

**Daniel Ribeiro Araújo**

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE ÓXIDO DE  
MAGNÉSIO OBTIDO POR DIFERENTES TÉCNICAS  
E SUA APLICAÇÃO NA PRODUÇÃO DE BIODIESEL**

**Orientador: Prof. Dr. José Alves Dias**

**BRASÍLIA – DF**

**2011**

# **Síntese e Caracterização de Óxido de Magnésio Obtido por Diferentes Técnicas e sua Aplicação na Produção de Biodiesel**

**Daniel Ribeiro Araújo**

Dissertação apresentada ao Instituto de Química da Universidade de Brasília como parte do requisito para obtenção do título de Mestre em Química.

Orientador: Prof. Dr. José Alves Dias

Brasília - DF

2011



Universidade de Brasília – Instituto de Química

## COMUNICADO

Comunicamos a aprovação da Defesa de Dissertação de Mestrado do aluno **Daniel Ribeiro Araújo**, intitulada “**Síntese e Caracterização de Óxido de Magnésio Obtido por Diferentes Técnicas e sua Aplicação na Produção de Biodiesel**”, apresentada no Instituto de Química da Universidade de Brasília em 22 de março de 2011.

Prof. Dr. José Alves Dias  
Presidente (IQ - UnB)

Prof. Dr. João Batista Lopes Martins  
Membro Titular (IQ - UnB)

Prof.ª Dr.ª Grace Ferreira Ghesti  
Membro Titular (FGA/UnB)

Brasília, 22 de março de 2011.

✉ Caixa Postal 4478 - CEP: 70904-970 - Brasília - DF - BRASIL  
☎ (061) 3799-4505 Fax: (061) 3273-4149  
🌐 [www.unb.br/iq/pg](http://www.unb.br/iq/pg) [posgiq@unb.br](mailto:posgiq@unb.br)

À minha mãe e meu pai, Marilene e Agenor,  
Ao meu irmão Rafael,  
A todos os meus colegas da família LabCat.

“A felicidade não se resume na ausência de problemas, mas sim na sua capacidade de lidar com eles.”

*Albert Einstein*

## Agradecimentos

Agradeço primeiramente a *Deus* por ter me dado saúde e por ter me mantido inteiro, livre de qualquer tipo de acidente, durante toda a minha jornada no laboratório. Agradeço a toda minha família, principalmente aos meus pais queridos, *Agenor* e *Marilene*, e ao meu irmão *Rafhael*. Eles me incentivaram do começo ao fim, me apoiaram em todas as decisões e eu sei que estarão comigo em todos os momentos, tristes ou alegres.

Não posso deixar de agradecer também aos professores *Zeca* e *Silva* que me receberam com muito carinho no laboratório, me ensinaram a ser o Químico que sou hoje, confiaram em mim e me deram suporte para trabalhar. Em especial ao meu orientador *Zeca*, que dividiu horas e horas de discussão do trabalho comigo e me mostrou que era possível terminar tudo dentro do prazo e defender.

O que falar da família LabCat, dos amigos de bancada que conquisei. Desde a época de aluno de IC, com a *Ivoneide*, recebendo os ensinamentos do *Fillipe*, *Júlio* e *Valdico* que me passaram basicamente tudo o que sei fazer no laboratório; o meu muito obrigado. *Jaca*, *Beca*, *Lili*, *Andreia*, *Paty*, *Grace*, *Lu*, *Julia* (minha aluna de IC por alguns instantes), *Denisi*, *Flavinha*, *Esdras*, *Joina*, *Grazi*, *Rodrigo*, *Elon*, *Lucas* e todos os outros que não me recordo agora, mas que com certeza ficarão guardados para sempre nas minhas recordações.

Agradeço também a todos os professores que me deram aula e, em especial, aos meus ex-tutores do PET: *Carlos Kleber* e *Gerson Mól*, que sempre direcionaram minha atenção para a pesquisa, o ensino e a extensão. Agradeço aos funcionários do IQ, ao *Reginaldo*, *Inocência* e *Sr. Wilson*, que tanto colaborou com o fornecimento de nitrogênio líquido.

