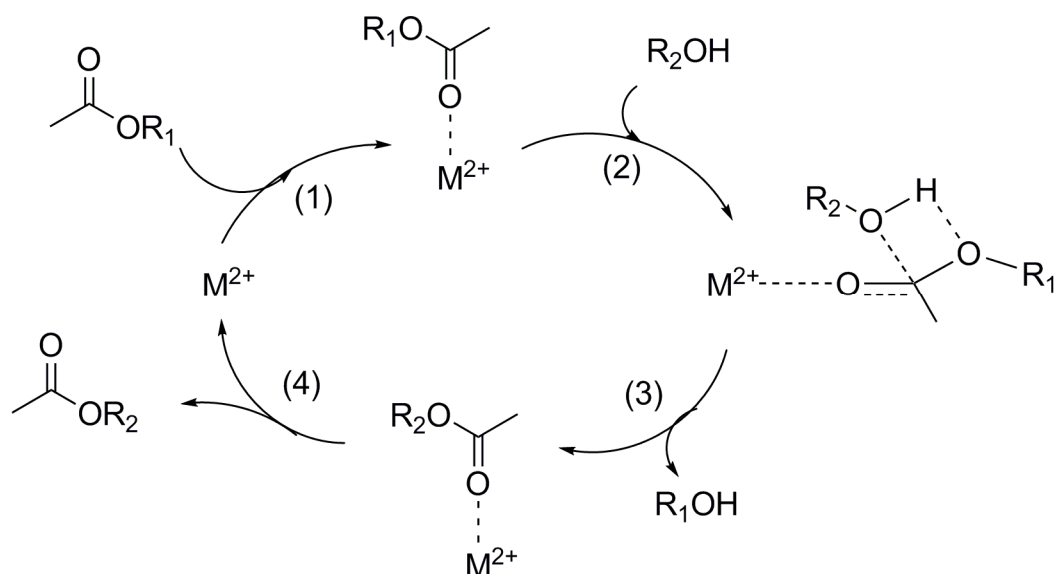


B: Sítio básico de Lewis na superfície do catalisador  
 $\text{R}_1$ : Grupo alquil do ácido graxo  
 $\text{R}_2$ : Ésteres alquílicos de ácidos graxos

**Figura 1.** Mecanismo para a transesterificação alcalina heterogênea de triglicerídeos.

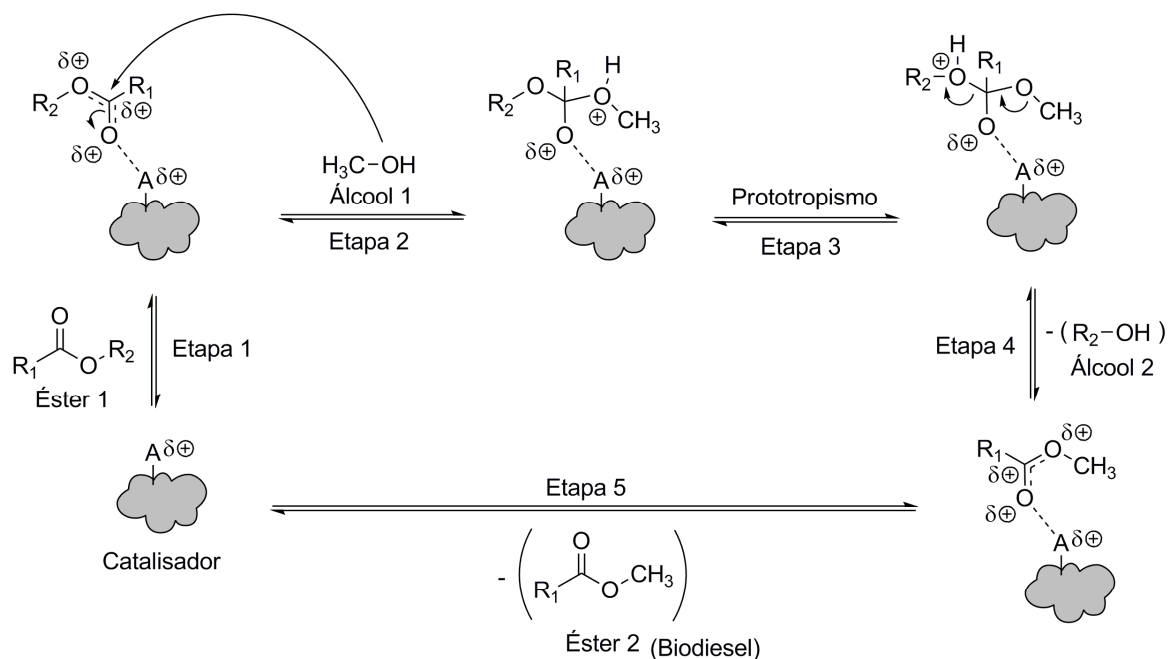
[Adaptação (Shuli et. al., 2009)].

De acordo com Liu et al. (2006), na catálise ácida homogênea e heterogênea de Brønsted, o mecanismo procede através da protonação do grupo carbonila, aumentando a sua eletrofilicidade tornando mais susceptível ao ataque nucleofílico do álcool. Do mesmo modo, a formação de uma espécie mais eletrofílica ocorre também com catalisadores tipo ácido de Lewis. Neste último caso, a etapa determinante da velocidade depende da ação cinética do catalisador. Após a formação do complexo de Lewis, ocorre um ataque nucleofílico do álcool, e novo éster será formado. O novo éster desorve dos sítios de Lewis e o ciclo se repete. Se a força dos sítios ácidos é muito elevada, a desorção do produto não é favorecida, determinando uma taxa de reação lenta. Esse mecanismo (Figura 2) foi confirmado tanto para catalise homogênea e heterogênea pela observação de que uma escala ótima de força para os sítios ácidos de Lewis existe e que catalisadores ácidos de Lewis muito fortes são menos ativos nas reações de transesterificação (Bonelli et. al., 2007).



**Figura 2.** Mecanismo para transesterificação ácida e básica heterogênea de Lewis e de Brønsted [Ref. (Serio et. al., 2008)].

O mecanismo proposto por (Shuli et. al., 2009) para a reação de transesterificação ácida heterogênea de triglicerídeo esta representado na Figura 3. São necessários 3 mols de álcool para cada mol de triglicerídeo. Uma carbonila de um triglicerídeo sofre um ataque eletrofílico da espécie  $A^+$  (etapa 1), formando um carbocátion. A seguir, este carbocátion sofre um ataque nucleofílico de uma molécula do monoálcool, formando um intermediário tetraédrico (etapa 2). Então, ocorre a eliminação de, neste caso, um diglicerídeo e um éster graxo de monoálcool, juntamente com a regeneração da espécie  $A^+$  (etapas 3, 4 e 5). Em processos semelhantes serão formados os monoglicerídeos e a glicerina (Paulo et. al., 2007). Em escala industrial, é utilizado um excesso de álcool de modo a elevar o rendimento da reação (deslocar a reação para a formação dos produtos), e permitir uma melhor separação do glicerol formado.



A: Sítio ácido de Lewis na superfície do catalisador  
 $\text{R}_1$ : Grupo alquil do ácido graxo  
 $\text{R}_2$ : Grupo glicerínico do triglicerídeo

**Figura 3.** Mecanismo para a transesterificação ácida heterogênea de triglicerídeos.

[Adaptação (Shuli et. al., 2009)].

### 1.3. $\text{SnO}_2$ como Catalisador para Biodiesel

O estanho é o 48º elemento em ordem de abundância na terra, ocorrendo na concentração média de 2,1 ppm. Sua principal fonte é o mineral cassiterita, (Figura 4) podendo ser facilmente reduzido pelo carvão. O óxido de estanho (IV) tem sido usado há milênios como opacificador em cerâmicas e em esmaltes vítreos. Outros compostos inorgânicos de estanho têm tido uso prolongado, como, por exemplo, em pigmentos. Outra aplicação interessante do  $\text{SnO}_2$  é o recobrimento de vidro com películas finas do óxido (Carlos et. al., 1998).

Para a transesterificação de óleo de farelo de arroz com metanol foi estudada a presença de ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) frente aos diferentes compostos de estanho (II) como: cloreto de estanho ( $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), 2-etilhexanoato de estanho [ $(\text{Sn}(\text{C}_8\text{H}_{15}\text{O}_2)_2)$ ], e óxido de estanho dibutilo [ $(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{SnO}$ ]. Verificou-se, que os comportamentos cinéticos dos catalisadores ácidos são diferentes quando comparados aos compostos de estanho, pois começam a reação a um ritmo lento para posteriormente atingir um ritmo

mais rápido, retardando outra vez quando perto de sua conclusão. A reação catalisada por compostos de estanho atinge um rendimento máximo e depois diminui com o tempo, isso devido ao efeito ligante na reação. Esse comportamento pode ser atribuído a sua estrutura química, que desempenha um importante papel na reação de transesterificação, alterando a solubilidade do meio. A escolha dos compostos de estanho é devido ao fato de que este metal apresenta maior acidez de Lewis quando comparado a outros metais de transição,  $\text{Sn}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Pb}^{2+} \approx \text{Hg}^{2+}$  (Sandra *et. al.*, 2008).

Mais recentemente estudos vêm se desenvolvendo no uso do  $\text{SnO}_2$  como catalisador heterogêneo para transesterificação de oleaginosas. Óxidos são materiais porosos que contém defeitos superficiais, sendo eles atômicos e/ou eletrônicos, no qual facilita a inserção de outros tipos de materiais na sua rede cristalina. A desorganização superficial do material promove a formação de sítios ativos com alta energia livre de Gibbs, necessitando da adsorção de novos materiais para estabilização do sistema.

O  $\text{SnO}_2$  pode ser utilizado puro, dopado ou reduzido em sistemas catalíticos. O efeito da dopagem faz com que ocorra a formação de novos níveis de energia criados entre a banda de valência e a de condução deste material, acentuando assim seus defeitos. As propriedades catalíticas do  $\text{SnO}_2$  também é devida ao desdobramento dos orbitais dos átomos mantido em campo ligante, e elétrons que estão na banda de valência serem excitados para a banda de condução vazia (Tanabe, 1994). Este processo gera alguns defeitos físicos, que podem ser classificados como vacância, íon intersticial e/ou buracos. A recombinação buraco-elétron dá a este material característica ácido/base de Lewis.

Os óxidos metálicos do tipo  $(\text{Al}_2\text{O}_3)_4(\text{SnO})$  e  $(\text{Al}_2\text{O}_3)_4(\text{ZnO})$  foram ativos para a alcoólise do óleo de soja utilizando diversos álcoois: Metanol (MeOH), etanol (EtOH), n-propanol (n-PropOH), iso-propanol (i-PropOH), n-butanol (n-ButOH), terc-butanol (t-ButOH), e hexano (c-HexOH). Poucas diferenças são observadas para o rendimento das reações. Isto provavelmente devido ao fato de que os sólidos possuem estruturas de superfície semelhantes, independentemente da presença da  $\text{Al}_2\text{O}_3$  em sua composição. Também ficou evidente que a maior atividade catalítica foi alcançada com o uso de álcoois de cadeia curta e linear (Caio *et. al.*, 2006). O  $\text{SnO}_2$  pode também ser utilizado como suporte catalítico para transesterificação de óleo bruto de palma e óleo bruto de coco (Jitputti *et. al.*, 2006).

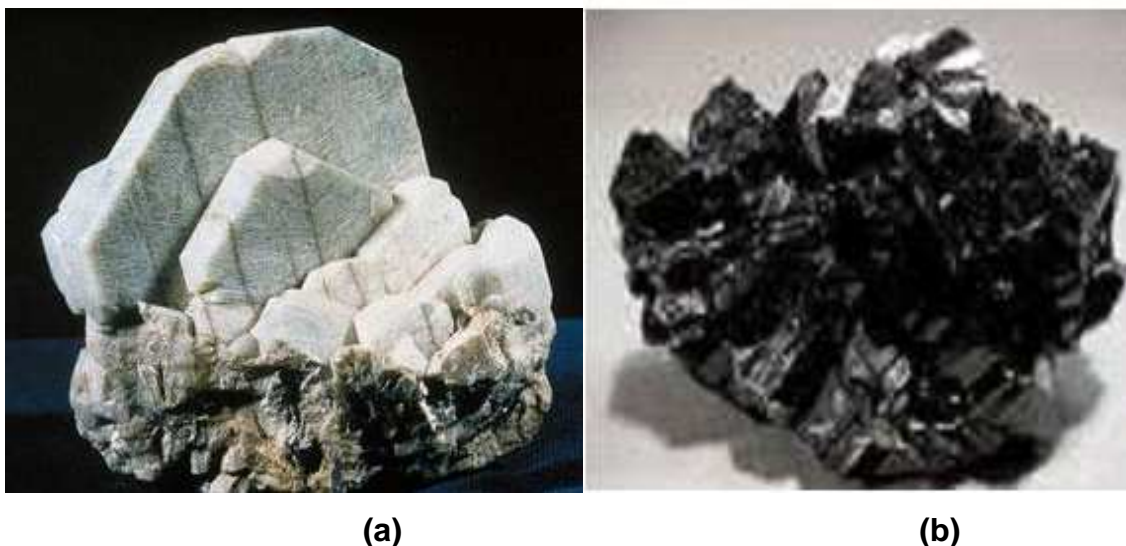


Figura 4. (a) e (b) Ilustração do mineral cassiterita, principal fonte do  $\text{SnO}_2$ .

#### 1.4. $\text{SnO}_2$ como Sensor de Gás

De acordo com os mecanismos de síntese de biodiesel, uma das etapas de reação, na catálise básica, é a adsorção do álcool na superfície do catalisador. Essa propriedade é largamente utilizada por sensores, como o  $\text{SnO}_2$ , bastante aplicado como sensor de etanol.

O dióxido de estanho ( $\text{SnO}_2$ ) nanoestruturado vêm atraindo cada vez mais as atenções como sensores resistivos a gases devido suas propriedades, como por exemplo: aumento significativo da área superficial, e reduzido tamanho de partícula, que podem beneficiar as propriedades sensoriais. Os sensores de gases baseados em materiais semicondutores são amplamente utilizados em diversos ambientes (domésticos, comerciais, industriais, etc.) para detecção e/ou monitoramento de gases inflamáveis e tóxicos, assim como gases produzidos por combustão, oxidação ou decomposição de materiais.

As reações de superfície são responsáveis pela detecção dos gases em sensores a base de materiais semicondutores, por isto observa-se uma grande importância da área superficial e do tamanho de partículas, ou seja, a relação entre a superfície livre e o “bulk” deve ser maximizada. Se for possível atingir uma partícula da ordem de grandeza da camada de depleção formada pelos oxigênios adsorvidos, a sensibilidade desses sistemas aumentará significativamente, uma vez que os fenômenos ocorridos no bulk serão praticamente anulados. (Xiao *et. al.*, 2009).

Weber *et. al.*, (2000) desenvolveram sensores a base de óxido de estanho nanométrico dopado com  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  para detecção de etanol. O estudo do sistema  $\text{SnO}_2.\text{Nb}_2\text{O}_5$  mostrou ser bastante conveniente, favorecendo algumas propriedades de interesse como por exemplo, o tempo de resposta, possível correlação entre o desempenho do sensor e as características do material (elétricas e morfológicas). Eles perceberam que o tipo e o teor do dopante utilizado foram de fundamental importância, pois tiveram influência tanto nas características morfológicas, quanto nas propriedades elétricas do  $\text{SnO}_2$ . Ambos os efeitos tiveram relação direta com o desempenho do sensor como: diminuição do tempo de resposta e diminuição da sensibilidade do sistema.

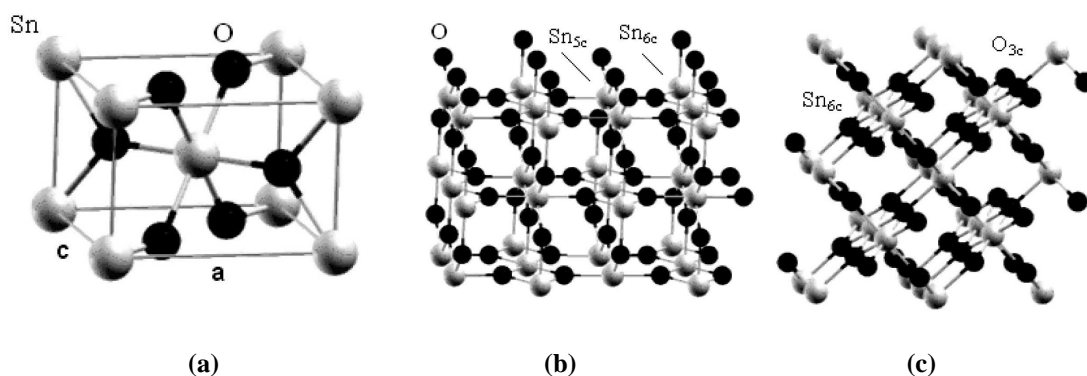
Xiao *et. al.* (2009) desenvolveram sensores de gás industrial a base de esferas ocas porosas de carbono recobertas com monocamadas de  $\text{SnO}_2$ . Eles observaram as propriedades de detecção deste material frente a diferentes concentrações de etanol (1 – 500 ppm). As esferas foram obtidas em três diferentes temperaturas 773, 973 e 1173 K de síntese. Verificaram que o processo de calcinação teve um grande efeito sobre as microestruturas e morfologias das esferas. Os resultados obtidos mostraram que as esferas ocas calcinadas nas três temperaturas apresentaram monocamadas com contorno de grãos em torno de, 15, 25, 31 nm. A maior temperatura de sinterização leva a maiores tamanhos de grão. Portanto, para eles ficou evidente que a sensibilidade aumentou acentuadamente com a diminuição do tamanho de grãos.

Liu *et. al.* (2009) investigaram a capacidade de detecção de um sensor de gás para etanol, produzido a partir de nanofibras de  $\text{SnO}_2$  puro e dopado com  $\text{Cu}^{2+}$  em diferentes concentrações (0,015, 0,018 e 0,021). Eles observaram que o efeito da dopagem no material não alterou a morfologia das nanofibras, e que o mesmo efeito foi altamente eficaz para detecção não só de etanol como também de  $\text{H}_2\text{S}$  e  $\text{CO}_2$ . A sensibilidade de todas as amostras (sensores) aumentou com o aumento da temperatura de calcinação (250 – 350 °C), e conforme o aumento da concentração de etanol, variando de 5 - 500 ppm. Acima de 500 ppm a sensibilidade aumentou lentamente, indicando que o sensor se tornou mais ou menos saturado. A linearidade das curvas obtidas entre a sensibilidade e a concentração de etanol até a temperatura de 300 °C (temperatura de maior sensibilidade) indicaram que as nanofibras de  $\text{SnO}_2$  dopadas com  $\text{Cu}^{2+}$  nas diferentes concentrações podem ser utilizadas como materiais promissores para sensores de etanol.

### 1.5. Estrutura Cristalina do Óxido de Estanho

O  $\text{SnO}_2$ , quando cristalizado na estrutura tetragonal tipo rutilo, tem uma simetria tetragonal  $D_{4h}^1$  (*Grupo espacial*  $P_{4_2}/mnm$ ), com dois átomos de estanho e quatro átomos de oxigênio por célula unitária. A célula unitária está representada na Figura 5 (a), onde os oxigênios tricoordenados formam um tetraedro distorcido ao redor dos átomos de estanho. Na Figura 5 estão também representados os parâmetros estruturais do rutilo,  $a = 4,737 \text{ \AA}$ ,  $c = 3,186 \text{ \AA}$ , e o parâmetro interno  $u = 0,306 \text{ \AA}$ . Este parâmetro corresponde ao fator de distorção dos octaedros formados ao redor dos átomos de oxigênio.

A superfície (110) exhibe átomos de estanho hexacoordenados ( $\text{Sn}_{6c}$ ) e penta-coordenados ( $\text{Sn}_{5c}$ ), e também átomos de O, denominados de oxigênios ponte. A superfície (101) exhibe dois tipos de átomos: estanho hexacoordenados ( $\text{Sn}_{6c}$ ) e oxigênio com coordenação três ( $\text{O}_{3c}$ ) (Floriano et. al., 2009).

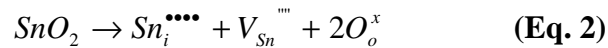
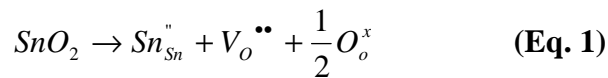


**Figura 5.** (a) Célula unitária tetragonal do rutilo, (b) estrutura da superfície (110), e (c) estrutura da superfície (101). [Ref. (Floriano et. al., 2009)].



### 1.5.1. Defeitos estruturais do SnO<sub>2</sub>

A alta estabilidade térmica da estrutura é um requisito indispensável para qualquer material que tenha aplicação prática, incluindo óxidos metálicos. As propriedades físico-químicas dos óxidos dependem significativamente da natureza e da composição estequiométrica de átomos estranhos incorporados na sua rede cristalina. Sendo assim, há um pressuposto de que a dopagem acompanhada pelo aparecimento de uma segunda fase promove uma melhoria na estabilidade térmica de óxidos metálicos. Numerosas experiências realizadas com óxidos metálicos, sintetizados através de método sol-gel confirmam esta hipótese (Korotecenkov *et. al.*, 2009). O dióxido de estanho é um semicondutor do tipo-n com valor de gap em torno de ( $E_g = 3,5$  eV), e que apresenta aplicações em várias áreas devido a formação de defeitos pontuais intrínsecos como: vacância de oxigênio ( $V^{\bullet\bullet}$ ), estanho intersticial ( $Sn_i^{\bullet\bullet\bullet\bullet}$ ) ou extrínsecos (impurezas ou dopantes), os quais atuam como doadores ou aceptores de  $e^-$  para o SnO<sub>2</sub>. As equações abaixo representam as equações de defeitos (Hervê, 2006):



Eletronicamente, os semicondutores são caracterizados por terem a banda de condução (BC) vazia no zero absoluto, enquanto a banda de valência (BV) preenchida por elétrons. Entre estas bandas há um espaçamento chamado de banda proibida ou “band gap” (Elias, 2006). Trabalhos ilustram que quando cátions são inseridos na rede do SnO<sub>2</sub> levam ao aparecimento de novos níveis de energia entre estas bandas, os quais facilita a mobilidade dos elétrons. Acredita-se que a incorporação desses cátions (impurezas e/ou dopantes) também levam a um aumento na superfície específica criando defeitos pontuais correspondentes a falta ou excesso de elétrons (Tebcheran *et. al.*, 2003). É provável que estes efeitos dêem características catalíticas a este material.

## 1.6. Argilominerais Aplicados em Catálise

Argilas têm sido usadas desde a antiguidade para a fabricação de objetos cerâmicos, como tijolos e telhas e, mais recentemente, em diversas aplicações tecnológicas. As argilas quimicamente modificadas são usadas como adsorventes em processos de clareamento nas indústrias têxtil e de alimentos, em processos de remediação de solos e em aterros sanitários. São também usadas para ajustar as propriedades reológicas de fluidos de perfuração de petróleo e de tintas, como carreadoras de moléculas orgânicas em cosméticos e fármacos e como suporte para catalisadores. O interesse em seu uso vem ganhando força devido à busca por materiais que não agredem o meio ambiente quando descartados, à abundância das reservas mundiais e ao seu baixo preço (*Bergaya, 2006*).

Existem inúmeras aplicações industriais de catalisadores baseados em argilas. Alguns exemplos de produtos e processos usando argilas que estão protegidos por patentes no Brasil incluem catalisadores para redução do nitrogênio de espécies  $\text{NO}_x$  (indústria automotiva), isomerização de alfa-olefinas, suporte para catalisador baseado em zeólitas, produção de argila pilarizada e isomerização de lactonas. As aplicações industriais mais promissoras de argilas, como catalisadores, são na área de química orgânica e/ou química fina. Os catalisadores baseados em argilas apresentam características importantes, como facilidade na reutilização e recuperação, condições experimentais de operação brandas, ganhos em seletividade e conversão etc. (*Érico et al., 2009*).

Praticamente todos os trabalhos de catálise que utilizam argilas empregam argilas tratadas com ácido e/ou pilarizadas. O tratamento ácido possibilita a obtenção de altas áreas superficiais, maior porosidade e alta acidez superficial. As melhores condições de acidez e de atividade catalítica são comumente obtidas quando as argilas são submetidas a tratamentos ácidos brandos. A atividade de uma montmorilonita tratada com ácido para a benzilação de compostos aromáticos, por exemplo, aumenta até um ponto máximo e depois diminui, com o aumento da concentração do ácido usado para o tratamento do catalisador de argila (*Pushpaletha et al., 2005*).

*Vaccari (1999)* sugere que acidez das argilas pilarizadas é um fator muito importante a ser considerado para a sua aplicação catalítica, pois, tanto a escolha da argila de partida quanto à do tipo de pilar a ser preparado devem ser levados em conta a depender do tipo de reação em que o catalisador será usado. A acidez de Brønsted

provem principalmente das substituições de  $\text{Si}^{4+}$  por  $\text{Al}^{3+}$  nas folhas tetraédricas, que é mais extensa nas saponitas do que nas montmorilonitas. Já a acidez de Lewis é proveniente do pilar de óxido metálico.

*Theo et. al. (2005)* investigaram que argilas pilarizadas apresentam boa estabilidade térmica e estrutura porosa com propriedades ácidas comparáveis as das zeólitas, e desempenham um importante papel na conversão de óleos vegetais (de canola, palma, e girassol) em biodiesel.

O tratamento de minerais com ácidos inorgânicos, tanto em alta concentração, como a temperaturas altas, se refere à ativação ácida com formação de materiais porosos, incluindo carvão ativado e vidros porosos. Esse tratamento é comumente utilizado para a produção de adsorventes e catalisadores aplicados na indústria e em medidas de proteção ambiental (*Bergaya et. al., 2001*).

O ataque ácido tanto quanto o tratamento básico induzem mudanças na estrutura cristalina de minerais aluminossilicatos devido à dissolução dos íons estruturais e rearranjo da estrutura (*Madejová et. al., 1998*). Geralmente, o mesmo tipo de dissolução é observado para vários minerais sob tratamento ácido, envolvendo destruição da estrutura e formação de sílica. Os espaçamentos deixados na estrutura, após o tratamento, produzem poros. Abaixo de pH 3,0 e dependendo do tempo de contato, esmectitas delaminam parcialmente. A destruição da estrutura da esmectita está conectada com remoção de cátions octaédricos, sendo que dentre esses, o magnésio tem sido o mais facilmente removido (*Dekany et. al., 1999*).

Muitos estudos têm sido realizados, utilizando vários minerais argilosos como materiais precursores devido à facilidade com que estes podem ser modificados, como crisotila (*Suquet, 1989*), antigorita (*Kosuge et. al., 1995*), montmorilonita (*Shinoda et. al., 1995*), caulinita (*Okada et. al., 1998*), sepiolita (*Balci, 1999*), vermiculita (*Temuijin et. al., 2003*), phlogopita (*Wypych et. al., 2005*) e clorita (*Okada et. al., 2005*). Por exemplo, o tratamento ácido de crisotila, um silicato tubular, leva à remoção do magnésio octaédrico, formando uma sílica amorfa (*Suquet, 1989*). A sílica obtida, no entanto, mantém a morfologia fibrosa do mineral precursor. A atividade catalítica da vermiculita e montmorilonita, ativadas por ácidos, foi investigada. *Ravichandran et al., (1996)*, confirmando a presença de sítios ácidos de Lewis e de Brønsted. A ativação ácida tem sido particularmente efetiva para esmectitas gerando muitas patentes nos métodos de preparação e atividade catalítica dos sólidos ácidos, derivados desses minerais.

As aplicações desses novos materiais são muito amplas, incluindo a possibilidade de imobilização de catalisadores na superfície, retenção de metais poluentes, sinalização da superfície destacando propriedades organofílicas, aplicações cromatográficas, entre outras (Ravichandran *et. al.*, 1996; Okada *et. al.*, 2006). Quando o processo de lixiviação ocorre em presença de certas moléculas reativas, novos materiais organofuncionalizados podem ser diretamente obtidos (Ishii *et. al.*, 2005). Por outro lado, o uso de tratamentos mecânicos, como ultrassom e moagem em conjunto com ativação ácida, tem sido realizado (Maqueda *et. al.*, 2007).

## ***Objetivos***

## 2. OBJETIVOS DO TRABALHO

Este trabalho teve como objetivo investigar a atividade catalítica do  $\text{SnO}_2:\text{Ni}^{2+}$  e  $\text{SnO}_2:\text{Fe}^{3+}$  suportado em uma vermiculita  $[(\text{Mg}, \text{Fe}, \text{Al})_3 (\text{Al}, \text{Si})_4 \text{O}_{10} (\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$  para transesterificação do óleo de soja comercial.

### 2.1. Objetivos Específicos

- ✓ Preparação do catalisador suportado, com a deposição do  $\text{SnO}_2:\text{Ni}^{2+}$  e  $\text{SnO}_2:\text{Fe}^{3+}$  sobre a vermiculita, com a otimização do processo;
- ✓ Caracterização do conjunto catalisador/suporte determinando quantidade de catalisador suportado, estrutura cristalina, morfologia, organização a curto e longo alcance;
- ✓ Otimização da síntese do biodiesel de soja, a partir da rota etflica, usando os catalisadores previamente preparados e aquecimento convencional;
- ✓ Analisar a reação de transesterificação do óleo de soja, por intermédio da redução da viscosidade dinâmica e cinemática.

***Parte  
Experimental***

### **3. PARTE EXPERIMENTAL**

#### **3.1. Obtenção do suporte catalítico vermiculita**

##### **3.1.1. Eliminação da matéria orgânica**

A vermiculita extraída no estado da Paraíba, especificamente no sítio Serrote Branco, localizado no município de Santa Luzia, apresentou um teor de vermiculita natural da ordem de 25 %, onde estas também apresentaram presença de impurezas como material orgânico, madeira, material em decomposição, entre outros em grandes quantidades.

A presença de material orgânico poderia interferir no comportamento deste material. Para evitar essa interferência a matéria orgânica foi removida quimicamente utilizando um agente oxidante (Avelino, 2009; Alves, 2009; Wanderley, 2009).

Inicialmente 200 g da vermiculita foram lavados com água deionizada, e em seguida seca por dois dias a temperatura ambiente. Posteriormente, foram adicionados a esta, sob agitação, uma solução tampão de acetato de sódio, e ácido acético com pH = 5,0. Todo este conjunto foi aquecido a uma temperatura de aproximadamente 60 °C. Também foram adicionados 120 ml de peróxido de oxigênio (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) 100 volumes, e mantiveram-se estas condições por três dias. Após esse tempo, a mistura foi centrifugada e lavada por três vezes com água deionizada.

##### **3.1.2. Obtenção da vermiculita na forma monoiônica**

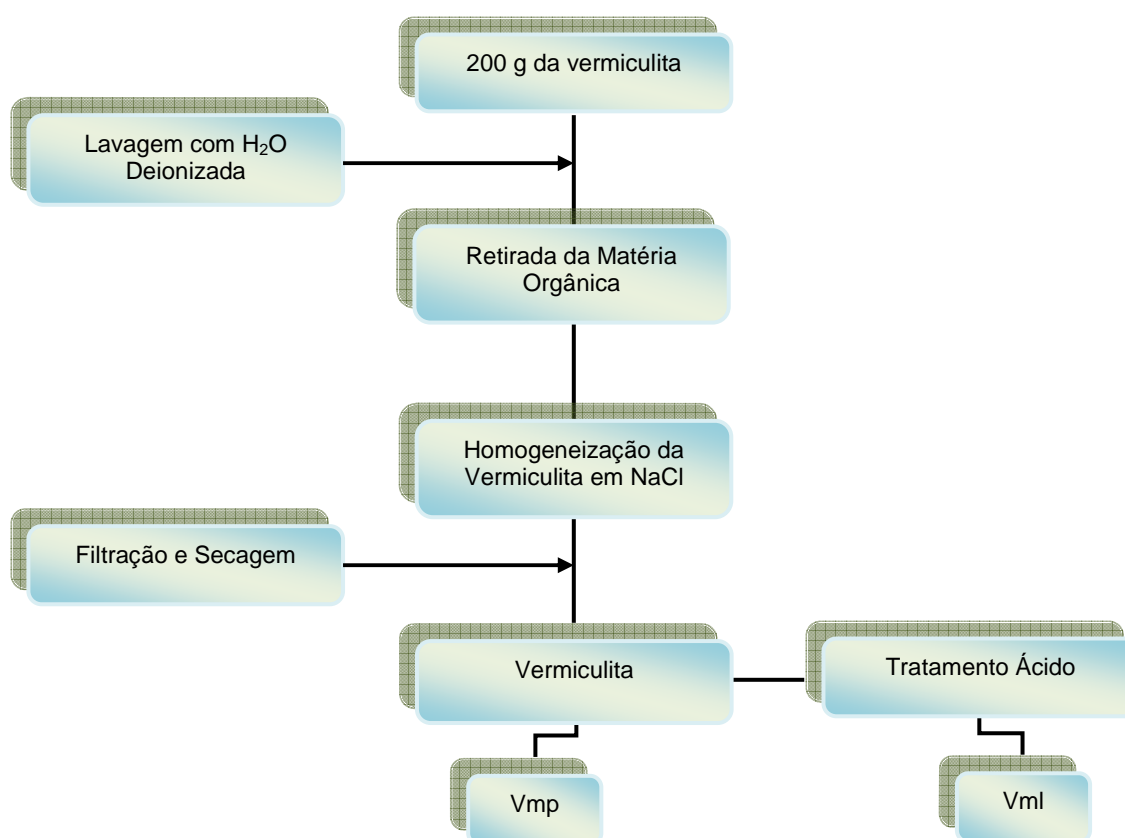
A vermiculita obtida anteriormente foi reagida com uma solução de cloreto de sódio (NaCl) 1 mol.L durante um tempo reacional de 12 h, sob agitação a 60 °C. Este procedimento foi repetido por duas vezes, e finalmente a vermiculita foi lavada com água desionizada e seca a vácuo em temperatura ambiente (Avelino, 2009; Alves, 2009; Wanderley, 2009).



### 3.1.3. Ativação ácida da vermiculita

Parte da argila obtida no procedimento acima foi levada a um processo de lixiviação, sendo este realizado adicionando-se 10 ml de solução de  $\text{HNO}_3$  a 3,0 mol.L por grama da argila limpa, mantida sob agitação a 100 °C durante 4 h. Em seguida a mistura foi decantada e o sólido residual obtido foi lavado exaustivamente com água deionizada (Avelino, 2009; Alves, 2009; Wanderley, 2009).

Os sólidos obtidos foram denominados por Vmp para vermiculita pura e Vml para vermiculita lixiviada. O procedimento da obtenção dos suportes inorgânicos está resumido na Figura 6.



**Figura 6:** Tratamento dos suportes inorgânicos.

### 3.1.4. Moagem dos suportes catalíticos

A vermiculita é um argilo mineral que está classificada como um filossilicato. Esta por sua vez resulta do desgaste natural de micas para esmectitas que são os seus precursores. Estruturalmente a vermiculita é constituída por lamelas ou placas de perfil hexagonal (Avelino, 2009; Alves, 2009; Wanderley, 2009). Diante destas condições, e devido à utilização desta argila como suporte catalítico, se fez necessário diminuir a sua granulometria, adquirir partículas de menor tamanho (pós nanométricos). Para isto o processo de moagem mecânica foi realizado utilizando um moinho atritor.

## 3.2. Materiais e Métodos

A Tabela 1 identifica todos os precursores utilizados no preparo do citrato de estanho e da resina polimérica do SnO<sub>2</sub> puro e dopado com Ni<sup>2+</sup> ou Fe<sup>3+</sup>, nas dopagens 1, 5 e 10 % em mol.

**Tabela 1.** Precursores utilizados nas sínteses dos catalisadores.

Precursor	Fórmula Química	Pureza (%)	Fabricante
Ácido Cítrico	C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>7</sub> .H <sub>2</sub> O	99,5	Cargill
Ácido Nítrico	HNO <sub>3</sub>	65,0	Vetec
Cloreto de Estanho	SnCl <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O	99,9	J. T. Backer
Etileno Glicol	HO.CH <sub>2</sub> .CH <sub>2</sub> .HO	99,5	Vetec
Hidróxido de Amônio	NH <sub>4</sub> OH	P. A.	Vetec
Nitrato de Níquel	Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O	P. A.	Vetec
Nitrato Férrico	Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> .9H <sub>2</sub> O	P. A.	Vetec

### 3.2.1. Preparação do citrato de estanho

Em um béquer colocou-se água destilada, que foi mantida sob agitação e aquecimento entre as temperaturas de 60 e 70 °C. Quantidades estequiométricas de ácido cítrico (638,62 g.mol<sup>-1</sup>) foram adicionadas até sua dissolução. Em seguida,

adicionou-se a massa de cloreto de estanho dihidratado ( $250,00 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ), e também se esperou sua total dissolução.

A relação entre o cloreto de estanho dihidratado e o ácido cítrico foi de 1 mol do cloreto para 3,0 mols do ácido, e a reação entre estes reagentes produziu o citrato de estanho (sólido).

Ajustes foram feitos no pH da solução com a adição de hidróxido de amônio estequiometricamente calculado, tendo a relação molar 1:1 de cloreto e hidróxido respectivamente. Choque térmico foi aplicado no béquer contendo a solução, colocando-o parcialmente imerso em um recipiente contendo uma quantidade bastante razoável de gelo. O hidróxido de amônio ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) foi lentamente adicionado utilizando uma bureta volumétrica. Fez-se um rigoroso controle do pH, tomando o cuidado de deixá-lo menor e/ou igual a 3, para evitar a formação de  $\text{Sn}(\text{OH})_4$  ou Sn metálico. Após a formação do precipitado branco (Figura 9), citrato de estanho, o béquer foi armazenado na geladeira.

Para eliminar o cloreto presente no citrato de estanho, foram feitas inúmeras lavagens com água destilada trocando sempre a água sobrenadante. Para se ter plena certeza da total ausência de cloreto fez-se uso de  $\text{AgNO}_3$ . (Teste do Cloreto). Com a certeza da não presença de cloreto, procedeu-se à filtração a vácuo e por último colocou-se todo o filtrado em uma estufa com temperatura em torno de  $60 \text{ }^\circ\text{C}$  por um período de 24 h, sendo em seguida macerado, armazenado em recipiente plástico, e colocado em um dessecador, para posterior padronização por gavimetria (Figura 7). Para o procedimento da padronização, pesou-se em triplicatas os cadinhos de alumina vazios, e em seguida os cadinhos contendo o citrato. Estes foram levados ao forno a  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$  por 1 h, e após pesou-se os cadinhos contendo o pó calcinado. Tirando-se as médias dos cadinhos contendo o  $\text{SnO}_2$  calcinado, determinou-se a massa de  $\text{SnO}_2$  resultante. A concentração do  $\text{SnO}_2$  foi calculada quantidade de estanho (Figura 8).

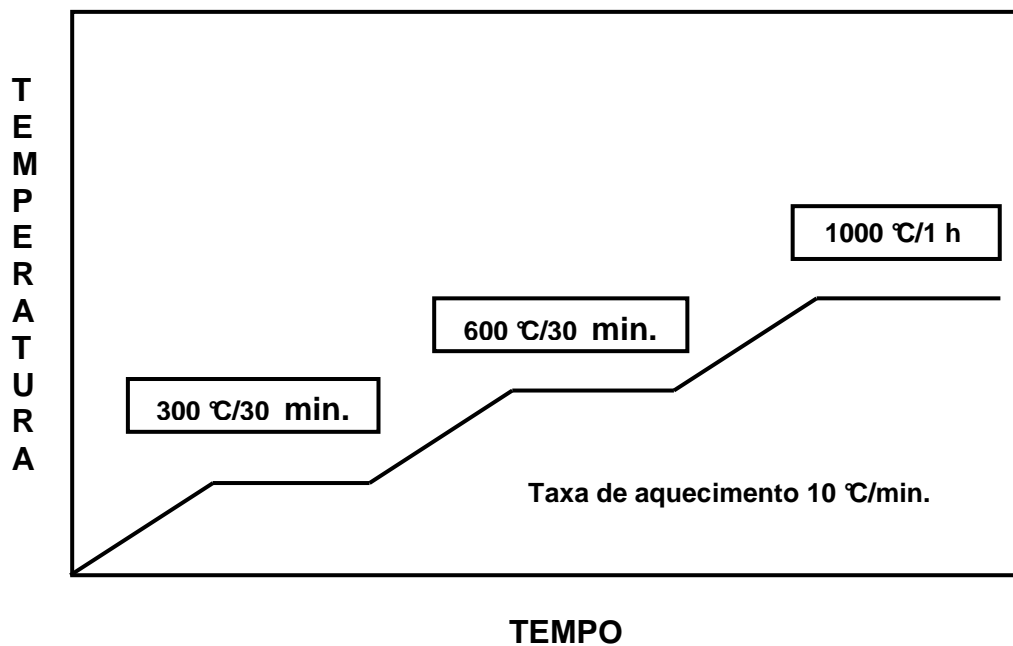


Figura 7. Tratamento térmico utilizado para gravimetria do citrato de estanho.