Finalmente, agradeço a *CAPES* por me conceder o incentivo financeiro através das bolsas para concluir o mestrado, ao *DPP/UnB* e a *Cabot Corporation*, pelo fornecimento das amostras de negro de fumo.

*Daniel R.*,

Março, 2011.

## Resumo

Nanopartículas de óxidos têm uma importância considerável em processos que envolvam catálise heterogênea, por conta de suas propriedades diferenciais, como a presença de sítios defeituosos capazes de aumentar a atividade catalítica. Pensando nisso, foi feito um estudo comparativo de métodos preparativos que pudessem levar à obtenção de óxido de magnésio nanoestrutural, com um maior controle no tamanho dos cristalitos e uma boa distribuição homogênea de poros. Trabalhou-se com a impregnação incipiente, utilizando amostras de negro de fumo como suporte, e com a técnica de microemulsão, que partiu do uso de um surfactante não-iônico. Para fins de comparação, foram abordados outros métodos no trabalho, como a síntese hidrotérmica, o sol-gel e a decomposição térmica do precursor metálico. Foram feitas análises texturais das amostras de negro de fumo, que apresentaram uma boa parcela de mesoporos. Foram feitas também análises de DRX, FTIR e avaliação do comportamento térmico dos materiais, tanto para as amostras do negro de fumo quanto para as do MgO. Os difratogramas indicaram a presença dos picos referentes aos planos de difração da estrutura do óxido. Os tamanhos médios de cristalito variaram de 6,9 nm, para o óxido sintetizado via microemulsão, até 48,6 nm com aquele obtido através da calcinação do precursor puro. Os materiais oriundos da impregnação incipiente apresentaram tamanhos dentro da faixa de mesoporos dos suportes utilizados, com pequenas variações entre eles. Os espectros de infravermelho indicaram a presença da banda característica da ligação Mg-O nas amostras. Na reação modelo de transesterificação foi avaliado o uso de KF como promotor eletrônico capaz de aumentar a força dos sítios básicos na superfície dos óxidos. A maioria das amostras do método incipiente seguiu uma relação direta entre o tamanho dos cristalitos e a conversão. De uma forma geral, os resultados de conversão em biodiesel foram muito próximos entre os óxidos com um máximo de 99,0%. O TPD-TG de CO<sub>2</sub> indicou a presença de sítios básicos médios e fortes para as amostras do óxido e foi possível correlacionar a força básica e a área superficial dos materiais com as conversões em biodiesel.

## Abstract

Nanoparticles of oxides have a great importance in heterogeneous catalytic processes due to unique properties such as defected sites capable of increasing the activity. In this sense, a comparative study involving various preparation methods of nanostructured magnesium oxide was performed. The goal was to develop an oxide with better control of crystal size and homogenous pore distribution. The methods included incipient wetness impregnation using different carbon black as support and microemulsion with non ionic surfactant. In addition, other methods were used for comparative purposes such as: hydrothermal synthesis, sol-gel synthesis and thermal decomposition of the metal precursor. Firstly, the textural properties of the carbon blacks were studied. It was observed a predominant mesoporous structure of these supports. Other techniques such as XRD, FTIR and thermal analysis complemented the characterization of the carbons, as well as for the synthesized MgO materials. The XRD data demonstrated the syntheses were successful by the presence of the typical reflections. The mean size of the crystallites ranged from 6.9 nm (MgO synthesized by microemulsion) to 48.6 nm (MgO obtained by thermal decomposition of the precursor). The sizes of MgO crystallites obtained by incipient wetness were within the range of original pores of the carbon blacks. The infrared spectra indicated the characteristic vibration of Mg–O bond in the samples. The MgO nanocrystals were used in transesterification of soybean oil with methanol, as a model reaction. It was observed low activity for pure nanocrystals. In order to enhance their activities, KF was added as promoter, which increased significantly their conversion. Most of the results related to the oxides obtained by incipient wetness indicated a direct relation between the crystal size and conversion. All the results were close among the materials with the best conversion to biodiesel around 99% within 2 h reaction. The CO<sub>2</sub>-TPD-TG indicated the presence of medium and strong basic sites for the oxide samples. It was possible to correlate basic strength and surface area with the conversions to biodiesel.