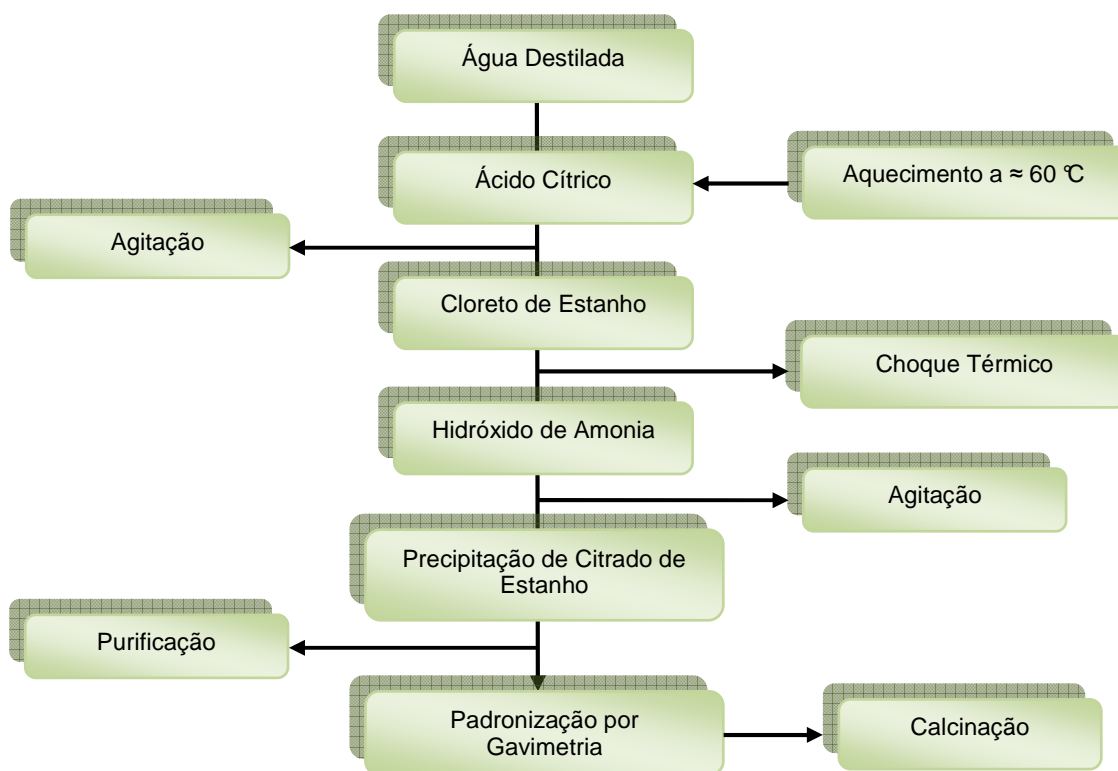


Figura 8: Procedimento experimental para preparação do citrato de estanho.



**Figura 9.** Preparação do precipitado de citrato de estanho.

### 3.3 Preparação do catalisador

#### 3.3.1. Síntese das resinas poliméricas

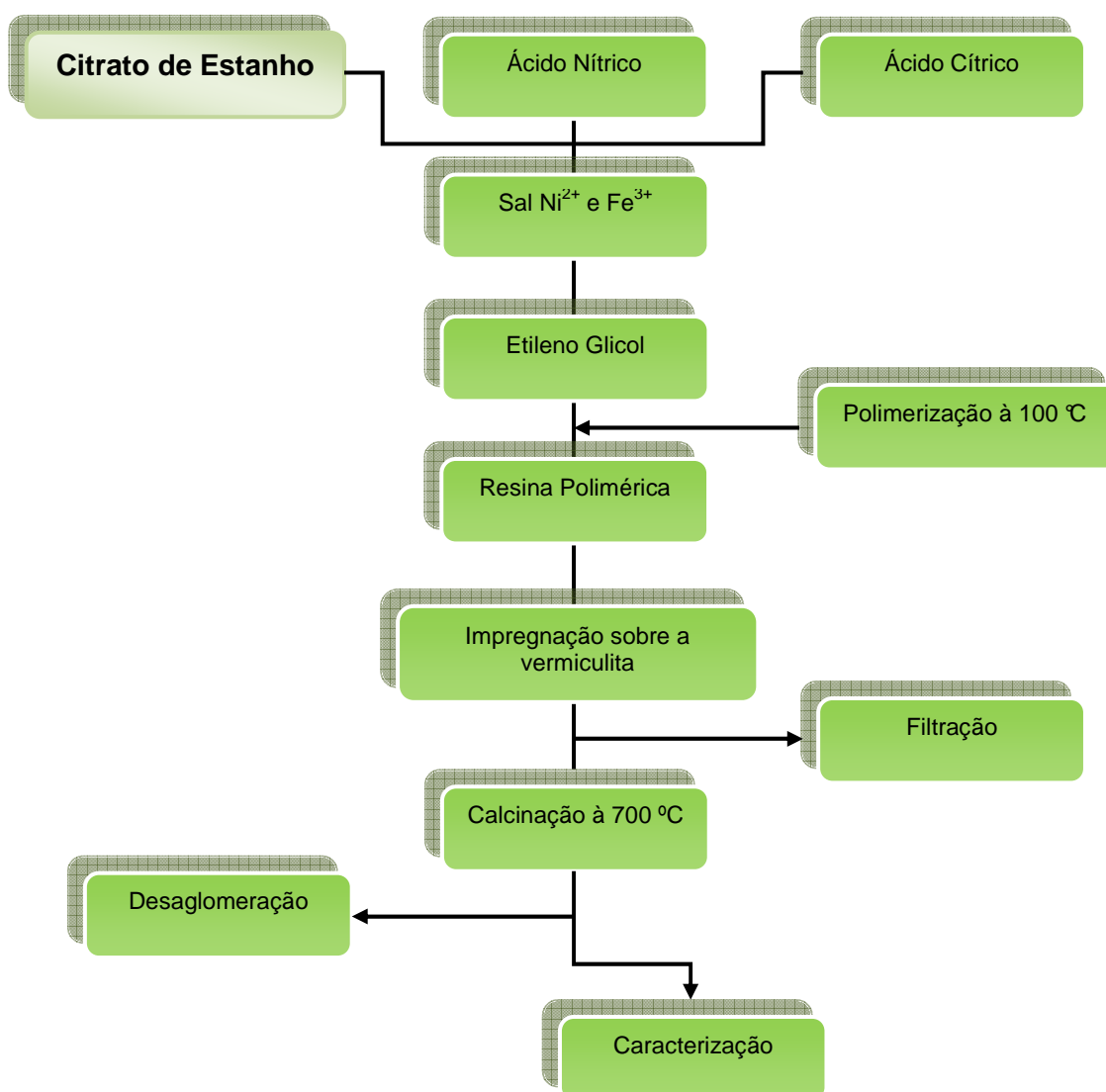
As resinas poliméricas do  $\text{SnO}_2: \text{Ni}^{2+}$  e  $\text{SnO}_2: \text{Fe}^{3+}$  nas concentrações de 1, 5 e 10% em mol foram sintetizadas baseadas no método dos precursores poliméricos (Candeia *et. al.*, 2007) (Figura 10), empregando citrato de estanho, ácido nítrico, ácido cítrico, nitrato de níquel ou de ferro, juntamente com etileno glicol, de acordo com o procedimento abaixo descrito:

Em um béquer de 600 mL, foi colocado 200 mL de água destilada, à temperatura de 60 °C e sob agitação constante, sendo então adicionadas quantidades estequiométricas do ácido nítrico e ácido cítrico. Em seguida, para cada um dos sais

inorgânicos, também foram adicionadas quantidades estequiométricas na razão de 1:3 de ácido cítrico. Após dissolução completa dos sais, etileno glicol foi adicionado à mistura em uma razão de 60 % em massa de ácido cítrico para 40 % em massa de etileno glicol. Após completa polimerização a 100 °C, a solução foi mantida a mesma temperatura para eliminar o excesso de água e parte do  $\text{NO}_x$  retido.

A resina sintetizada foi utilizada para impregnar a vermiculita pura e lixiviada. Essa vermiculita foi colocada em suspensão na resina e o material foi filtrado. A otimização do processo de deposição, conseqüentemente da formação de filme sobre a superfície do suporte, foi realizada intercalando-se as etapas de filtração e calcinação.

Após obtenção, todos os catalisadores heterogêneos foram mantidos em sistema a vácuo e a temperatura ambiente.



**Figura 10:** Esquema de preparação dos catalisadores.

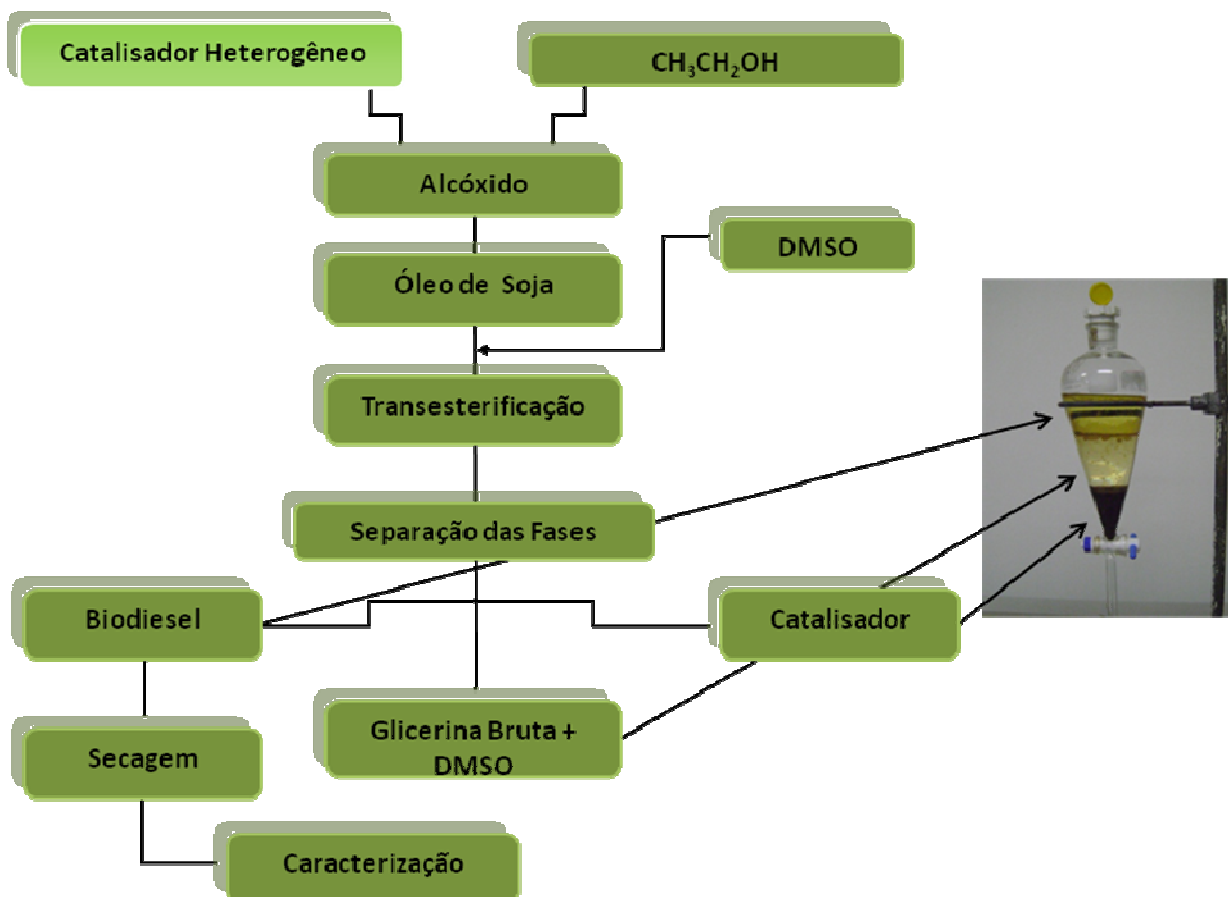
### 3.4. Síntese do biodiesel

#### 3.4.1. Transesterificação do óleo de soja

As amostras de biodiesel foram preparadas pela transesterificação alcalina heterogênea do óleo de soja comercial (Figura 11), na presença de um mono-álcool ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ ), catalisador ( $\text{SnO}_2: \text{Ni}^{2+}/\text{VmP}$ ,  $\text{SnO}_2: \text{Fe}^{3+}/\text{VmP}$ ,  $\text{SnO}_2: \text{Ni}^{2+}/\text{VmL}$ ,  $\text{SnO}_2: \text{Fe}^{3+}/\text{VmL}$ , nas concentrações de 1, 5, 10% em mol) e um co-solvente dimetil sulfóxido (DMSO). A reação de transesterificação foi realizada na razão molar 1:10 (óleo/álcool) adicionando 5,0 % (m/m) do catalisador com relação ao óleo, e 1:1 (álcool/DMSO). Desta forma, o processo de produção do biodiesel envolveu as etapas indicadas na Figura 12, com ênfase na etapa de preparação da espécie ativa (alcóxido), o qual foi obtido a baixa temperatura ( $-10\text{ }^\circ\text{C}$ ), garantindo a total adsorção do álcool sobre os sítios básicos do catalisador. O abaixamento de temperatura foi devido o processo de adsorção ser extremamente exotérmico.



**Figura 11.** Óleo utilizado no processo de transesterificação.



**Figura 12.** Procedimento experimental para produção de biodiesel.

Após a reação de transesterificação, a massa reacional final foi constituída de duas fases, separáveis por decantação. A fase mais pesada composta por glicerina bruta, impregnada dos excessos utilizados do álcool, DMSO, água e impurezas inerentes ao óleo. A fase menos densa constituída de uma mistura de ésteres etílicos também impregnados por excessos de álcool e de óleo.

A separação das referidas fases foram realizado por decantação (funil de decantação), apresentado abaixo (Figura 13), na qual foi removida a fase glicerínica.





**Figura 13.** Biodiesel após separação das fases.

### **3.5. Técnicas de Caracterização**

#### **3.5.1. Caracterização do suporte catalítico e catalisadores**

##### **3.5.1.1. Análise térmica (TG/DTA)**

O estudo da estabilidade térmica dos suportes catalíticos foi realizado por termogravimetria usando uma termobalança TGA/SDTA – EQ-028 (Shimadzu) (Figura 14), com cadinhos de alumina, atmosferas dinâmicas de  $O_2$  ( $50 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ), taxa de aquecimento de  $10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ , na faixa de temperatura de 30 a  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ . Com o intuito de reduzir o gradiente térmico e auto-aquecimento térmico, todos os experimentos foram realizados utilizando aproximadamente 10 mg das amostras (VmP e VmL).

Esta técnica foi realizada no Laboratório de Combustíveis e Materiais (LaCom) da Universidade Federal da Paraíba.



**Figura 14.** Termobalança utilizada para as análises das curvas termogravimétricas.

### 3.5.1.2. Fluorescência de raios-X (FRX)

A quantidade do  $\text{SnO}_2$  depositado sobre o suporte foi determinada via fluorescência de raios-X em equipamento marca Shimadzu (Figura 15), modelo EDX-800, onde também foram avaliadas as concentrações globais dos outros átomos constituintes.

A técnica de Fluorescência de raios-X (FRX) foi realizada no Laboratório de Solificação Rápida (LSR) no Centro de Tecnologia da Universidade Federal da Paraíba.



**Figura 15.** Difratometro utilizado para as análises de FRX.

### 3.5.1.3. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As análises realizadas por MEV serviram para fazer o estudo morfológico da textura, e topografia de superfície dos pós e filmes dos materiais. Foi utilizado um microscópio de varredura marca LEO (Figura 16), modelo 1430, do laboratório de solidificação rápida (LSR) da Universidade Federal da Paraíba.



Figura 16. Microscópio eletrônico de varredura (MEV).

### 3.5.1.4. Difração de raios-X (DRX convencional)

O estudo cristalográfico dos materiais foi realizado via difração de raios-X (DRX), em equipamento marca SIEMENS D-5000 (Figura 17), utilizando fonte de radiação  $\text{CuK}_\alpha = 1,5406 \text{ \AA}$ , com voltagem de 30 kV e corrente de 30 mA, passo de varredura de 0,03 °/s numa região de  $2\theta$  de 5 a 75°. Esta técnica foi utilizada para identificar as fases cristalinas das amostras e organização estrutural a longo alcance. Os difratogramas obtidos foram comparados com os padrões dos arquivos JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards).

A técnica de Difração de raios-X (DRX) foi realizada no Laboratório de Solidificação Rápida (LSR) no Centro de Tecnologia da Universidade Federal da Paraíba.



**Figura 17.** Difratormetro utilizado para as análises de DRX.

#### **3.5.1.5. DRX em ângulo rasante**

Esta técnica de difração foi utilizada para dar suporte aos resultados já encontrados pela técnica de DRX convencional. As análises foram realizadas em um difratometro de marca Rigaku, modelo DMax 2500 Pc, utilizando fonte de radiação  $\text{CuK}_\alpha = 1,5406 \text{ m\AA}$ , com voltagem de 40 kV e corrente de 150 mA, passo de varredura de  $0,02 \text{ }^\circ.\text{s}^{-1}$ , fenda divergente de 10 mm, e fenda de recepção de 0,3 mm.

As análises de DRX de ângulo rasante foram realizadas no Centro Multidisciplinar para o Desenvolvimento de Materiais Cerâmicos/LIEC/São Carlos/SP.

#### **3.5.1.6. Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (IV)**

Os espectros de absorção na região do infravermelho foram obtidos em um espectrofotômetro de infravermelho por Transformada de Fourier MB 102 (Bomem) (Figura 18). As amostras foram prensadas em pastilha de KBr. Os espectros foram obtidos na região de  $4000 \text{ a } 400 \text{ cm}^{-1}$ .

Fez-se uso desta técnica para identificar as unidades estruturais dos compostos, com base nas frequências vibracionais das moléculas e para verificar as possíveis espécies químicas presentes.

A realização desta foi feita no Laboratório de Combustíveis e Materiais (LaCom) da Universidade Federal da Paraíba.



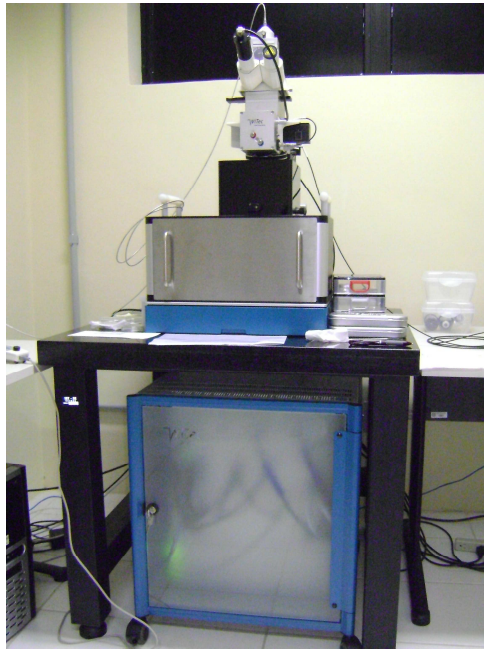
**Figura 18.** Espectrofotômetro utilizado para as análises de IV.

### 3.5.1.7. Espectroscopia Raman Confocal

A determinação das energias vibracionais das amostras foram executadas por espectroscopia Raman Confocal, realizadas em um espectrômetro Scanning Near-field Optical Microscopy Sistem Alpha 300 S/Witec com laser de Nd: YAG de potencia 150 mW fornecendo uma luz de excitação com comprimento de onda de 514 nm, com uma resolução espectral de  $4 \text{ cm}^{-1}$  e na faixa de  $0 - 4000 \text{ cm}^{-1}$  (Figura 19).

Cada amostra foi irradiada com uma fonte intensa de radiação monocromática, na região visível do espectro. A frequência desta radiação foi maior do que a frequência vibracional das moléculas, porém bem menor do que a frequência requerida para que ocorressem transições eletrônicas. A radiação espalhada (espalhamento Rayleigh) pela amostra foi então analisada no espectrômetro.

As medidas de Espectroscopia Raman Confocal foram realizadas no Centro de Tecnologia Estratégicas do Nordeste – CETENE/PE.



**Figura 19.** Espectrômetro utilizado para as análises de Raman Confocal.

### **3.6. Caracterização do Biodiesel**

#### **3.6.1 Estudo Reológico**

##### **3.6.1.2. Viscosidade Dinâmica**

As análises de viscosidade dinâmica dos biodieseis foram realizadas por meio de um viscosímetro (Figura 20) de marca Brookfield, modelo LV – DVII, com adaptador para pequenas amostras, e banho com temperatura de 25 °C.

Todas as análises foram realizadas no laboratório de Combustíveis e Materiais (LaCom) da Universidade Federal da Paraíba.





**Figura 20.** Viscosímetro utilizado para as análises de viscosidade dinâmica dos biodieseis.

### 3.5.2.2. Viscosidade Cinemática

Os parâmetros de viscosidade cinemática dos biodieseis foram medidos por meio de um viscosímetro, determinando-se o tempo em que este levou para escoar por um capilar (capilar 150 N940) com o auxílio de um cronômetro. Os valores das viscosidades cinemáticas foram calculados por:

$$\nu = k \cdot t$$

Onde:

$\nu$  = Viscosidade Cinemática

$k$  = Constante do viscosímetro para temperatura de 40 °C.

$t$  = Tempo de Escoamento

Todas as análises foram realizados em um viscosímetro manual JULABO 18V/EQ-700 (Figura 21) no Laboratório de Combustíveis e Materiais (LaCom) da Universidade Federal da Paraíba.



**Figura 21.** Viscosímetro utilizado para as análises de viscosidade cinemática dos biodiseis.



## ***Resultados e Discussão***

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1. Caracterização do suporte (TG/ DTA)

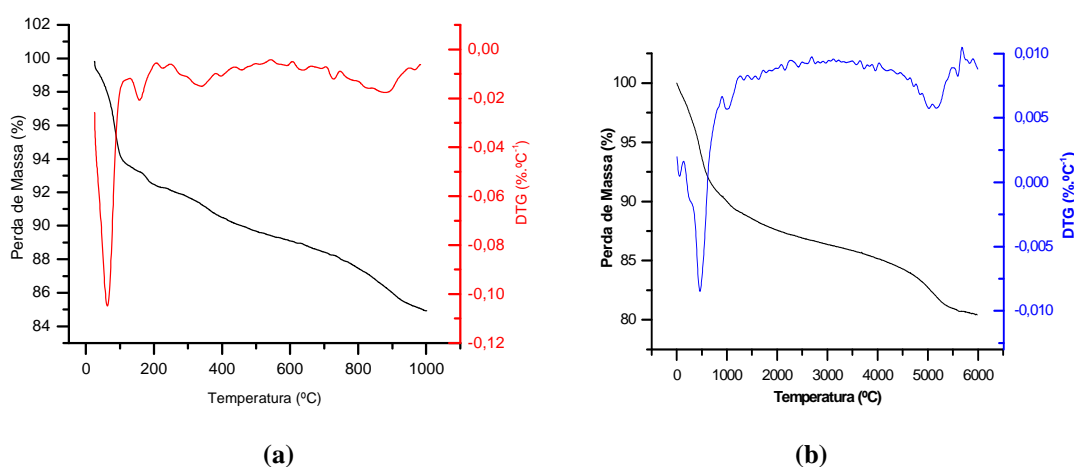
O comportamento térmico dos suportes foram avaliados a partir da perda de massa do material em função do aumento da temperatura. O estudo termogravimétrico teve como intuito avaliar a quantidade e a decomposição de matéria orgânica presentes nos sólidos, investigar a influência da lixiviação ácida na estabilidade térmica dos mesmos, e, além disto, determinar as etapas de desidratação.

As curvas, TG e DTG do sólido inorgânico puro (VmP) (Figura 22 (a)) indicam a ocorrência de cinco eventos de perda de massa. No primeiro evento a perda de massa de 6,2% é atribuída à eliminação de moléculas de água fisissorvidas através de ligações de hidrogênio na superfície, e no espaço interlamelar do sólido, e gases fisissorvidos. No segundo evento, a perda de massa de 1,2% é atribuída às pequenas quantidades de água que ainda permanecem fisissorvidas inclusas entre as lamelas. Esses dois eventos levam a picos endotérmicos na curva DTA (Figura 22 (c)). No terceiro evento, foi observado 2,1% de perda de massa. Essa perda de massa esta relacionada à presença de matéria orgânica residual. A perda de massa de 1,7 e 3,5% do quarto e quinto evento foram atribuídas a desidroxilação que altera a estrutura da rede inorgânica. No DTA, observa-se uma banda larga endotérmica de baixa intensidade, cobrindo esses três eventos. A ausência de um pico exotérmico indica que boa parte da matéria orgânica foi eliminada.

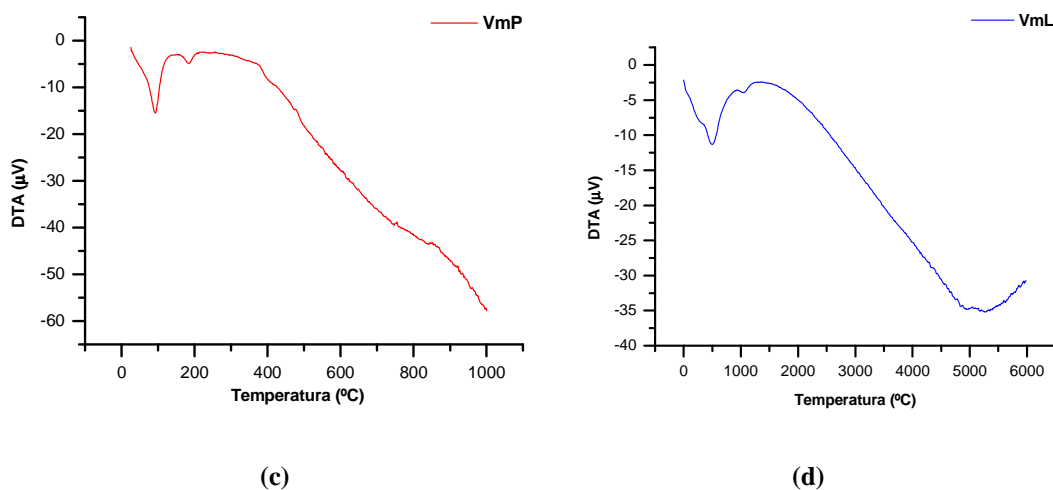
As curvas (Figura 22 (b)), referente ao sólido lixiviado (VmL) foram muito próximas das curvas do sólido não tratado. Observa-se que no primeiro evento houve um aumento de perda de massa 9,5%. Isto indica um aumento de moléculas de água fisissorvidas na superfície e no espaço interlamelar deste sólido. Este fato está associado ao processo de lixiviação que proporciona um aumento de área superficial e a formação de novos sítios ácidos de Brønsted (Wanderley, 2009). Ainda de acordo com Wanderley, (2009), no segundo evento, a perda de massa de 1,2% é atribuída à condensação dos grupos silanóis livres, fato ocorrido como consequência da liberação de moléculas de água anteriormente fisissorvidas e à formação de novos grupos siloxano (Si-O-Si) na estrutura final dos sólidos inorgânicos. Esses dois eventos levaram a formação de picos endotérmicos na curva DTA (Figura 22 (d)). O terceiro

evento a perda de massa de 5,2% é atribuída à eliminação de água fisissorvida de cátions interlamelares. Por outro lado, o quarto evento a perda de massa de 3,5 % é atribuída a desidroxilação, que também promoveu a formação de um pico endotérmico na curva DTA.

Como constatado pelas análises termogravimétricas, verifica-se que este tipo de sólido inorgânico apresenta alto grau de hidratação, independente do processo de lixiviação ácida. Estruturalmente a vermiculita por possuir estrutura lamelar (Figura 23) favorece a adsorção de vários tipos de substância. Todos os eventos foram atribuídos de acordo com *Avelino (2009)*; *Alves (2009)* e *Wanderley (2009)*.



**Figura 22.** (a) Curvas termogravimétricas da vermiculita pura e (b) vermiculita lixiviada.



**Figura 22.** (c) Curvas DTA da vermiculita pura e (d) vermiculita lixiviada.

Tabela 2. Dados das curvas termogravimétricas dos suportes catalíticos.

Amostra	Etapas	Perda de Massa ( $\Delta m\%$ )	Faixa de Temp. ( $^{\circ}\text{C}$ )	Temp. dos Picos DTA ( $^{\circ}\text{C}$ )
VmP	1	6,2	48 - 104	87 (endo)
	2	1,2	182 - 199	184 (endo)
	3	2,1	299 - 389	Banda larga:
	4	1,7	392 - 421	383 a 854
	5	3,5	797 - 949	(endo)
VmL	1	9,5	38 - 113	84 (endo)
	2	1,2	154 - 232	184 (endo)
	3	5,2	290 - 727	-
	4	3,5	822 - 908	858 (endo)

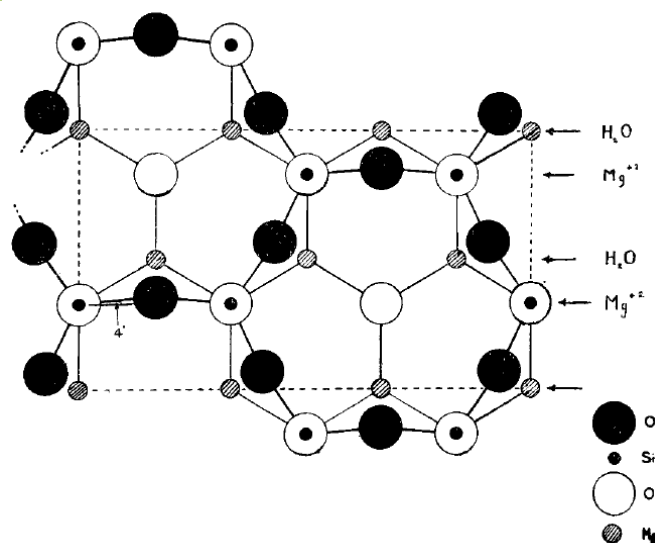


Figura 23. Estrutura cristalina do sólido vermiculita. [Ref. não identificada]

#### 4.2. Fluorescência de raios-X (FRX)

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 dos métodos de preparação. Dentre os métodos de preparação, frequentemente utilizados para a obtenção de catalisadores, estão os métodos de impregnação e sol gel. O método sol gel proporciona misturas homogêneas de cátions em escala atômica, pós cerâmicos com elevada área superficial, filmes e fibras géis que são de grande importância tecnológica. A principal vantagem do método sol gel sobre os processos ou métodos convencionais é a obtenção de sistemas homogêneos com alto grau de pureza que podem ser calcinados a temperaturas

relativamente baixas, permitindo a síntese de óxidos com propriedades bem definidas e controladas (Hérica *et. al.*, 2007).

Neste contexto, as resinas precursoras foram obtidas por intermédio do método dos precursores poliméricos, que nada mais é que o sol-gel modificado. Estas por sua vez foram impregnadas sobre as matrizes inorgânicas (suporte), e calcinadas. Para se determinar o teor de adsorção foi utilizada a técnica de fluorescência de raio-X. Os valores em porcentagem de SnO<sub>2</sub>, SnO<sub>2</sub>: Ni<sup>2+</sup>, e SnO<sub>2</sub>: Fe<sup>3+</sup>, em suas diferentes concentrações, estão ilustrados nas Tabelas 4, 5, 6, e 7.

**Tabela 3.** Dados das análises de FRX do SnO<sub>2</sub> e SnO<sub>2</sub>: Ni<sup>2+</sup> impregnado sobre vermiculita pura.

<b>Amostra</b>	<b>SnO<sub>2</sub> (%)</b>
<b>VmP</b>	0.0
<b>SnO<sub>2</sub>/VmP</b>	8.7
<b>SnO<sub>2</sub>: Ni<sup>2+</sup> (1%)/VmP</b>	19.2
<b>SnO<sub>2</sub>: Ni<sup>2+</sup> (5%)/VmP</b>	12.6
<b>SnO<sub>2</sub>: Ni<sup>2+</sup> (10%)/VmP</b>	12.8

**Tabela 4.** Dados das análises de FRX do SnO<sub>2</sub> e SnO<sub>2</sub>: Fe<sup>3+</sup> impregnado sobre vermiculita pura.

<b>Amostra</b>	<b>SnO<sub>2</sub> (%)</b>
<b>VmP</b>	0.0
<b>SnO<sub>2</sub>/VmP</b>	8.7
<b>SnO<sub>2</sub>: Fe<sup>3+</sup> (1%)/VmP</b>	18.4
<b>SnO<sub>2</sub>: Fe<sup>3+</sup> (5%)/VmP</b>	10.0
<b>SnO<sub>2</sub>: Fe<sup>3+</sup> (10%)/VmP</b>	7.8

**Tabela 5.** Dados das análises de FRX do SnO<sub>2</sub> e SnO<sub>2</sub>: Ni<sup>2+</sup> impregnado sobre vermiculita lixiviada.

<b>Amostra</b>	<b>SnO<sub>2</sub> (%)</b>
<b>VmL</b>	0.0
<b>SnO<sub>2</sub>/VmL</b>	8.4
<b>SnO<sub>2</sub>: Ni<sup>2+</sup> (1%)/VmL</b>	18.4
<b>SnO<sub>2</sub>: Ni<sup>2+</sup> (5%)/VmL</b>	11.5
<b>SnO<sub>2</sub>: Ni<sup>2+</sup> (10%)/VmL</b>	13.7

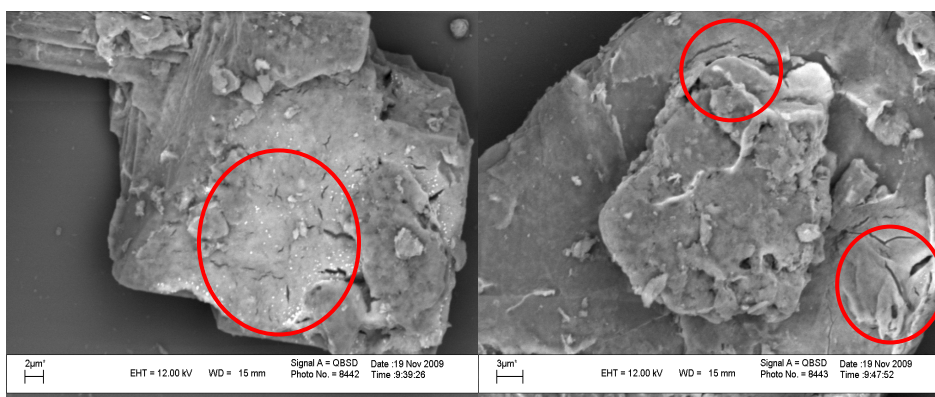
**Tabela 6.** Dados das análises de FRX do SnO<sub>2</sub> e SnO<sub>2</sub>: Fe<sup>3+</sup> impregnado sobre vermiculita lixiviada.

Amostra	SnO <sub>2</sub> (%)
VmL	0.0
SnO <sub>2</sub> /VmL	8.4
SnO <sub>2</sub> : Fe <sup>3+</sup> (1%)/VmL	18.4
SnO <sub>2</sub> : Fe <sup>3+</sup> (5%)/VmL	10.5
SnO <sub>2</sub> : Fe <sup>3+</sup> (10%)/VmL	8.1

De acordo com os resultados apresentados nas Tabelas 3, 4, 5, e 6 observa-se uma boa quantidade de SnO<sub>2</sub> depositado sobre a vermiculita, considerando, especialmente, que a deposição aconteceu em uma única etapa. A dopagem favoreceu a impregnação no caso do níquel. Não foi observada diferença significativa entre a vermiculita pura e lixiviada.

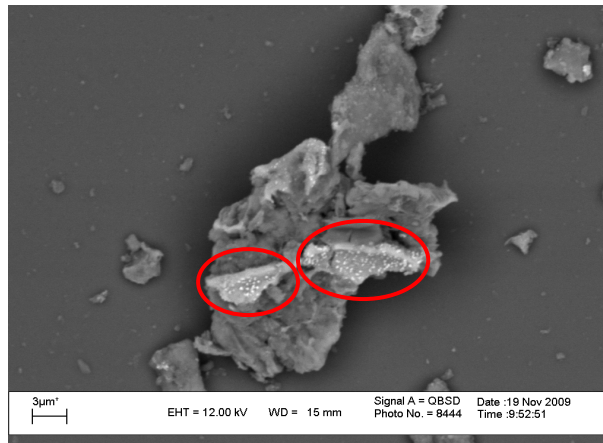
#### 4.3. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As fotomicrografias (Figuras 24 (a), (b), e (c)) obtidas através do MEV deram uma idéia de que as resinas precursoras foram depositadas sobre os suportes catalíticos de forma bastante homogênea, ocasionado pelo método de síntese utilizado. As fissuras ocorridas na superfície evidenciaram a formação de um filme que promoveu a aparição de uma camada superficial, após o processo de calcinação. Também foram observados pontos brancos em alguns pontos da amostra. Como a imagem foi feita com elétrons retroespalhados, é possível observar o contraste de número atômico em algumas regiões das amostras. Assim sendo, regiões mais espessas do filme levam à formação desses pontos, caracterizando a maior concentração de SnO<sub>2</sub> (metal mais pesado) sobre a argila (Al e Si, sendo metais mais leves).



(a)

(b)

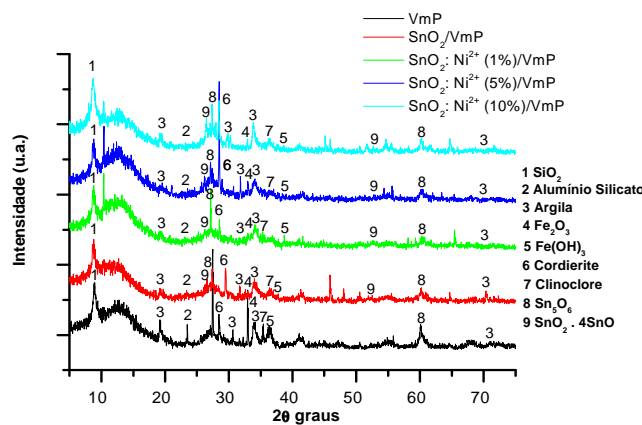


(c)

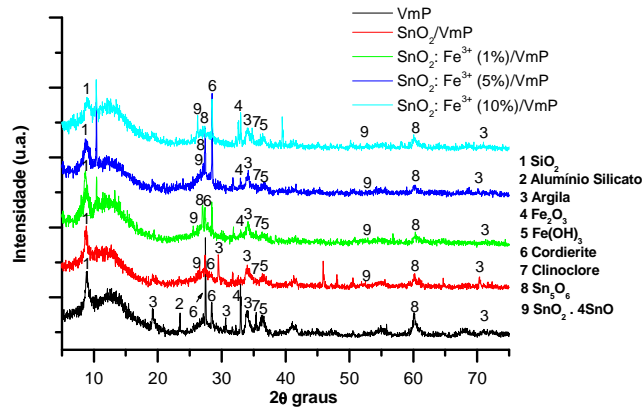
**Figura 24.** Imagens MEV dos suportes catalíticos impregnados com as resinas precursoras, (a)  $\text{SnO}_2$ :  $\text{Ni}^{2+}$ ; (b)  $\text{SnO}_2$ :  $\text{Fe}^{3+}$  e (c)  $\text{SnO}_2$ :  $\text{Ni}^{2+}$ .

#### 4.4. Difração de raios-X (DRX)

Na análise dos difratogramas de raios-X, (Figuras 25 a e b), percebe-se que os difratogramas apresentaram as fases típicas do óxido de estanho e as fases características de argilominerais. Os argilominerais têm estruturas complexas contendo diferentes contaminantes, que modificam sua morfologia e também os seus sítios ativos (regiões ativas para adsorção e desorção). Os picos de difração tiveram boa definição, indicaram a formação de fases cristalinas com baixa organização a longo alcance. Foi observada uma forte contaminação da vermiculita com sílica, materiais a base de ferro e outros aluminossilicatos. Em relação ao estanho, além da cassiterita, também foi observada a presença de óxido de estanho reduzido ( $\text{SnO}_4 \cdot 4\text{SnO}$ ).



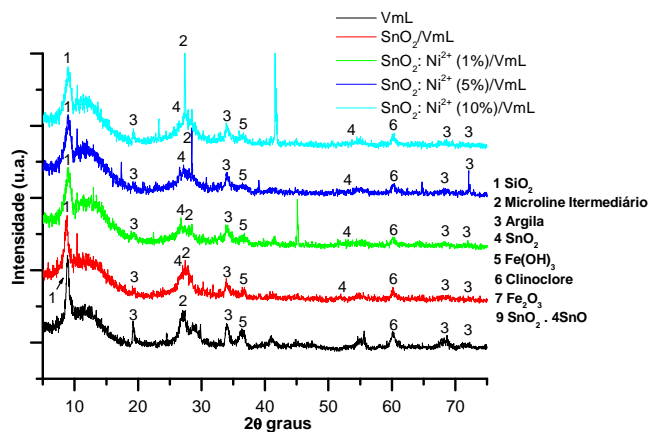
(a)



(b)

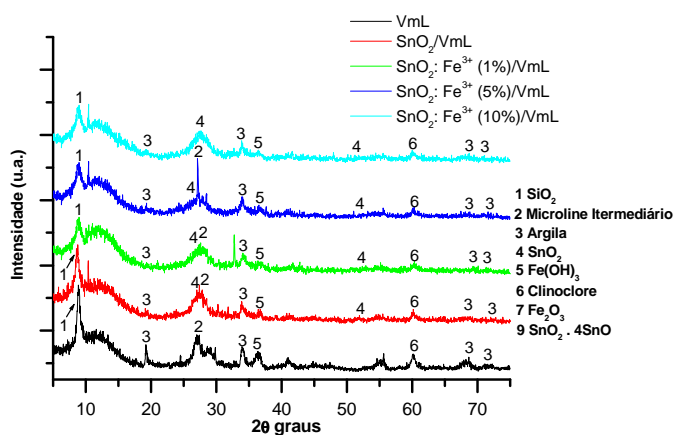
**Figura 25** (a) DRX do SnO<sub>2</sub> e SnO<sub>2</sub>: Ni<sup>2+</sup> impregnado sobre vermiculita pura. (b) DRX do SnO<sub>2</sub> e SnO<sub>2</sub>: Fe<sup>3+</sup> impregnado sobre vermiculita pura

Nos difratogramas de raio-X, (Figuras 26 a e b) também foram identificadas fases secundárias e as fases cristalinas características de argilominerais, porém com dificuldade foi identificada a formação da fase cassiterita, pois a vermiculita quando submetida ao processo de lixiviação ácida sofreu modificações tanto em sua superfície externa quanto na região interlamelar provocando significativas alterações na sua cristalinidade. À medida que se utilizou o ácido, no processo de lixiviação, o material foi perdendo sua cristalinidade, tornando-se mais amorfo. Portanto, esse comportamento pode ser atribuído à quantidade de metais lixiviados da estrutura inorgânica à esfoliação das suas lamelas, que pode ser acompanhada pela diminuição da intensidade dos picos do DRX.