## CAPA

<b>Folha de rosto</b> .....	i
<b>Folha de aprovação</b> .....	ii
<b>Dedicatória</b> .....	iii
<b>Folha de citação</b> .....	iv
<b>Agradecimentos</b> .....	v
<b>Resumo</b> .....	vi
<b>Abstract</b> .....	vii
<b>Índice</b> .....	viii
<b>Lista de Abreviaturas e Acrônimos</b> .....	xi
<b>Lista de Tabelas</b> .....	xiii
<b>Lista de Figuras</b> .....	xiv

## CAPÍTULO 1

<b>INTRODUÇÃO E OBJETIVOS</b> .....	1
<b>1. Introdução</b> .....	2
1.1. Óxido de magnésio.....	4
1.2. Métodos Preparativos.....	7
1.2.1. <i>Impregnação</i> incipiente.....	7
1.2.2. <i>Microemulsão</i> .....	11
1.3. Aplicação dos catalisadores.....	15
1.3.1. <i>Produção de biodiesel pela transesterificação</i> .....	15
1.4. Objetivos do Trabalho.....	20

## CAPÍTULO 2

<b>PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL</b> .....	21
<b>2. Metodologia</b> .....	22
2.1. Materiais.....	22
2.2. Caracterização das amostras de negro de fumo: estudo do suporte para a impregnação incipiente.....	23
2.3. Síntese dos óxidos de magnésio.....	23
2.3.1. <i>Impregnação incipiente</i> .....	23
2.3.2. <i>Microemulsão</i> .....	24
2.3.3. <i>Métodos comparativos</i> .....	26
2.3.3.1. <i>Sol-gel</i> .....	26
2.3.3.2. <i>Síntese hidrotérmica</i> .....	27
2.3.3.3. <i>Decomposição térmica do precursor metálico</i> .....	27
2.4. Caracterização estrutural dos materiais preparados.....	28
2.4.1. <i>Difração de raios X (DRX)</i> .....	29
2.4.2. <i>Análise textural (isotermas de adsorção/dessorção de N<sub>2</sub>, área superficial BET, volume e distribuição de poros pelo método BJH)</i> .....	29
2.4.3. <i>Análise térmica (TG/DTG/DTA)</i> .....	30
2.4.4. <i>Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)</i> .....	30
2.5. Teste catalítico do óxido.....	31
2.6. Caracterização básica do MgO: adsorção/dessorção de CO <sub>2</sub> (TPD-TG).....	34

## **CAPÍTULO 3**

<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>36</b>
<b>3. Estudo das amostras de negro de fumo.....</b>	<b>37</b>
3.1. Avaliação textural: tamanho e distribuição de poros.....	37
3.2. Espectroscopia na região do infravermelho.....	41
3.3. Análise por difração de raios X.....	43
3.4. Comportamento térmico.....	45

## **CAPÍTULO 4**

<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>48</b>
<b>4. Síntese, caracterização e aplicação do óxido de magnésio.....</b>	<b>49</b>
4.1. Difração de raios X.....	49
4.2. Caracterização textural.....	52
4.3. Estabilidade térmica dos materiais.....	59
4.4. Espectroscopia no infravermelho (FTIR).....	62
4.5. Transesterificação de óleo de soja com metanol.....	65
4.6. Adsorção/dessorção de CO <sub>2</sub> (TPD-TG).....	72

## **CAPÍTULO 5**

<b>Conclusões e considerações finais.....</b>	<b>80</b>
---	-----------

## **CAPÍTULO 6**

<b>Referências.....</b>	<b>84</b>
-------------------------	-----------

<b>ANEXOS.....</b>	<b>91</b>
--------------------	-----------

## Lista de Abreviaturas e Acrônimos

(ordem alfabética)

ASAP – *Accelerated Surface Area and Porosimetry Analyzer* (Analisador Acelerado de Porosimetria e Área Superficial).

ASTM – *American Society for Testing and Materials* (Sociedade Americana de Testes e Materiais).

BET – Brunauer - Emmet - Teller.

BJH – Barrett - Joiner - Halenda.

DRIFTS – espectroscopia no infravermelho por refletância difusa com transformada de Fourier.

DRX – difração de raios X.

DTA – análise térmica diferencial.

DTG – termogravimetria derivada.