(a)





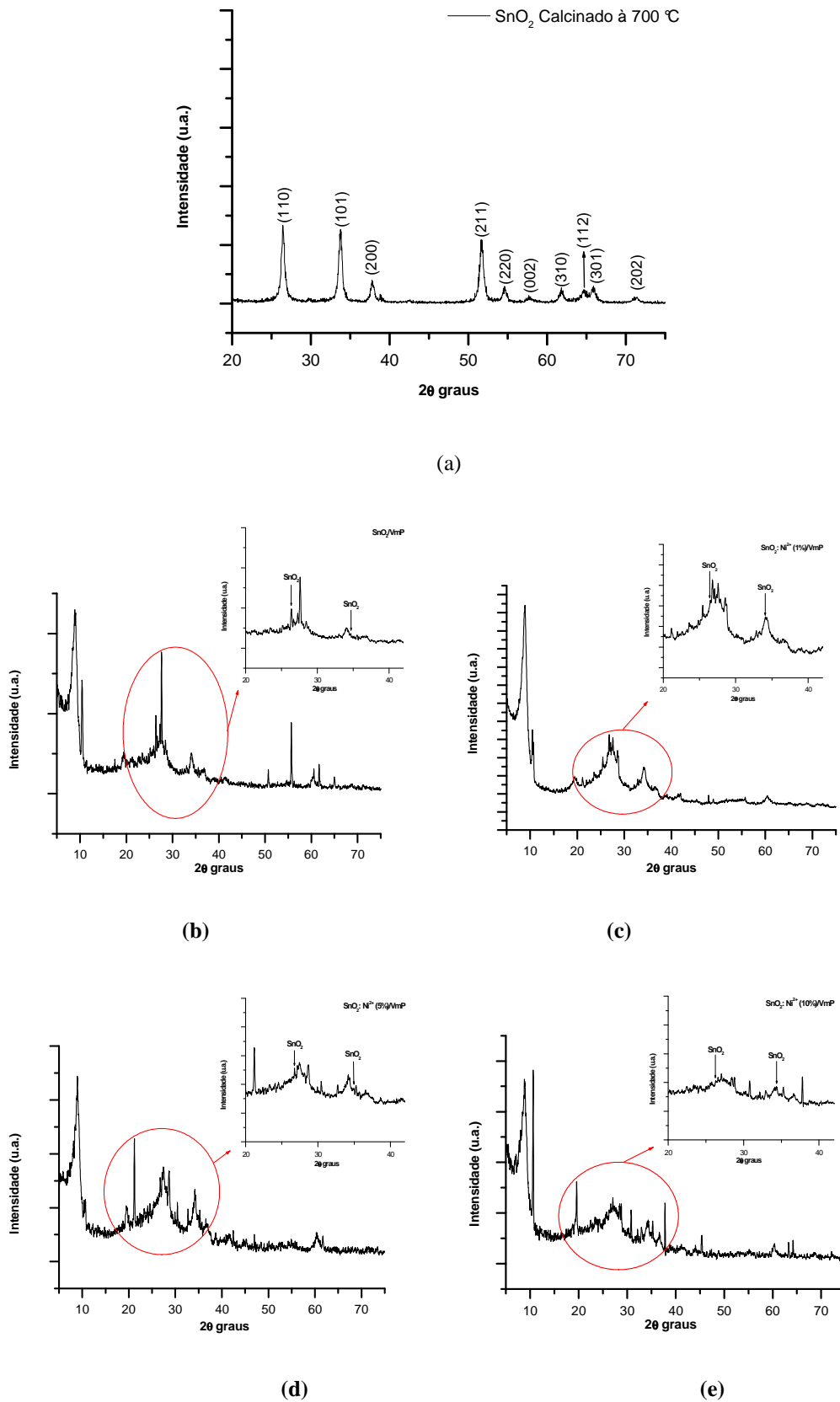
(b)

**Figura 26.** (a) DRX do  $\text{SnO}_2$  e  $\text{SnO}_2:\text{Ni}^{2+}$  impregnado sobre vermiculita lixiviada. (b) DRX do  $\text{SnO}_2$  e  $\text{SnO}_2:\text{Fe}^{3+}$  impregnado sobre vermiculita lixiviada.

Todos os picos de difração foram indexados segundo fichas cristalográficas JCPDS.

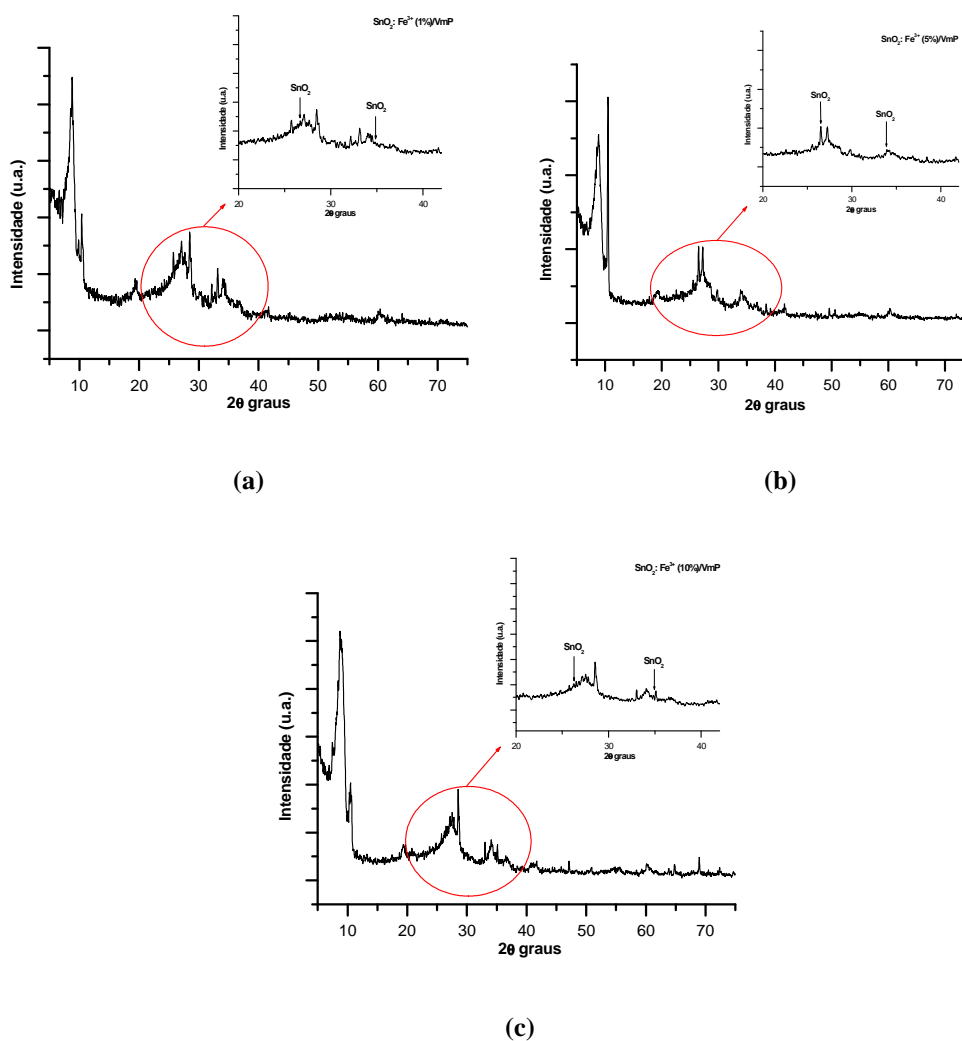
A dificuldade de detectar o estanho decorre do fato da formação de um dopante superficial (filme fino) na superfície do suporte, sendo difícil detectar pelo DRX convencional, pois fica dentro do erro do equipamento. Wanderley (2009) comenta que argilominerais submetidos a tratamentos ácidos prolongados ou sob certas condições de temperatura tornam-se amorfos e a técnica de DRX passa a ser menos importante.

Para melhorar essa avaliação, foi realizada análises de DRX em ângulo rasante. As Figuras 27 b-e, referem-se ao  $\text{SnO}_2:\text{Ni}^{2+}$  impregnado sobre a vermiculita pura. Os DRX rasante destas amostras indicaram a presença da fase cassiterita ( $\text{SnO}_2$ ), representado na Figura 27 (a).



**Figura 27.** (a) DRX do SnO<sub>2</sub> calcinado à 700 °C; (b) DRX rasante do SnO<sub>2</sub>; (c) DRX rasante do SnO<sub>2</sub>: Ni<sup>2+</sup> (1%); (d) DRX rasante do SnO<sub>2</sub>: Ni<sup>2+</sup> (5%); (e) DRX rasante do SnO<sub>2</sub>: Ni<sup>2+</sup> (10%).

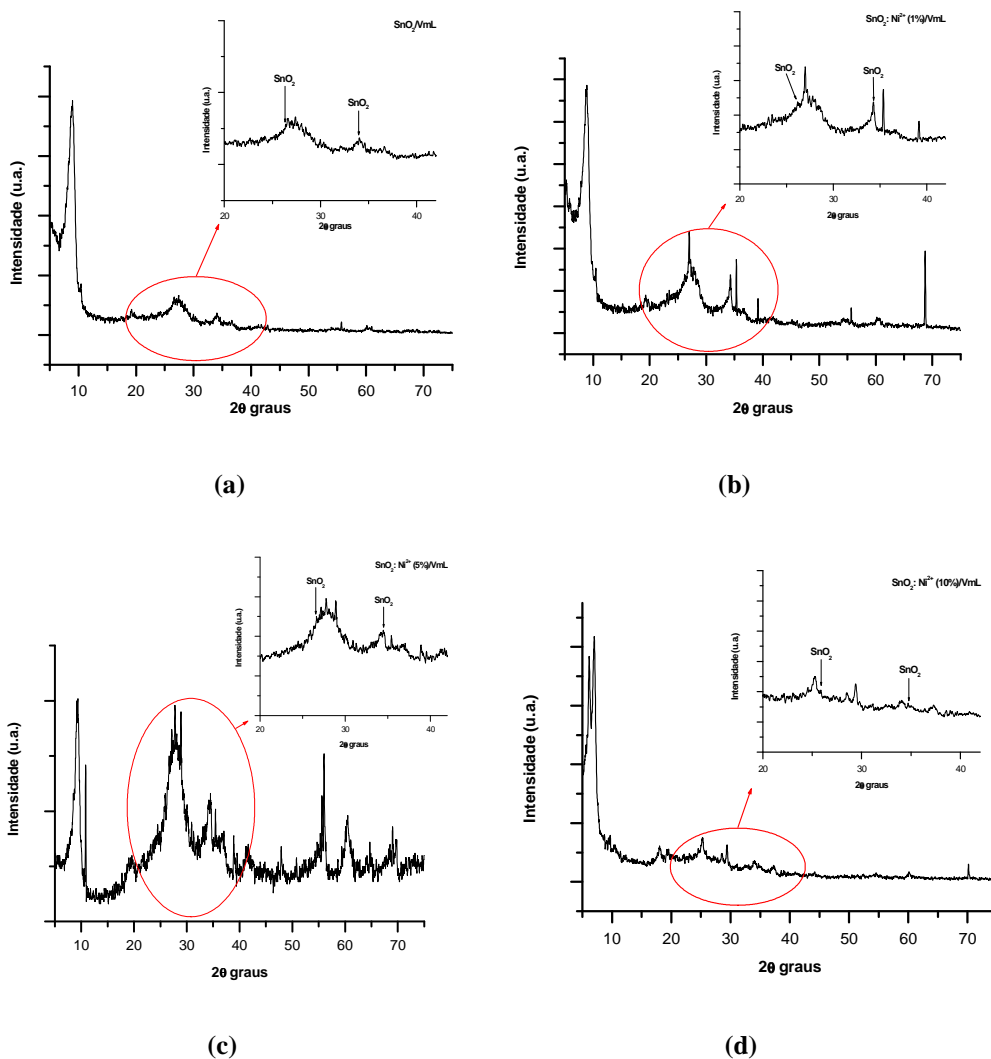
As análises dos DRX rasante para  $\text{SnO}_2: \text{Fe}^{3+}$  impregnado sobre a vermiculita pura, tanto detectou a presença da fase cassiterita ( $\text{SnO}_2$ ), como também indicou que certos metais constituintes do esqueleto da vermiculita podem ter sido despreendidos durante o processo de impregnação de acordo com o aumento da concentração do dopante, Figuras 28 (a), (b), e (c). As resinas precursoras por sua vez promoveram ação lixiviante, ocasionando destruição na rede cristalina da vermiculita, sendo esse efeito mais visível para as dopagens com ferro do que com níquel.



**Figura 28.** (a) DRX rasante do  $\text{SnO}_2: \text{Fe}^{3+}$  (1%); (b) DRX rasante do  $\text{SnO}_2: \text{Fe}^{3+}$  (5%); (c) DRX rasante do  $\text{SnO}_2: \text{Fe}^{3+}$  (10%).

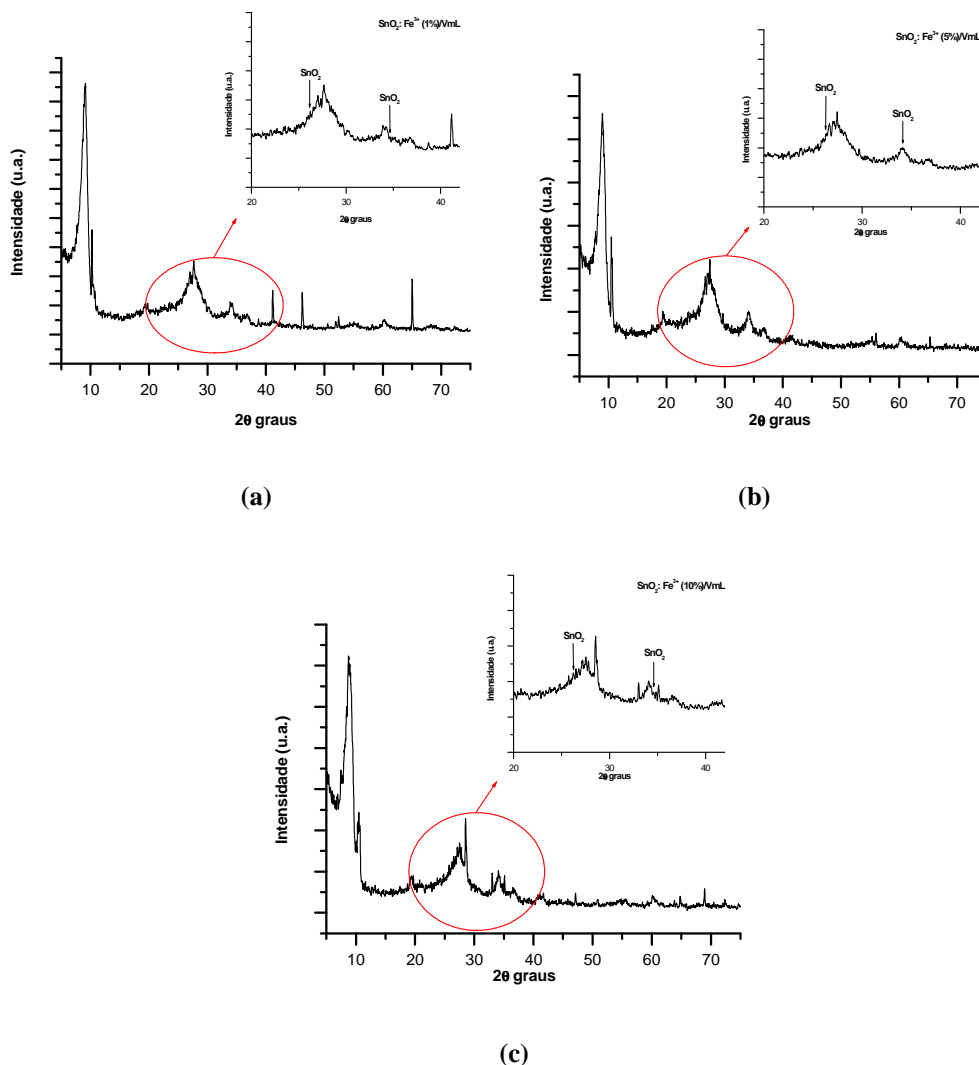
Após o processo de lixiviação a estrutura do argilomineral foi afetada, devido à ação agressiva do ácido inorgânico (Wanderley, 2009). Em comparação com o  $\text{SnO}_2: \text{Ni}^{2+}$  impregnado sobre a vermiculita pura, é possível perceber que as intensidades dos picos diminuíram consideravelmente, fato esse indicado pela redução da cristalinidade

do material, devido a uma menor organização (Figuras 29 a-d). A lixiviação provocou o colapso na estrutura do suporte, diminuindo o espaçamento de intercalação entre as lamelas (Alves, 2009). Desta forma, a técnica de raios-X rasante tornou-se imprescindível para detectar a fase cassiterita ( $\text{SnO}_2$ ).



**Figura 29.** (a) DRX rasante do  $\text{SnO}_2$ ; (b) DRX rasante do  $\text{SnO}_2: \text{Ni}^{2+}$  (1%); (c) DRX rasante do  $\text{SnO}_2: \text{Ni}^{2+}$  (5%); (d) DRX rasante do  $\text{SnO}_2: \text{Ni}^{2+}$  (10%).

O processo de impregnação somado à de lixiviação permitiu duas possibilidades de reações de modificação na estrutura do suporte catalítico os quais tanto quanto envolveram a superfície externa como a região interlamelar. A impregnação efetuada com as resinas precursoras contendo  $\text{Fe}^{3+}$  sobre a vermiculita lixiviada ocasionou diminuição acentuada dos picos, promovendo alterações significativas na cristalinidade do material, (Figuras 30 a-c). Logo, os picos de difração foram deslocados. A fase da cassiterita ( $\text{SnO}_2$ ) com dificuldade foi identificada, ilustradas nas ampliações.



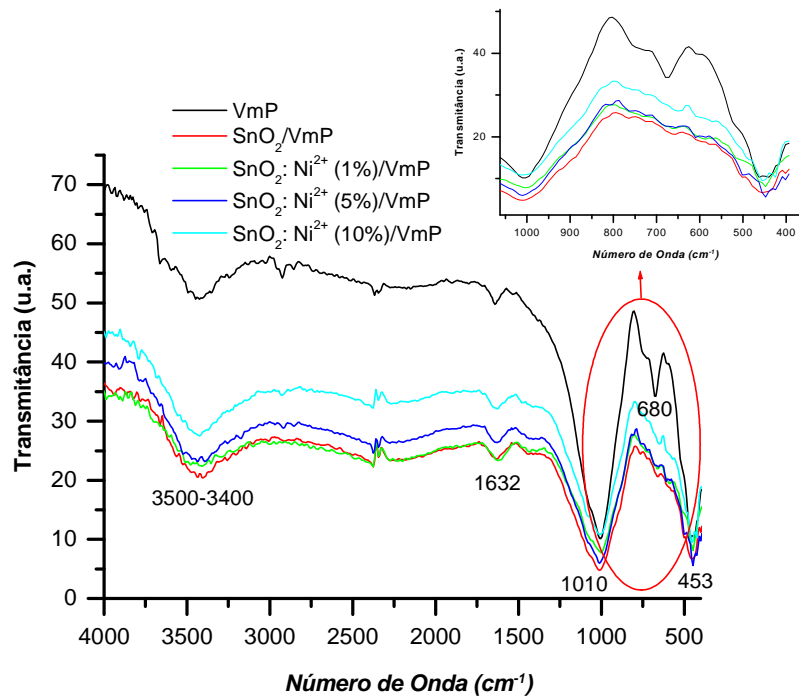
**Figura 30.** (a) DRX rasante do SnO<sub>2</sub>: Fe<sup>3+</sup> (1%); (b) DRX rasante do SnO<sub>2</sub>: Fe<sup>3+</sup> (5%); (c) DRX rasante do SnO<sub>2</sub>: Fe<sup>3+</sup> (10%).