DTGS – sulfato de triglicina deuterado.

EPR – ressonância paramagnética eletrônica.

FTIR – espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier.

ICDD – *International Centre for Diffraction Data* (Centro Internacional para Dados de Difração).

ICP-AES – espectroscopia de emissão atômica por plasma indutivamente acoplado.

IUPAC – *International Union of Pure and Applied Chemistry* (União Internacional de Química Pura e Aplicada).

JCPDS – *Joint Committee on Powder Diffraction Standards* (Comitê de Padrões de Difração de Pó)

MAS-RMN – ressonância magnética nuclear com rotação no ângulo mágico.

MCM – *Mobil Composition of Matter*.

MET – microscopia eletrônica de transmissão.

MEV – microscopia eletrônica de varredura.

PDF – *powder diffraction file* (arquivo padrão de difração de pó).

PLS – *partial least squares* (mínimos quadrados parciais).

STSA – *statistical thickness surface area* (espessura estatística da área superficial)

TG – termogravimetria.

TPD – dessorção a temperatura programada.

UV-Vis – ultravioleta visível.

XPS – *X-ray photoelectron spectroscopy* (espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X).

ZSM-5 – *Zeolite Synthetic Mobil* ou *Zeolite Sieve of Molecular Porosity (5)*.

## Lista de Tabelas

<b>Tabela 1.</b> Notação das amostras de óxido de magnésio.....	28
<b>Tabela 2.</b> Caracterização textural das amostras de negro de fumo.....	38
<b>Tabela 3.</b> Tamanho médio dos cristalitos da estrutura gráfica com relação aos valores de área superficial BET das amostras de negro de fumo.....	44
<b>Tabela 4.</b> Perdas de massa das amostras de negro de fumo obtidas através da análise por TG/DTA.....	46
<b>Tabela 5.</b> Tamanho médio dos cristalitos de óxido de magnésio obtido por diferentes técnicas.....	50
<b>Tabela 6.</b> Propriedades estruturais das amostras de óxido de magnésio comercial e o obtido pelas diferentes técnicas.....	56
<b>Tabela 7.</b> Total de CO <sub>2</sub> dessorvido dos sítios básicos das amostras do MgO/KF obtido pelo método incipiente.....	74
<b>Tabela 8.</b> Total de CO <sub>2</sub> dessorvido dos sítios básicos das amostras do MgO/KF comercial, daquele oriundo dos métodos comparativos e o da microemulsão.....	76
<b>Tabela 9.</b> Relação entre os valores de conversão em biodiesel, força básica dos sítios e área superficial para as amostras do óxido de magnésio do método incipiente, impregnadas com KF.....	77
<b>Tabela 10.</b> Relação entre os valores de conversão em biodiesel, força básica dos sítios e área superficial para as amostras do óxido de magnésio comercial, do método da microemulsão e dos métodos comparativos, impregnadas com KF.....	78

## Lista de Figuras

<b>Figura 1.</b> Cella unitária do MgO: as esferas cinzas representam átomos de oxigênio e as pretas, átomos de magnésio (a). Estrutura do plano (100) no MgO: a cor branca representa a primeira camada de átomos de oxigênio; o cinza representa a camada subjacente de átomos de oxigênio e as esferas pretas, os átomos de magnésio (b). .....	5
<b>Figura 2.</b> Representação do método de impregnação incipiente para a preparação de catalisadores suportados. ....	8
<b>Figura 3.</b> Síntese em espaço confinado a partir da cristalização da zeólita ZSM-5 no interior dos poros de uma matriz de carbono. ....	10
<b>Figura 4.</b> Esquema representativo de uma micela reversa, com íons $Pt^{4+}$ no núcleo de água, formada por moléculas de pentaetilenoglicoldodeciléter (PEGDE), dispersa em hexano. ....	12
<b>Figura 5.</b> Etapas da decomposição térmica de triglicerídeos. ....	16
<b>Figura 6.</b> Esquema simplificado da reação de transesterificação.....	17
<b>Figura 7.</b> Esquema reacional para a transesterificação catalisada por uma base. ....	18
<b>Figura 8.</b> Etapas do procedimento utilizado para as reações de transesterificação com óleo de soja e metanol.....	31
<b>Figura 9.</b> Esquema de adsorção/dessorção de $CO_2$ utilizado no laboratório...	35
<b>Figura 10.</b> Isotermas de adsorção/dessorção de $N_2$ para as amostras de negro de fumo do tipo Monarch.....	37
<b>Figura 11.</b> Derivadas do volume com relação ao diâmetro de poro das amostras de negro de fumo obtidas através do método BJH para o processo de dessorção.....	40
<b>Figura 12.</b> Distribuição de poros para as amostras de negro de fumo. ....	41
<b>Figura 13.</b> Espectros de FTIR para as amostras de negro de fumo M-120 (a), M-280 (b), M-570 (c), M-580 (d) e M-1400 (e).....	42
<b>Figura 14.</b> Difractogramas das amostras de negro de fumo M-120 (a), M-280 (b), M-570 (c), M-580 (d) e M-1400 (e).....	43
<b>Figura 15.</b> Curvas de DTA das amostras de negro de fumo descritas na seguinte ordem: M-120 (a), M-280 (b), M-570 (c), M-580 (d) e M-1400 (e). ....	45

<b>Figura 16.</b> Difractogramas do MgO-C (a), ME-Mg-TX (b), MgO-SH (c), MgO-SG (d), I-Mg-1400 (e), I-Mg-120 (f), I-Mg-280 (g), I-Mg-570 (h), I-Mg-580 (i) e MgO-P (j).....	49
<b>Figura 17.</b> Isotermas de adsorção/dessorção de N <sub>2</sub> das amostras de óxido de magnésio obtidas pelos métodos de impregnação incipiente (I) e microemulsão (ME). .....	53
<b>Figura 18.</b> Isotermas de adsorção/dessorção de N <sub>2</sub> das amostras de óxido de magnésio obtidas pelos métodos: hidrotérmico (SH), sol-gel (SG), decomposição térmica do precursor (P) e do óxido comercial. ....	54
<b>Figura 19.</b> Distribuição de poros das amostras de óxido de magnésio obtidas através do método incipiente.....	58
<b>Figura 20.</b> Distribuição de poros das amostras do MgO comercial, sol-gel (SG), hidrotérmico (SH), decomposição térmica do precursor (P) e da microemulsão (ME). .....	59
<b>Figura 21.</b> Curvas DTG das amostras de óxido de magnésio obtidas através do método de impregnação incipiente: I-Mg-120 (a), I-Mg-280 (b), I-Mg-570 (c), I-Mg-580 (d) e I-Mg-1400 (e).....	60
<b>Figura 22.</b> Curvas DTG das amostras de óxido de magnésio MgO-P (a), ME-Mg-TX (b), MgO-C (c), MgO-SH (d) e MgO-SG (e). .....	61
<b>Figura 23.</b> Espectros de FTIR para as amostras I-Mg-120 (a), I-Mg-280 (b), I-Mg-570 (c), I-Mg-580 (d) e I-Mg-1400 (e).....	63
<b>Figura 24.</b> Espectros de infravermelho do MgO-C (a), MgO-SH (b), MgO-SG (c), MgO-P (d) e ME-Mg-TX (e).....	64
<b>Figura 25.</b> Conversão em biodiesel na reação de transesterificação de óleo de soja com metanol (80 °C por 1 h) em diferentes razões molares, com porcentagens em massa de 1, 5 e 10% do óxido de magnésio comercial. ....	66
<b>Figura 26.</b> Relação entre conversão em biodiesel e tamanho médio dos cristalitos do óxido de magnésio obtido pelo método da impregnação incipiente. I-Mg-1400 (a), I-Mg-120 (b), I-Mg-280 (c), I-Mg-570 (d) e I-Mg-580 (e). ....	68
<b>Figura 27.</b> Conversão em biodiesel para as reações com as amostras: MgO-SG (a), MgO-P (b), ME-MG-TX (c), MgO-C (d) e MgO-SH (e). ....	69