#### 4.5. Espectroscopia vibracional na região do infravermelho (IV)

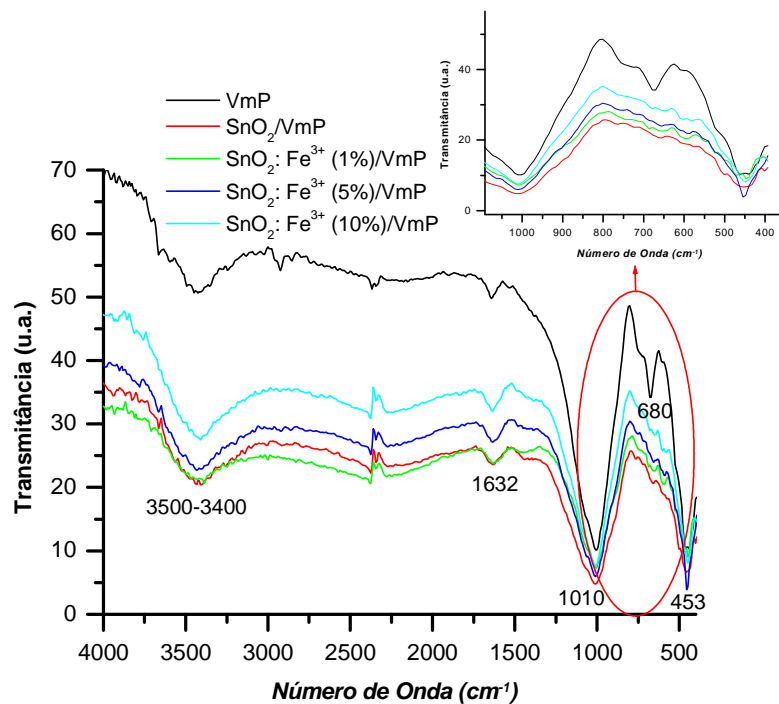
Observando os espectros de absorção na região de 4000 a 400 cm<sup>-1</sup> (Figuras 31 a-b e 32 a-b) relacionados aos suportes catalíticos (VmP/VmL), e demais catalisadores, percebe-se uma grande semelhança no conjunto de atribuições das bandas. As bandas largas entre 3500 – 3400 cm<sup>-1</sup> são atribuídas ao estiramento O–H presente na superfície do suporte, e a presença de moléculas de água ou OH<sup>-</sup> adsorvida por ligação de hidrogênio na região interlamelar. As bandas em 1632 cm<sup>-1</sup> são atribuídas à deformação angular e axial dos grupos O-H da água respectivamente. É comum a presença destes grupos na estrutura de argilominerais na forma de silanóis livres e hidratados. As

bandas intensas em torno de  $1010\text{ cm}^{-1}$  alusivas à vibração da ligação do Si-O, e ao estiramento assimétrico Si-O-Si (Nakamoto, 1986; Silverstein, 1990). O estiramento vibracional atribuído ao grupo Al-O, nos sítios tetraédricos aparecem em  $680\text{ cm}^{-1}$ . As bandas intensas em torno de  $453$  e  $447\text{ cm}^{-1}$  são relacionadas à vibração do grupo ( $\nu - \text{Si}_2\text{O}_5$ ) (Silverstein, 1990). A banda em  $1411\text{ cm}^{-1}$ , Figura 32 (a), é atribuída à formação de carbonato de níquel devido ao uso deste como dopante (Ray et. al., 2006). O tratamento ácido nos sólidos não conduziu ao surgimento de novas bandas de absorção, apenas ocasionou uma diminuição de intensidade.

A deposição das resinas precursoras sobre os suportes catalíticos promoveu o efeito de sobreposições de bandas na faixa entre  $800 - 500\text{ cm}^{-1}$ . De acordo com (Nyquist e Kagel, 1971) a vibração devido ao estiramento da ligação Sn-O é observado em aproximadamente em  $550\text{ cm}^{-1}$ , além de que as vibrações do grupo do estanato ( $\text{SnO}_3^{2-}$ ) são observadas na faixa entre  $400 - 300\text{ cm}^{-1}$  e em  $700 - 600\text{ cm}^{-1}$ . Na ampliação dos espectros são identificadas bandas referentes às faixas de absorção citadas na literatura, com excessão da região  $400 - 300\text{ cm}^{-1}$  devido à limitação do equipamento. Neste sentido, percebe-se que ocorreu um aumento do ruído na região entre  $800 - 500\text{ cm}^{-1}$ , incubrindo a banda  $\text{AlO}_4$  em  $680\text{ cm}^{-1}$ . Essa mudança também pode indicar uma ligação do  $\text{SnO}_2$  nessa região. O aumento da concentração dos dopantes influenciou provocando um alargamento das bandas. Esse fato pode estar juntamente associado a uma maior dificuldade de organização do sistema quando o  $\text{Ni}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$  foram adicionados na rede do  $\text{SnO}_2$ .

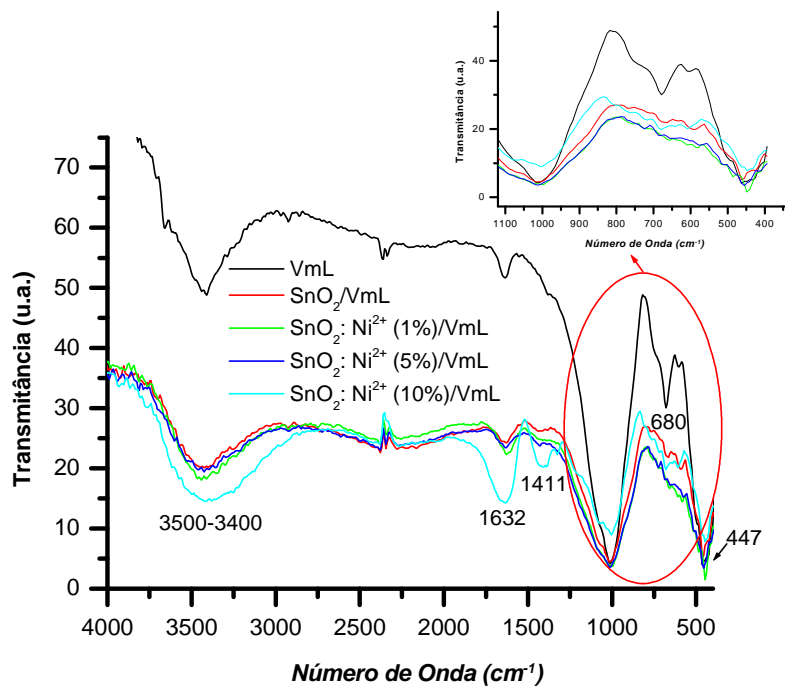


(a)

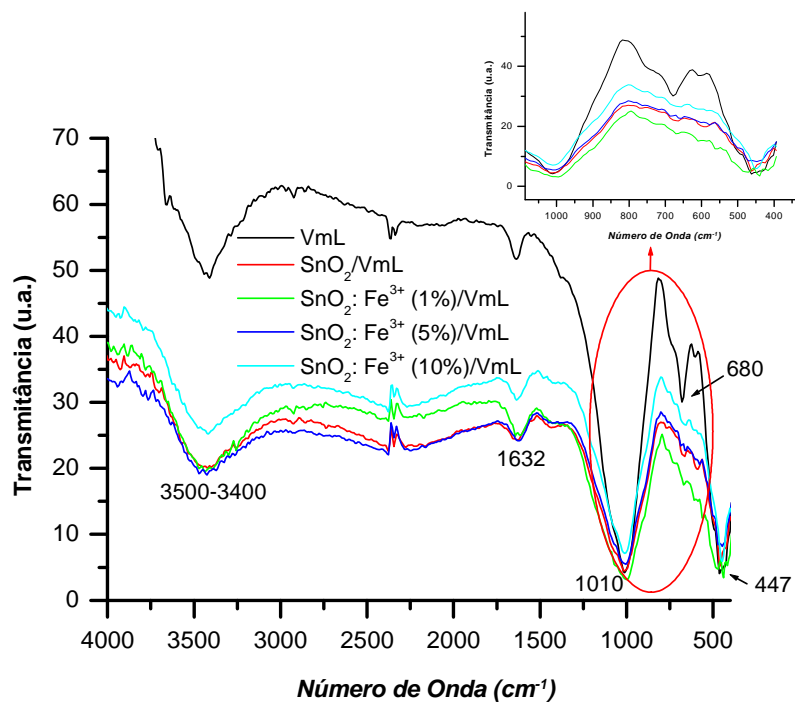


(b)

**Figura 31.** (a) IV do SnO<sub>2</sub> e SnO<sub>2</sub>: Ni<sup>2+</sup> impregnado sobre vermiculita pura; (b) IV do SnO<sub>2</sub> e SnO<sub>2</sub>: Fe<sup>3+</sup> impregnado sobre vermiculita pura.



(a)



(b)

Figura 32. (a) IV do  $\text{SnO}_2$  e  $\text{SnO}_2: \text{Ni}^{2+}$  impregnado sobre vermiculita lixiviada; (b) IV do  $\text{SnO}_2$  e  $\text{SnO}_2: \text{Fe}^{3+}$  impregnado sobre vermiculita lixiviada.



#### 4.6. Espectroscopia Raman Confocal

Analisando os espectros Raman, e as ampliações mostradas das regiões compreendidas entre 190 e 900  $\text{cm}^{-1}$ , observa-se variação de intensidade dos picos. Isso ocorreu porque a análise é superficial, de modo que os espectros podem ser obtidos em regiões com maior ou menor quantidade de catalisador ( $\text{SnO}_2$ ). O espectro da vermiculita pura (VmP), e lixiviada (VmL) (Figuras 33 e 35) apresentaram picos de vibração em torno de 50 – 200  $\text{cm}^{-1}$  referentes às vibrações das ligações distorcidas do octaedro  $\text{MO}_6$ , apresentando simetria  $S_6$ . Um pouco acima entre 200 – 300  $\text{cm}^{-1}$  encontram-se os picos referentes às vibrações angulares das ligações H-O-H, apresentando simetria  $C_2$ . E entre 300 – 1200  $\text{cm}^{-1}$  encontram-se picos referentes às vibrações de ligações do tetraedro distorcido  $\text{SiO}_4$ , apresentando simetria  $C_{3v}$ . Todos os picos de vibração analisados estão de acordo com os encontrados na literatura (Ray *et. al.*, 1996).

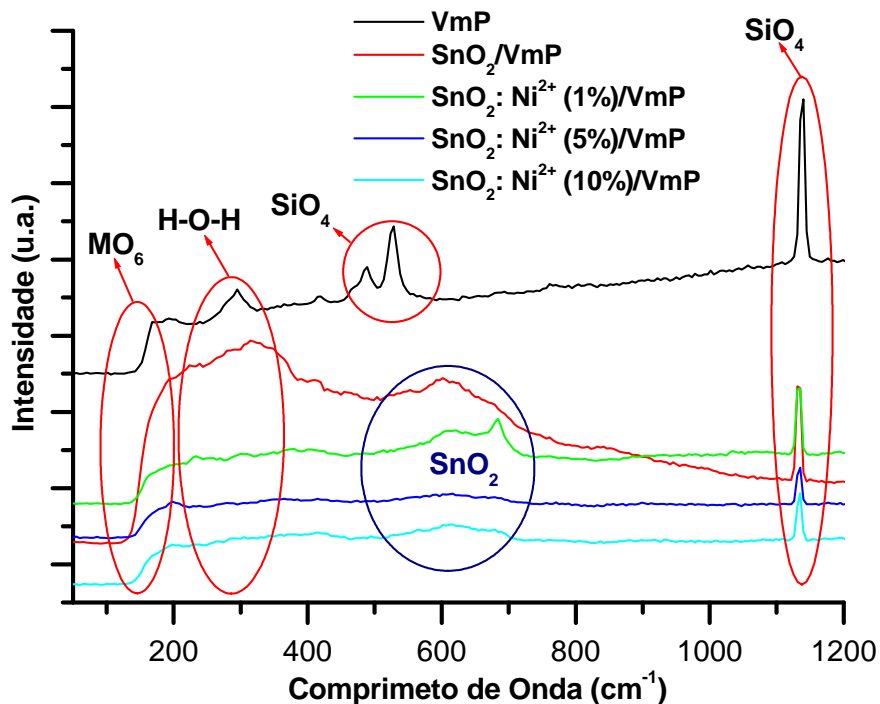
Abello *et. al.* (1998) identificaram por intermédio da técnica de espectroscopia Raman picos de vibração da ligação Sn-O característico do material  $\text{SnO}_2$  em torno de; 600 – 618  $\text{cm}^{-1}$ , referente ao modo de simetria ( $E_u$ ), picos de vibração em torno de 631 – 638  $\text{cm}^{-1}$ , referente ao modo de simetria ( $A_{1g}$ ), e picos de vibração em torno de 678 – 700  $\text{cm}^{-1}$  referente ao modo de simetria ( $A_{2u}$ ). Mathew *et. al.* (2006), fizeram diferentes atribuições aos picos do  $\text{SnO}_2$ . As bandas em torno de 600  $\text{cm}^{-1}$  são atribuídas ao modo inativo  $B_{1u}$ , enquanto o modo  $A_{2u}$  é ativo no espectro de infravermelho. Sendo assim, o pico de vibração mais característico do Sn-O no modo estiramento, ocorre em torno de 638  $\text{cm}^{-1}$  referente ao modo de simetria ( $A_{1g}$ ).

No presente caso, foi possível identificar os picos referentes aos da literatura acima citada nos espectros Raman dos catalisadores impregnados sobre a vermiculita pura em suas diferentes dopagens e concentrações. Estes estão presentes na região de 190 – 900  $\text{cm}^{-1}$  dos espectros Raman ilustrados nas Figuras 34 a-d. Para amostra de  $\text{SnO}_2$  sem dopante, foram observados picos de vibração em torno de 605  $\text{cm}^{-1}$  atribuído ao modo de simetria  $A_{1g}$ , e picos de vibração em torno de 670  $\text{cm}^{-1}$  atribuído ao modo de simetria  $A_{2u}$ . O espectro Raman para este sistema identificou certa desordem a curto alcance, devido à formação de um filme nanométrico.

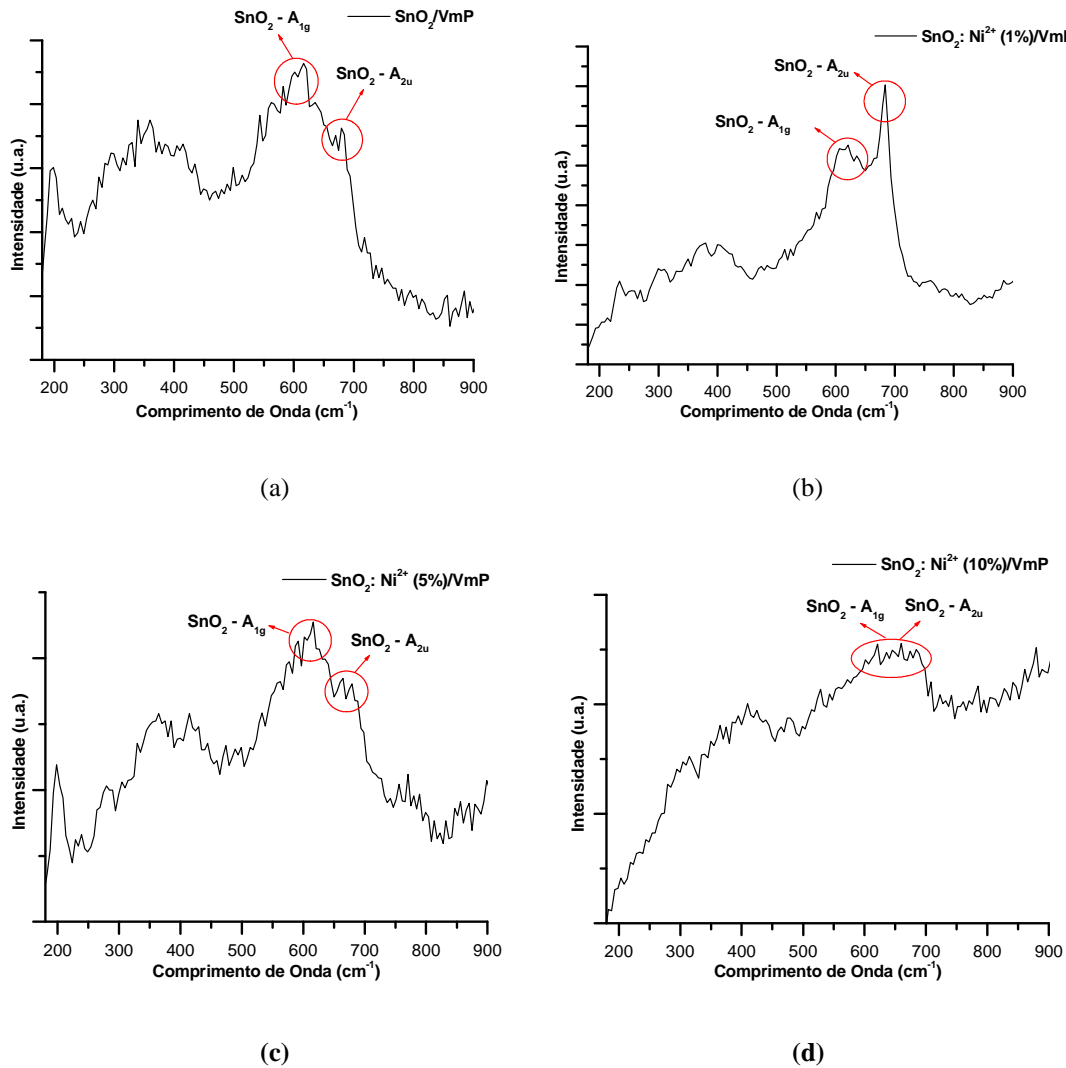
De acordo com Mathew *et. al.* (2006), ocorre um deslocamento da banda  $A_{1g}$  para regiões de baixa energia, quando o  $\text{SnO}_2$  se encontra em escala nanométrica, sendo, portanto, considerado um modo superficial. Isso ocorre, devido a átomos de oxigênio

não ligados a átomos de estanho, enfraquecendo a ligação. Essa atribuição foi confirmada por Pang *et. al.*(2006).

No espectro do SnO<sub>2</sub>: Ni<sup>2+</sup> (1%) foram observados picos de vibração em torno de 615 cm<sup>-1</sup> atribuída ao modo de simetria A<sub>1g</sub>, e picos de vibração em torno de 684 cm<sup>-1</sup> atribuída ao modo de simetria A<sub>2u</sub>. Neste caso, o espectro Raman mostrou que os picos aumentaram significativamente de intensidade, devido a certa organização a curta distância do sistema. Semelhantemente para o SnO<sub>2</sub>: Ni<sup>2+</sup> (5%) foram observados picos de vibração em 615 cm<sup>-1</sup> atribuído ao modo de simetria A<sub>1g</sub>, e picos de vibração em torno de 670 cm<sup>-1</sup> atribuído ao modo de simetria A<sub>2u</sub> também foram encontrados, estes sendo menos intensos. A baixa intensidade desses picos indica a presença de uma maior densidade de vacâncias de oxigênio. Para a amostra de SnO<sub>2</sub>: Ni<sup>2+</sup> (10%) picos de vibração abrangendo a região de 600 – 700 cm<sup>-1</sup> foram observados. Devido ao aumento da concentração do dopante estes se sobreposaram formando um único pico. Fato este que interferiu consideravelmente na identificação, dificultando a atribuição dos modos de simetria A<sub>1g</sub>, e A<sub>2u</sub>.



**Figura 33.** Espectros Raman do SnO<sub>2</sub> e SnO<sub>2</sub>: Ni<sup>2+</sup> impregnado sobre vermiculita pura.



**Figura 34.** (a) Ampliações dos espectros Raman do SnO<sub>2</sub>; (b) SnO<sub>2</sub>: Ni<sup>2+</sup> (1%); (c) SnO<sub>2</sub>: Ni<sup>2+</sup> (5%); (d) SnO<sub>2</sub>: Ni<sup>2+</sup> (10%) impregnado sobre vermiculita pura.

O espectro Raman (Figura 36 a) para SnO<sub>2</sub>: Fe<sup>3+</sup> (1% ) mostrou um único pico de vibração em torno de 675 cm<sup>-1</sup> atribuído ao modo de simetria A<sub>2u</sub>. Pode-se observar que este pico apresenta boa definição, indicando que o Fe<sup>3+</sup> quando inserido na rede do SnO<sub>2</sub> promove certa organização a curto alcance do sistema (*Mathew et. al., 2006*). Analisando o espectro (Figura 36 b) do SnO<sub>2</sub>: Fe<sup>3+</sup> (5%), observa-se que ocorreu uma melhora bastante significativa em seus picos de vibração juntamente com um pequeno deslocamento. Os íons Fe<sup>3+</sup> quando incorporados na rede do Sn<sup>4+</sup> ligam-se superficialmente aos átomos de oxigênio vizinhos gerando uma força de ligação que promove o aparecimento de modos vibracionais em frequências mais altas (*Mathew et. al., 2006*). O pico de vibração em 611 cm<sup>-1</sup> é atribuído ao modo simétrico A<sub>1g</sub> superficial, e o pico de vibração em 688 cm<sup>-1</sup> refere-se ao modo simétrico A<sub>2u</sub>. Os picos

de vibração Raman da Figura 36 (c) referente ao  $\text{SnO}_2: \text{Fe}^{3+}$  (10%) apresentaram características idênticas aos da amostra anterior. Porém diferem apenas no fato de que ocorreu certa diminuição de intensidade, que pode ser devido ao íon  $\text{Fe}^{3+}$  levar a um rearranjo na estrutura do  $\text{SnO}_2$  (Mathew *et. al.*, 2006). O pico de vibração em  $616 \text{ cm}^{-1}$  é referente ao modo simétrico  $A_{1g}$ , e o pico de vibração deslocado em  $688 \text{ cm}^{-1}$  é referente ao modo simétrico  $A_{2u}$ .