<b>Figura 28.</b> Esquema reacional para a transesterificação de óleo de soja com o óxido de magnésio como catalisador. ....	71
<b>Figura 29.</b> Curvas de DTG das amostras de óxido de magnésio obtidas pelo método incipiente após a adsorção de CO <sub>2</sub> . I-Mg-120 (a), I-Mg-280 (b), I-Mg-570 (c), I-Mg-580 (d) e I-Mg-1400 (e).....	72
<b>Figura 30.</b> Curvas de DTG das demais amostras de óxido de magnésio após a adsorção de CO <sub>2</sub> . MgO-C (a), MgO-SH (b), MgO-SG (c), MgO-P (d) e ME-Mg-TX (e).....	75
<b>Figura 31.</b> Espécies da adsorção de CO <sub>2</sub> na superfície de um óxido.....	79

Capítulo

**1**

*Introdução*

*e*

*Objetivos*

## 1. Introdução

Os avanços tecnológicos observados no campo das ciências são cada vez mais evidentes no que tange a ideia de nanotecnologia. Os investimentos são crescentes nas áreas de síntese e caracterização de materiais que se apresentam na escala nanométrica, e os resultados podem ser facilmente observados em diversos outros campos como o da medicina, das engenharias e da química.<sup>1</sup> Conceituando os termos, tem-se que a nanotecnologia está diretamente relacionada à criação de materiais ou sistemas que apresentam uma funcionalidade, a partir de um controle do tamanho na escala nanométrica (1-100 nm), além do estudo de fenômenos e propriedades físicas, químicas e biológicas desses materiais, quando assim for de interesse.<sup>2</sup>

São muitas as vantagens das aplicações onde se insere a nanotecnologia. Ela pode contribuir para o desenvolvimento sustentável, reduzindo o consumo de materiais e possibilitando rotas de síntese alternativas. Há uma busca incansável, por exemplo, para unir a nanociência, a nanotecnologia e a ciência de superfície, no sentido de contribuir para o desenvolvimento de sistemas de energia mais eficientes e sustentáveis.<sup>3,4</sup>

Utilizando-se desse contexto da dimensão nanométrica, é interessante notar que as nanopartículas apresentam propriedades, muitas vezes, completamente diferentes daquelas relacionadas a partículas maiores de materiais do tipo *bulk*. Toda essa diferenciação se refere a importantes características como tamanho, distribuição e morfologia.<sup>5</sup>

A catálise heterogênea tem um impacto considerável na economia mundial. Mais de 90% dos processos de produção utilizam tais catalisadores.<sup>6,7</sup> Eles permitem, por exemplo, processos de transformação de fontes oriundas de combustíveis fósseis em produtos úteis para diversos outros processos.<sup>7</sup> Suas funcionalidades podem ser vistas também em processos de conversão de produtos com certa toxicidade para materiais mais seguros, em sistemas de exaustão automotiva.<sup>6</sup>

Esse tipo de catálise surge como uma ótima alternativa para diversos outros processos, que até então, só eram acelerados através de um meio homogêneo; é o caso da obtenção de biodiesel, a partir da transesterificação de óleos vegetais com metanol ou etanol. Em muitos casos, os catalisadores básicos mais utilizados são hidróxidos de sódio ou potássio, carbonatos e alcóxidos metálicos. O principal problema para o uso de tais catalisadores está justamente na necessidade de uma posterior neutralização e separação deles do meio reacional, o que pode acarretar uma série de problemas ambientais. Esse e outros problemas podem ser evitados com o uso de catalisadores heterogêneos, simplesmente pelo fato da separação, nesse caso, ser simplificada. Além disso, há uma provável regeneração, e menos gastos de solvente e energia.<sup>8,9</sup>

Trazendo a tona a questão das nanopartículas para a catálise heterogênea, tem-se percebido esforços constantes para o controle da forma e tamanho dos materiais; não basta apenas sintetizar.<sup>10</sup> Boa parte dos pesquisadores que trabalham com catálise em geral busca cada vez mais aperfeiçoar processos de preparação para que obtenham catalisadores com ótima seletividade e atividade desejada.<sup>1</sup>

As pesquisas também relatam que a preparação de óxidos metálicos nanométricos é interessante por conta de suas propriedades diferenciais, como uma alta área superficial, presença em abundância de defeitos na superfície, propriedades de adsorção incomuns e uma rápida difusão.<sup>11</sup>