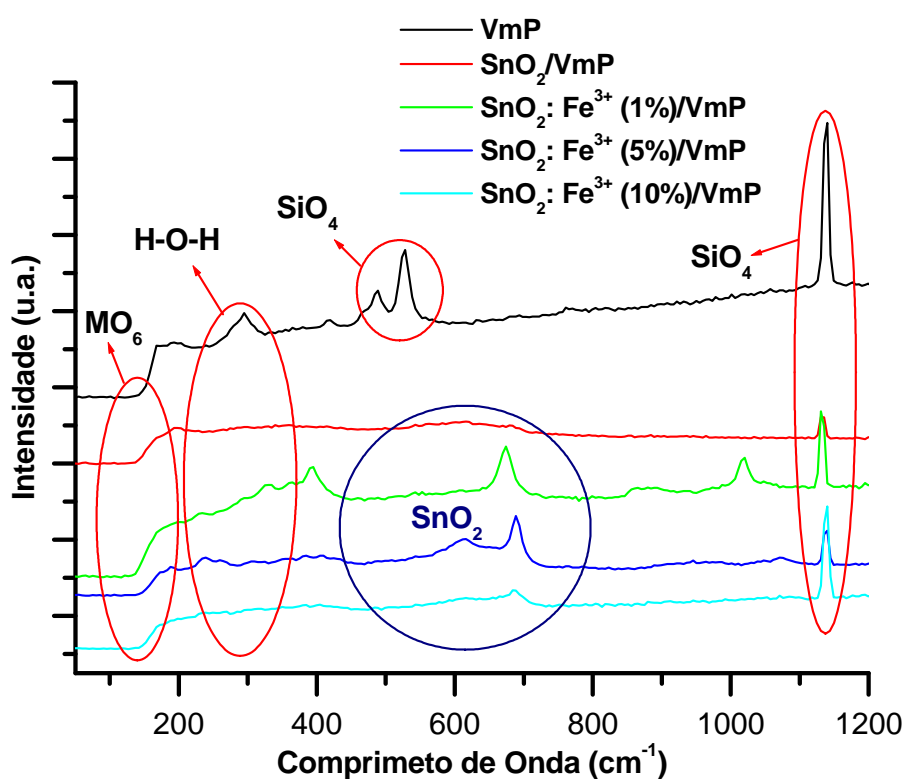
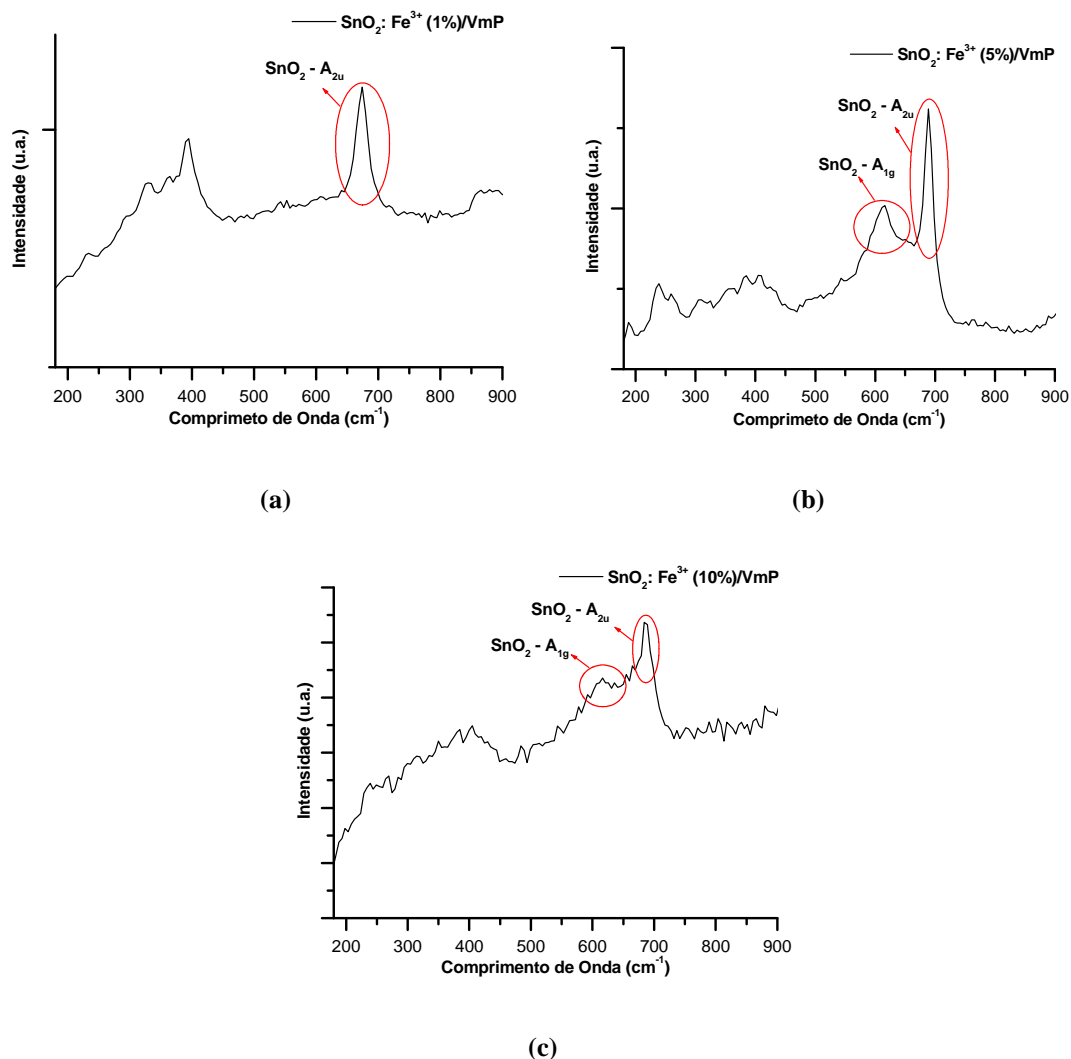
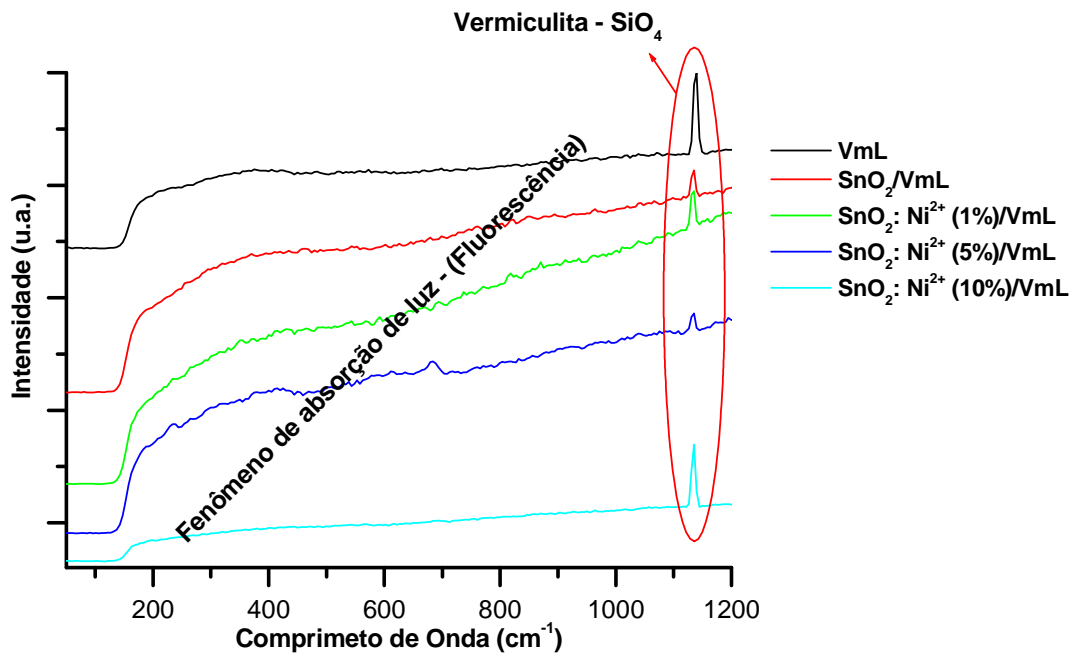


Figura 35. Espectros Raman do  $\text{SnO}_2$  e  $\text{SnO}_2: \text{Fe}^{3+}$  impregnado sobre vermiculita pura.

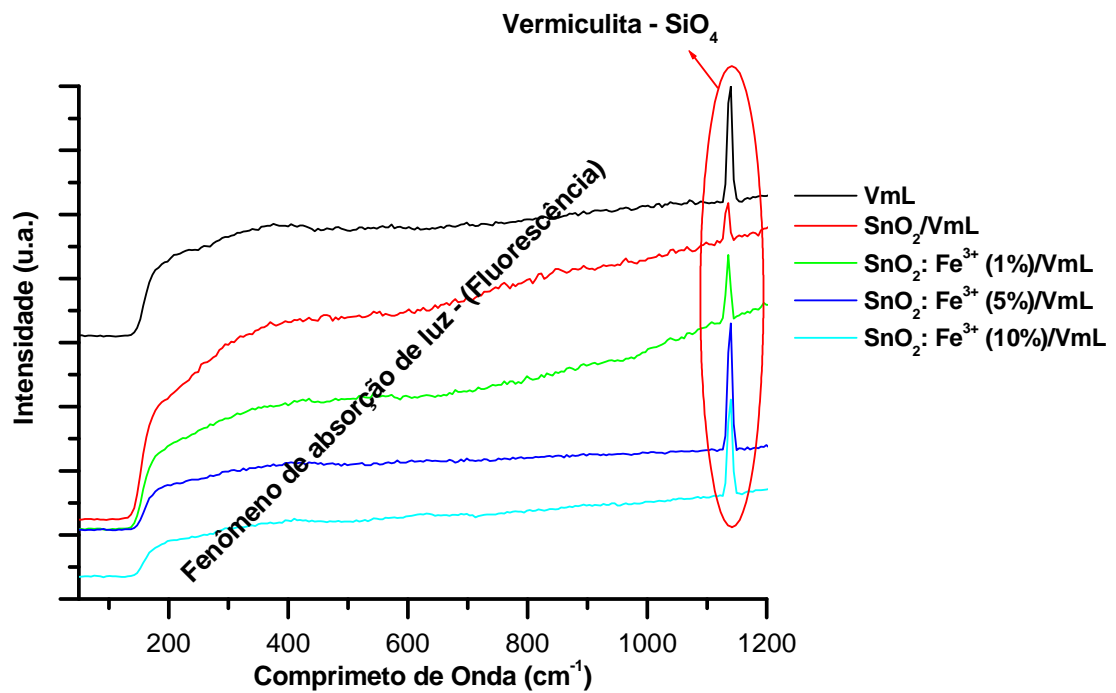


**Figura 36.** (a) Ampliações dos espectros Raman do  $\text{SnO}_2: \text{Fe}^{3+}$  (1%); (b)  $\text{SnO}_2: \text{Fe}^{3+}$  (5%); (c)  $\text{SnO}_2: \text{Fe}^{3+}$  (10%) impregnado sobre vermiculita pura.

Já para os espectros Raman dos catalisadores impregnados sobre a vermiculita lixiviada em suas diferentes dopagens e concentrações pôde-se perceber que o fenômeno de fluorescência se tornou bastante acentuado mascarando os picos de vibração do  $\text{SnO}_2$  (Figuras 37 a e b). Mesmo com a ampliação individual dos espectros não foi possível observar bandas de vibração.



(a)



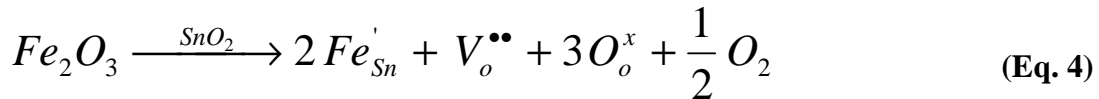
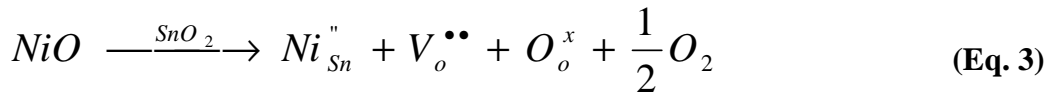
(b)

**Figura 37.** (a) Espectros Raman do SnO<sub>2</sub> e SnO<sub>2</sub>: Ni<sup>2+</sup>; (b) Espectros Raman do SnO<sub>2</sub> e SnO<sub>2</sub>: Fe<sup>3+</sup> impregnado sobre vermiculita lixiviada.

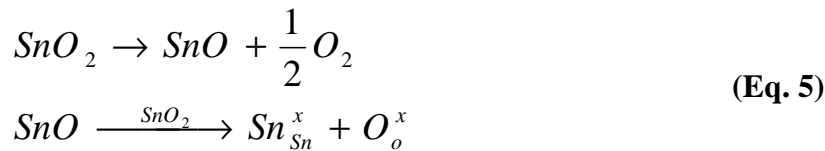
É importante observar que os diferentes dopantes levaram a diferentes propriedades estruturais. A análise dos defeitos gerados foi realizada utilizando uma notação conhecida na química dos materiais como notação de Kroger-Vink (*Kroger e Vink, 1956*).

Quando se substitui, neste caso, íons divalentes  $Ni^{2+}$  (Eq. 1) e íons trivalentes  $Fe^{3+}$  (Eq. 2) no lugar de íons tetravalentes  $Sn^{4+}$  na estrutura do  $SnO_2$  é necessário compensar cargas. Essa compensação ocorre através da formação de vacâncias de oxigênio no  $SnO_2$ . Tais vacâncias podem ocorrer da seguinte forma:  $(V_o^x)$  que é neutra,  $(V_o^\bullet)$  que tem uma carga positiva, e  $(V_o^{\bullet\bullet})$  que tem duas cargas positivas.

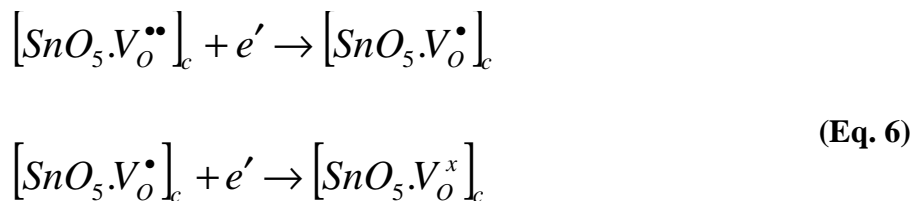
Então, quando o  $Ni^{2+}$  e o  $Fe^{3+}$  substitui  $Sn^{4+}$  na matriz  $SnO_2$  tem-se:



Pode também ocorrer à redução do  $Sn^{4+}$  a  $Sn^{2+}$  como descrito na (Eq. 5);



Esse processo de formação de vacâncias de oxigênio leva a uma mudança na coordenação do estanho, de 6 para 5. Esses complexos podem atuar como ácidos e bases de Lewis, devido à variação na carga da vacância de oxigênio, como já observado na literatura (*Longo et. al., 2008*). Essa variação ocorre da seguinte forma:



## 4.7. Síntese do biodiesel

### 4.7.1. Estudo Reológico

#### 4.7.1.1. Viscosidade Dinâmica

Foram realizados testes catalíticos para síntese do biodiesel, com tratamento do catalisador em álcool a quente e a frio. Os resultados para a formação do alcóxido em temperatura elevada (60 °C) (Tabelas 7 e 8). De acordo com os resultados obtidos, observa-se que a formação do alcóxido na superfície do catalisador não foi efetivada, significando que para o processo de transesterificação do óleo de soja, estes não apresentaram atividade catalítica.

**Tabela 7.** Dados da redução de viscosidade dos biodieseis catalisados pelos sistemas SnO<sub>2</sub> e SnO<sub>2</sub>: Ni<sup>2+</sup> (10%) impregnado sobre vermiculita pura.

CATALISADOR	VISCOSIDADE [(Pa.s)]	Redução na viscosidade (%)
ÓLEO DE SOJA	52,6	-
VmP	52,6	0,0
SnO <sub>2</sub> /VmP	50,4	3,4
SnO <sub>2</sub> : Ni <sup>2+</sup> (10%)/VmP	51,0	3,0

**Tabela 8.** Dados da redução de viscosidade dos biodieseis catalisados pelos sistemas SnO<sub>2</sub> e SnO<sub>2</sub>: Ni<sup>2+</sup> (10%) impregnado sobre vermiculita lixiviada.

CATALISADOR	VISCOSIDADE [(Pa.s)]	Redução na viscosidade (%)
ÓLEO DE SOJA	52,6	-
VmL	52,6	0,0
SnO <sub>2</sub> /VmL	50,8	3,4
SnO <sub>2</sub> : Ni <sup>2+</sup> (10%)/VmL	51,0	3,0



#### 4.7.1.2. Viscosidade Cinemática

As Tabelas 9 e 10 reportam os dados obtidos pela transesterificação dos biodieseis, no qual utilizou o método de preparação da espécie catalítica (alcóxido) a frio.

**Tabela 9.** Dados da redução de viscosidade dos biodieseis catalisados pelos sistemas SnO<sub>2</sub>: Ni<sup>2+</sup> e SnO<sub>2</sub>: Fe<sup>3+</sup> impregnados sobre vermiculita pura.

CATALISADOR	VISCOSIDADE [(m <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> )]	Redução de viscosidade (%)
ÓLEO DE SOJA	32,7	-
VmP	32,7	0,0
SnO <sub>2</sub> /VmP	19,6	40,0
SnO <sub>2</sub> : Ni <sup>2+</sup> (1%)/VmP	29,3	10,4
SnO <sub>2</sub> : Ni <sup>2+</sup> (5%)/VmP	29,7	9,2
SnO <sub>2</sub> : Ni <sup>2+</sup> (10%)/VmP	21,5	34,2
SnO <sub>2</sub> : Fe <sup>3+</sup> (1%)/VmP	29,6	9,5
SnO <sub>2</sub> : Fe <sup>3+</sup> (5%)/VmP	30,0	8,3
SnO <sub>2</sub> : Fe <sup>3+</sup> (10%)/VmP	30,4	7,0

A baixa temperatura garantiu a adsorção das moléculas de etanol (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH) nos sítios básicos livres do SnO<sub>2</sub>. Os melhores resultados obtidos foram para os sistemas (SnO<sub>2</sub>/VmP), e (SnO<sub>2</sub>: Ni<sup>2+</sup> (10%)/VmP). No primeiro caso, de acordo com alguns autores o óxido inorgânico (SnO<sub>2</sub>) por naturalmente possuir defeitos estruturais superficiais, ou seja, conter átomos de Sn<sup>4+</sup>, e átomos de O<sup>2-</sup> presentes em sua superfície facilitou a formação do grupo alcóxido (espécie ativa) que para o processo de transesterificação é de fundamental importância. Além disso, pode ocorrer a formação de defeitos intrínsecos, com a redução do estanho a Sn<sup>4+</sup>, como apresentado na (Eq. 5). Portanto, a baixa viscosidade do biodiesel de soja obtida já era esperada. Com relação ao segundo caso o bom resultado obtido foi devido ao Ni<sup>2+</sup> quando inserido na rede do SnO<sub>2</sub> propiciou o surgimento de novos níveis energéticos, acentuando os seus defeitos superficiais. Pois como a catalise sempre acontece na superfície do material, facilitou a formação do grupo alcóxido (espécie ativa). Cabe ressaltar que a organização da estrutura, promovida pelo Fe<sup>3+</sup> tornou o sistema menos ativo.

**Tabela 10.** Dados da redução de viscosidade dos biodieseis catalisados pelos sistemas SnO<sub>2</sub>: Ni<sup>2+</sup> e SnO<sub>2</sub>: Fe<sup>3+</sup> impregnados sobre a vermiculita lixiviada.

CATALISADOR	VISCOSIDADE [(m <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> )]	Redução de viscosidade (%)
ÓLEO DE SOJA	32,7	-
VmL	32,7	0,0
SnO <sub>2</sub> /VmL	22,8	30,3
SnO <sub>2</sub> : Ni <sup>2+</sup> (1%)/VmL	29,6	9,5
SnO <sub>2</sub> : Ni <sup>2+</sup> (5%)/VmL	30,4	7,0
SnO <sub>2</sub> : Ni <sup>2+</sup> (10%)/VmL	23,0	29,7
SnO <sub>2</sub> : Fe <sup>3+</sup> (1%)/VmL	29,2	10,7
SnO <sub>2</sub> : Fe <sup>3+</sup> (5%)/VmL	26,0	20,4
SnO <sub>2</sub> : Fe <sup>3+</sup> (10%)/VmL	23,9	26,9

De acordo com os valores das viscosidades mostradas na Tabela 10, observa-se que os sistemas (SnO<sub>2</sub>/VmL), (SnO<sub>2</sub>: Ni<sup>2+</sup> (10%)/VmL), e (SnO<sub>2</sub>: Fe<sup>3+</sup> (10%)/VmL) foram os mais promissores para o processo de transesterificação do óleo de soja. Observa-se que, ao contrário da vermiculita pura, para a vermiculita tratada a dopagem com ferro se torna mais efetiva na obtenção de um catalisador ativo.

Um ponto fundamental foi à preparação do alcóxido a quente ou a frio. Comparando esses resultados aos mecanismos de reação apresentados na introdução, observa-se que a interação do álcool com a superfície do catalisador é fundamental no processo catalítico. Essa interação ocorre na catálise alcalina, sendo que na catálise ácida, é o triacilglicerídeo que interage com a superfície do catalisador. Além disso, acredita-se que não ocorra a dissociação do álcool durante o processo de adsorção na superfície, como observado para o MgO (*Serio et. al., 2008*), uma vez que os melhores resultados foram obtidos a frio, que favorece reações exotérmicas, como por exemplo, a adsorção.

Deve ser ressaltado que, ao contrário do que ocorre na rota homogênea de catálise, não foi necessário neutralizar o biodiesel sintetizado, o que evita, também, a etapa de lavagem. Deste modo, evita-se o uso de água em abundância, o que gera um problema ambiental, além de a água promover a degradação do biodiesel por oxidação química ou mesmo por micro-organismos (fungos e bactérias).

## ***Conclusão***

## 5. CONCLUSÕES

- As análises termogravimétricas indicaram boa estabilidade dos sólidos inorgânicos a elevadas temperaturas, indicando que o processo de lixiviação não teve tanta influência sobre os mesmos;
- De acordo com a fluorescência de raios-X (FRX) notou-se que o teor de adsorção das resinas precursoras sobre os suportes catalíticos foi bastante satisfatório levando em consideração que aconteceu em uma única etapa;
- As fotomicrografias MEV deram indício de que as resinas precursoras foram depositadas sobre o suporte catalítico, evidenciado pelas fissuras superficiais;
- Dados obtidos a partir dos difratogramas de raios-X (DRX) e Raman Confocal identificaram mudanças significativas na cristalinidade dos sólidos devido à provável dissolução de alguns íons durante o processo de lixiviação, e devido ao processo de impregnação das resinas precursoras dopadas com  $\text{Ni}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$  em suas diferentes concentrações. Correlacionando estas duas técnicas foi possível estabelecer que o tipo e o teor do dopante foi de fundamental importância, influenciando tanto nas características morfológicas quanto nas propriedades catalíticas do  $\text{SnO}_2$ .
- A técnica de DRX rasante corroborou com os dados obtidos pela técnica de FRX. Comprovou que o filme precursor realmente estava formado tanto na superfície do suporte quanto inserido entre suas lamelas, pois picos vibracionais, e modos de simetria referente ao  $\text{SnO}_2$  foram atribuídos, enquanto picos referentes à fase vermiculita tiveram mudanças significativas;
- Comparando os valores da viscosidade do óleo de soja e biodiéseis obtidos pôde-se avaliar a eficiência catalítica dos diferentes catalisadores. Os melhores catalisadores foram o  $(\text{SnO}_2/\text{VmP})$ ;  $(\text{SnO}_2: \text{Ni}^{2+} (10\%)/\text{VmP})$ ;  $(\text{SnO}_2: \text{Fe}^{3+} (10\%)/\text{VmP})$ ;  $(\text{SnO}_2/\text{VmL})$ ;  $(\text{SnO}_2: \text{Ni}^{2+} (10\%)/\text{VmL})$  e  $(\text{SnO}_2: \text{Fe}^{3+} (10\%)/\text{VmL})$ , frente ao processo de transesterificação do óleo de soja. A formação da espécie ativa (alcóxido) à baixa temperatura foi de fundamental importância para acontecer o fenômeno da catalise. Isto indicou que a reação de transesterificação ocorreu entre as moléculas de álcool adsorvidas nos sítios básicos livres na superfície destes catalisadores e as moléculas de triacilglicerídeos.

***Sugestão***

## 6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Com o intuito de se obter melhoria diante de todos os resultados obtidos neste trabalho, e promover melhor compreensão dos sistemas estudados, sugere-se que novas caracterizações sejam feitas juntamente com alguns estudos complementares.

- Avaliar através da técnica de BET o conjunto catalisador/suporte, determinando a variação de área superficial;
- Avaliar possíveis mudanças ocorridas nos catalisadores após síntese do biodiesel;
- Desenvolver uma rota de obtenção do biodiesel que leve a um produto de melhor qualidade;
- Realizar o estudo cromatográfico do óleo de soja e do seu biodiesel determinando sua composição para calcular o rendimento da reação de transesterificação;
- Realizar o estudo cinético dos biodieseis derivados do óleo de soja e catalisadores.

***Referências  
Bibliográficas***

## 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. **ADAMSON, A. W.**; Physical Chemistry of Surfaces, 5<sup>a</sup> Edição, Wiley Interscience Publication, New York, (1997).
2. **ANTÔNIO, C. VIEIRA; COELHO PÉRSIO, S. S. C.**; Química Nova, 30, 1 (2007) 146-152.
3. **ALONSO, D. M.; MARISCAL, R.; MORENO-TOST, R.; POVES, M. D. Z.; GRANADOS, M. L.**; Catalysis Communications, 8 (2007) 2080 – 2086.
4. **ALVES, A. P. M.**; Vermiculitas tratadas quimicamente na obtenção de sólidos microporosos como precursores para híbridos inorgânico-orgânicos com aplicações adsorptivas; João Pessoa; Programa de Pós-graduação em Química; UFPB; 2009; Tese de Doutorado em Química.
5. **ANJOS, M. A.; TAVARES, E. T.; MENDES, A. S.**; Relatório sobre a inclusão da nanotecnologia no fundo setorial de petróleo e gás (CT-PETRO), Brasília (2004).
6. **ANTOLIN, G.; TINAUT, F. V.; BRICENO, Y.; CASTANO, V.; PÉREZ, C.; RAMIREZ, A. I.**; Bioresource Technology, 82 (2) (2002) 111.
7. **AVELINO, M. C.**; Vermiculita organofuncionalizada com moléculas surfactantes como adsorventes para herbicidas em solução aquosa; João Pessoa; Programa de Pós-graduação em Química; UFPB; 2009; Dissertação de Mestrado em Química.
8. **BAJPAI, D.; TYAGI, V. K.**; Journal of Oil Science, 55 (2006) 487-502.
9. **BALCI, S.**; *Clay Miner.*, 34 (1999) 647.
10. **BENDER, M.**; Bioresource Technology, 70 (1999) 81.
11. **BERGAYA, F.; LAGALY, G.**; Applied Clay Sci., 19 (2001) 1 - 3.
12. **BERGAYA, F.; THENG, B. K. G.; LAGALY, G.**; Handbook of Clay Science, Elsevier: Amsterdam, (2006).
13. **BONELLI, B.; COZZOLINO, M.; TESSER, R.; DI SERIO; PIUMETTI, M.; GARRONE, E.**; Journal of Catalysis, 246 (2007) 293–300.
14. **CAIO C. S. MACEDO; FREDERIQUE R. ABREU; ANDRÉ P. TAVARES; MELQUIZEDEQUE B. ALVES; LUIZ F. ZARA; JOEL C. RUBIMA E PAULO A. Z. SUAREZ**; *J. Braz. Chem. Soc.*, 17, No. 7, (2006) 1291-1296.



15. CANDEIA, R. A.; SOUZA, M. A. F.; BERNARDI, M. I. B.; MAESTRELLI, S. C.; SANTOS, I. M. G.; SOUZA, A. G.; LONGO, E.; *Ceram. Int.* 33 (2007) 521.
16. CARLOS, A. L. FILGUEIRAS; *Rev. Química Nova*, (2) (1998) 21.
17. DOU 14.01.2005 - Lei 11.097/2005.
18. DEKANY, I.; TURI, L.; FONSECA, A.; NAGY, J.B.; *Applied Clay Sci.*, 14 (1999) 41.
19. Disponível em <http://pt.wikipedia.org/wiki/Catalisador> acesso em 24 de novembro de 2009 às 12:00 h.
20. DI SERIO, M.; TESSER, R.; DIMICCOLI, M.; CAMMAROTA, F.; NASTASI, M.; SANTACESARIA, E.; *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 239 (2005) 111–115.
21. DORA, E. LÓPEZ; KAEWTA SUWANNAKARN; DAVID A. BRUCE; JAMES, G. GOODWIN JR.; *Journal of Catalysis*, 247 (2007) 43–50.
22. E. A., FLORIANO; L. V. A., SCALVI; J. R., SAMBRANO; *Cerâmica* 55 (2009) 88 – 93.
23. ELIAS, B. S.; Sinergismo de Propriedades em Semicondutores com Estrutura Hierárquica; São Paulo; Laboratório de Química do Estado Sólido (LQES); 2006; Monografia.
24. ÉRICO, T. N.; ÂNGELA, A. T. N.; *Química Nova*, Vol. 32, 3 (2009) 809 – 817.
25. FIGUEIREDO, J. L.; RAMÔA RIBEIRO, F.; *Catalise Heterogênea*, 1ª Edição, Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa (1989).
26. FREDERIQUE, R. ABREU; DANIELA, G. LIMA; ÉLIAS, H. HAMÚ; SANDRA EINLOFT; JOEL, C. RUBIM; PAULO, A. Z. SUAREZ; *Journal of the American Oil Chemists Society*, 80 (2003) 601 – 604.
27. FREEDMAN, B.; BUTTERFIELD, R. O.; PRYDE, E. H.; *Journal of American Oil Chemistry Society*, 63 (1986) 1375.
28. FREITAS, C.; PENTEADO, M.; *Biodiesel: Energia do Futuro*. São Paulo: Editora Letra Boreal. (2006), p. 13-14.
29. FROST, R.; WEIER, M.; MARTENS, W; MILLS, STUART; *Neues Jahrbuch für Mineralogie Abhandlungen* 183 (2006) 107 – 116.
30. FUKUDA, H.; KONDO, A.; NODA, H.; *Journal Bioscience and Bioengineering*, 92 (5) (2001) 405 – 416.

31. **HELWANI, Z.; OTHMAN, M. R.; AZIZ, N.; KIM, J.; FERNANDO, W. J. N.;** Applied Catalysis A: General, 363 (2009) 1 -10.
32. **HÉRICA, C. C. DOS SANTOS; JOSÉ, H. G. RANGEL; PEDRO, A. P. PESSÔA; LUÍS, P. S. SANTOS; ELSON LONGO; II CONNEPI,** (2007).
33. **HERVÊ, S. I.;** Cerâmicas Varistoras a Base de SnO<sub>2</sub> Dopada com Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>: Ponta Grossa; Programa de Pós-graduação em Engenharia e Ciências de Materiais; UEPG; 2006; Dissertação de Mestrado.
34. **JACKSON, M. A.; MBARAKA, J. K.; SHANKS, B. H.;** Applied Catalysis A: General, 310 (2006) 48.
35. **JITPUTTI, J.; KITIYANAN, B.; RANGSUNVIGIT, P.; BUNYAKIAT, K.; ATTANATHO, L.; JENVANITPANJAKUL, P.;** *Chemical Engineering Journal*, 116 (2006) 61–66.
36. **J. THEO KOPLOGGE, LOC V. DUONG, RAY L. FROST;** *Environ Geol.* 47 (2005) 967 - 981
37. **J. ZHU, Y.; CHUN, Y.; WANG, Q. XU;** *Catalysis Today*, 51 (1999) 103 – 111.
38. **KAWASHIMA, A.; MATSUBARA, K.; HONDA, K.;** *Bioresource Technology*, 99 (2007) 3439 - 3443.
39. **KIM, J. H.; HONG, J. Y. C.; UHM, H. S.;** *Surface & Coatings Technology*, 201 (2007) 5114 - 5120.
40. **KIYOSHI ABE; HIROSHI NITTA; ENOCH, Y. PARK; ANA VANESSA LARA PIZARRO;** Métodos de Produção de Biocombustíveis N° PI 03033369, Março (2004).
41. **KNOTH, G.; GERPEN, J. V.; KRAHL, J.; RAMOS, L. P.;** Manual de Biodiesel. São Paulo: Editora Edgard Blücher (2006), p.5-13.
42. **KOROTCENKOV, G.; SANG, D. H.;** *Materials Chemistry and Physics*, 113 (2009) 756 – 763.
43. **KOSUGE, K.; SHIMADA, K.; TSUNASHIMA, A.;** *Chem.Mater.*, 42 (1995) 717.

44. **KROGER, F. A. E VINK, H. J.;** Relations Between the Concentrations of Imperfections in Crystalline Solids. *Solid State Physics – Advances in Research and Applications*; 3 (1956) 307.
45. **LIU, Y.; EDGAR LOTERO; JAMES G. GOODWIN JR.;** *Journal of Catalysis*, 243 (2006) 221 – 228.
46. **LIU, Y.; HE, H.; WANG, Y.; ZHU, S.;** *Catalysis Communications*, 8 (2007) 1107 - 1111.
47. **LIU, L.; TONG, Z.; LIANYUAN, W.; SHOUCHUN, L.;** *Materials Letters*, 63 (2009) 2041–2043.
48. **LONGO, V. M.; FIGUEIREDO, A. T.; LÁZARO, S.; GURGEL, M. F.; COSTA, M. G. S.; PAIVA-SANTOS, C. O.; VARELA, J. A.; LONGO, E.; MASTELARO, V. R.; VICENTE, F. S.; HERNANDES, A. C.; FRANCO, R. W. A.;** *Journal of Applied Physics*, 104 (2008) 1 – 11.
49. **LOTERO, E.; LIU, Y.; LOPES, D. E.; SUWANNAKARN, K.; BRUCE, D. A.; GOODWIN JR., J. G.;** *Industrial Engineer Chemistry Resource*, 44 (2005) 5353 – 5363.
50. **MA. F.; HANN, M. A.;** *Bioresource Technology*, 70 (1999) 1 – 15.
51. **MBARAKA, I. K.; SHANKS, B. H.;** *Journal of Catalysis*, 224 (2004) 218 - 223.
52. **MACIEL, A. P.; PARO, F.; LEITE, E. R.; LONGO, E.;** *Cerâmica*, 49 (2003) 163 – 167.
53. **MACLEOD, C. S.; HARVEY, A.P.; LEE, A. F.; WIOSLN, K.;** *Chemical Engineering Journal*, 135 (2008) 63 - 70.
54. **MADEJOVÁ, J.; BUJDAK, J.; JANEK, M.; KOMADEL, P.;** *Spectroc. Acta A*, 54 (1998) 1397.
55. **MARTINO DI SERIO; RICCARDO TESSER; LU PENGMEI AND ELIO SANTACESARIA;** *Energy & Fuels*, 22 (2008) 207 – 217.
56. **MATHEW, X.; PUNNOOSE, A.;** *J. Appl. Phys.* 99 (2006) 08 – 101.
57. **MEHER, L.C.; SAGAR, D. V.; NAIK, S.N.;** *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 10 (2006) 248–268.
58. **NAKAMOTO, K.;** *Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*; 4<sup>a</sup> ed.; John Wiley and Sons; New York (1986).
59. **R. NYQUIST AND KAGEL;** *Infrared Spectra of Inorganic Compounds (3800 – 45 cm<sup>-1</sup>)*. Academic Press Inc.; New York (1971).

60. NI, J.; MEUNIER, F. C.; *Applied Catalysis A: General*, 333 (2007) 122- 130
61. JOSÉ, R. F.; CARLOS, M. P. N. CRISTO; O futuro da indústria: biodiesel: coletânea de artigos – Brasília: MDIC-STI/IEL (2006), p. 7.
62. OKADA, K.; SHIMAI, A.; TAKEI, T.; HAYASHI, S.; YASUMORI, A.; MACKENZIE, J. D.; *Micropor. Mesopor. Mater.*, 21 (1998) 289.
63. OKADA, K.; ARIMITSU, N.; KAMESHIMA, Y.; NAKAJIMA, A.; MACKENZIE, K.J.D.; *Applied Clay Sci.*, 30 (2005) 116.
64. OKADA, K.; ARIMITSU, N.; KAMESHIMA, Y.; NAKAJIMA, A.; MACKENZIE, K.J.D.; *Applied Clay Sc.*, 31 (2006) 185.
65. PANG, G.; JIN, H.; LI, Y.; WAN, Q.; SUN, Y.; FENG, S.; *J. Mater SCI*, 41 (2006) 1429 – 1431.
66. PAULO, A. Z. SUAREZ; SIMONI, M. PLENTZ MENEGHETTI; PAULO, R. MENEGHETTI; CARLOS R. WOLF; *Química Nova*, 30, 3 (2007) 667 – 676.
67. PINTO, A. C.; GUARIEIRO, L. L. N.; REZENDE, M. J. C.; RIBEIRO, N. M.; TORRES, E. A., LOPES, W. A.; PEREIRA, P. A. DE ANDRADE; J. B. Biodiesel: An Overview. *J. Braz. Chem. Soc.* 16 (2005) 1313.
68. PUSHPALETHA, P.; RUGMINI, S.; LALITHAMBIKA, M.; *Applied Clay Science* 30 (2005) 141 – 153.
69. RAY, L. F.; RINTOUL, L.; *Applied Clay Scienc* 11 (1996) 171 – 183.
70. RAMOS, L. P.; DOMINGOS, A. K.; KUCEK, K. T.; WILHELM, H. M.; *Biotecnologia: Ciência e Desenvolvimento*, 31 (2003) 28 – 37.
71. RAVICHANDRAN, J.; LAKSHMANA, C.M.; SIVASANKAR, B.; Acid activated montmorillonite and vermiculite clays as dehydration and cracking catalysts, *React. Kinet. Catal. Lett.*, 59 (1996) 301.
72. REDDY, C. R. V.; OSHEL, R.; VERKADE, J. G.; *Energy and Fuel*, 20 (2006) 1310 – 1314.
73. SANDRA EINLOFT; TATIANA O. MAGALHÃES; AUGUSTO DONATO; JEANE DULLIUS E ROSANE LIGABUE; *Energy & Fuels* 22 (2008) 671 – 674.
74. SANTOS, J. C. O.; CONCEIÇÃO, M. M.; SOUZA, A. G.; PRASAD, S.; *Brazilian Journal of Chemistry Engineering*, 213 (2004) 18.
75. SHINODA, T.; ONAKA, M.; IZUMI, Y.; *Chem.Lett.*, 495 (1995).
76. SHUCHRDT, U.; SERCHELI, R.; VARGAS, M.; *Journal of Brazilian Chemistry Society*, 9 (1998) 199 – 210.

77. SHULI, Y.; STEVEN, O. S.; SIMON, K. Y.; *Applied Catalysis A: General*, 355 (2009) 203 – 212.
78. SILVERSTEIN, R. M.; BASSER, G. C.; MORRIL, T. C.; *Spectrometric Identification of Organic Compounds*; John Wiley & Sons Inc.; 2<sup>a</sup> ed.; New York, (1990).
79. SUQUET, H.; Effect of dry grinding and leaching on the crystal structure of chrysotile, *Clays Clay Miner.* 37 (1989) 439.
80. TANABE, Y. E S., SUGANO; Semiquantitative energy-level diagrams for octahedral symmetry; *Journal of Physics Society of Japan*, 9, (1994) 753.
81. TEBCHERAN, S. M.; VARELA, J. A.; BRANKOVIC, Z.; BRANKOVIC, G.; SPAGNOL, P. D.; CILENSE, M.; PERAZOLLI, L.; LONGO, E.; *Cerâmica*, 49 (2003) 99 – 109.
82. TEMUJIN, J.; OKADA, K.; MACKENZIE, K.J.D.; *Applied Clay Sci.* 22 (2003) 187.
83. VACCARI, A; *Applied Clay Science* 14 (1999) 161 – 198.
84. XIAO, M. Y.; CHENG, C. L.; MING, Z.; QUAN, Y. H.; SHUANG, L.; QIU H. L.; LI, B. C.; TAI, H. W.; *Nanotechnology*, 20 (2009) 455503 (6pp).
85. XIE, W.; PENG, H.; CHEN, L.; *Applied Catalysis A: General*, 300 (2006) 67 – 74.
86. ZABETI, M.; DAUD, W. M. A.; AROUA, M. K.; *Fuel Processing Technology*, 90 (2009) 770 - 777.
87. ZAGONEL, G. F.; RAMOS, L. P.; *Revista de Química Industrial*, 717 (2001) 17 – 26.
88. ZECCHINA, A., LAMBERTI, C., BORDIGA, S.; *Catalysis Today*, 41 (1998) 169 – 177.
89. WANDERLEY, A. F.; Vermiculita reestruturada por tratamento ácido como suporte para silanos, aminas alifática e aromáticas para fins adsortivos; João Pessoa; Programa de Pós-graduação em Química; UFPB; 2009; Tese de Doutorado.
90. WEBER, I. T.; LEITE, E. R.; LONGO, E.; VARELA, J. A.; *Cerâmica*, 46 (2000) 156 – 159.
91. WYPYCH, F.; ADAD, L.B.; MATTOSO, N.; MARANGON, A. A. S.; SCHREINER, W.H.; *J. Colloid Interf. Sci.*, 283 (2005) 107.