Muitas vezes é necessário que se tenha uma distribuição homogênea no tamanho das partículas de tais óxidos, porque para muitos processos as reações são relativamente dependentes da estrutura, ou seja, a distribuição final dos produtos pode variar conforme o tamanho do cristalito do catalisador.<sup>12</sup> Outros fatores como a geometria, o estado de oxidação e a composição podem também interferir na reatividade das fases ativas nos materiais.<sup>6</sup>

Os óxidos têm um papel fundamental em diversos campos de atuação, como na ciência dos materiais e na catálise. Eles podem apresentar uma gama de tipos de estrutura, além de terem propriedades eletrônicas capazes de classificá-los como condutores, semicondutores ou isolantes. Suas aplicações permeiam a produção de circuitos, sensores, células a combustível, dentre outros. Entretanto, deve-se dar destaque as suas atuações na catálise química. A indústria voltada para essa área produz um número muito expressivo de catalisadores à base de óxidos tipo *bulk*, que funcionam como suportes ou que estejam suportados. O intuito dessa produção se deve principalmente ao controle da poluição, que é crescente no mundo, através da remoção de espécies potencialmente perigosas liberadas pela queima de combustíveis fósseis, por exemplo.<sup>13</sup> Seguindo a vertente da aplicação de óxidos em sistemas que possibilitem melhorias para o meio ambiente, tem-se também a possibilidade de aumentar o rendimento na produção de combustíveis renováveis e menos tóxicos a partir da utilização desses materiais nos processos reacionais.<sup>14</sup>

## 1.1. Óxido de magnésio

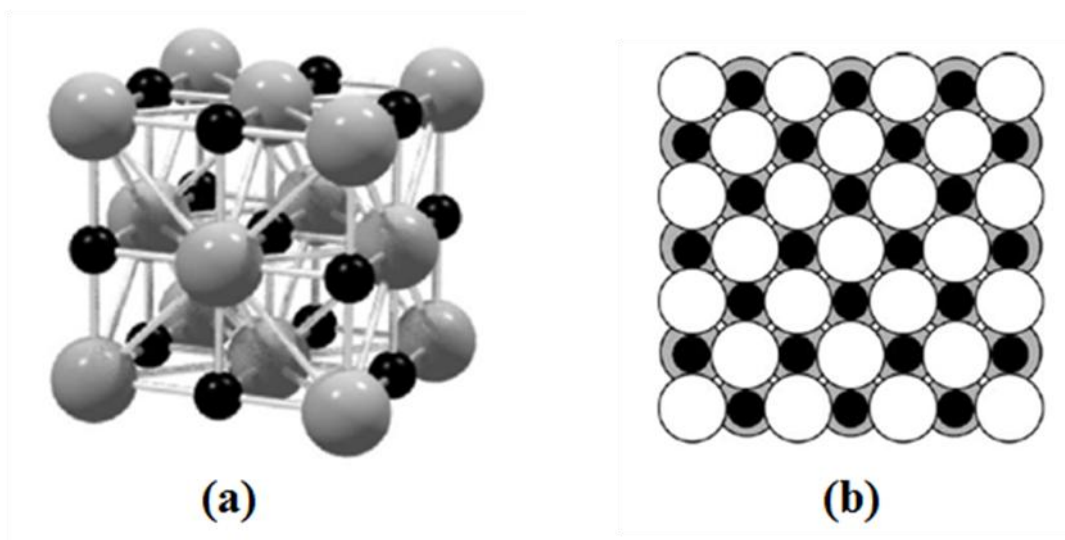
Dentre os elementos mais abundantes da crosta terrestre, o magnésio aparece na sexta posição; representando cerca de 2,76% do total. O elemento em questão, pertencente à família dos metais alcalinos terrosos, apresenta uma configuração eletrônica do tipo  $[\text{Ne}]3s^2$  e pode ser encontrado na forma de carbonatos insolúveis e sulfatos, e de maneira menos acessível, como silicatos. Esse elemento se apresenta em diversos materiais que são úteis para muitos tipos de aplicação, como é o caso do mineral dolomita ( $\text{MgCO}_3 \cdot \text{CaCO}_3$ ), utilizado na construção de rodovias.<sup>15,16</sup>

O magnésio, na sua forma metálica, é bastante leve por apresentar uma baixa densidade ( $1,74 \text{ g/cm}^3$ ). Ele é muito útil na preparação de ligas com alumínio, zinco e manganês e pode ser empregado na construção de peças e estruturas para aeronaves. Ele pode ser obtido a partir da redução a altas

temperaturas da dolomita calcinada com ferrosilício a 1150 °C e pressão reduzida (Processo *Pidgeon*). Outra maneira de produzi-lo é a partir da eletrólise do cloreto de magnésio fundido ou parcialmente hidratado.<sup>15</sup>

O óxido de magnésio (MgO) é uma espécie muito estável e pode ser obtida por decomposição térmica do carbonato do metal, bem como, outros oxossais (ex. nitratos e sulfatos).<sup>15</sup> Além da possibilidade de sua aplicação como um material refratário, por conta da estabilidade frente a altas temperaturas, ele também é amplamente utilizado na catálise. A presença de sítios básicos em sua superfície, combinado com áreas específicas elevadas, possibilita sua utilização como catalisador de muitos processos orgânicos.<sup>17</sup>

Uma das estruturas mais simples utilizadas para representar óxidos do tipo MO é a denominada “sal-gema”, do inglês *rock salt*. O óxido de magnésio, assim como o de cálcio, apresenta esse tipo de estrutura, com a superfície (100) sendo a mais estável, Figura 1.<sup>13,18</sup> Seu grupo espacial é o *Fm3m* e sua geometria é cúbica.<sup>19,20</sup>



**Figura 1.** Cella unitária do MgO: as esferas cinzas representam átomos de oxigênio e as pretas, átomos de magnésio (a). Estrutura do plano (100) no MgO: a cor branca representa a primeira camada de átomos de oxigênio; o cinza representa a camada subjacente de átomos de oxigênio e as esferas pretas, os átomos de magnésio (b).<sup>18</sup>

Segundo Fernández-García et al.<sup>13</sup>, as nanopartículas do óxido de magnésio apresentam cátions pentacoordenados na face (100) que têm carga próxima daqueles presentes na estrutura do tipo *bulk*. A questão é que esses átomos têm baixa atividade e podem não ser úteis para determinadas aplicações onde há a inserção das nanopartículas. Por outro lado, as espécies localizadas no canto ou nas bordas desses materiais apresentam baixo número de coordenação e uma carga positiva menor do que no *bulk*. Esses cátions podem ser os sítios ativos na estrutura do óxido. Além disso, há de se considerar a presença de vacâncias de oxigênio na estrutura do óxido nanoestruturado, o que influencia suas propriedades químicas e eletrônicas. As vacâncias aniônicas para o óxido tratado são denominadas “centros F” e podem ser do tipo F, F<sup>+</sup> e F<sup>2+</sup>; o que se refere respectivamente à remoção de um átomo de oxigênio, de uma espécie O<sup>-</sup> ou de um ânion O<sup>2-</sup>. Os centros F indicam um par de elétrons “aprisionados” na cavidade deixada pelo oxigênio que está em falta. Os centros F<sup>+</sup> estão relacionados a um único elétron associado com a vacância, o que possibilita a geração de um sinal no EPR. Já os centros F<sup>2+</sup> são fortemente deficientes de elétrons e têm uma tendência de ionizar moléculas ligadas.<sup>13,21</sup>

A literatura traz muitas inovações na síntese do óxido de magnésio, bem como na aplicação dele. Zhao et al.<sup>22</sup> evidenciam a importância do óxido de magnésio, tanto como catalisador ativo quanto como suporte para outros materiais, em diversas reações orgânicas que passam desde a isomerização de alquenos até a condensação aldólica. Eles estudaram nanocompósitos de MgO suportado em carbono na transesterificação, em fase líquida, de carbonato dimetílico com carbonato dietílico para síntese de carbonato de etil-metil, que funciona como co-solvente para eletrólitos não-aquosos.

Zhou et al.<sup>23</sup> sintetizaram, de uma maneira simples, microesferas de óxido de magnésio mesoporoso através da precipitação, utilizando um agente direcionador de estrutura. Eles avaliaram a capacidade desse material na remoção do fosfato de soluções aquosas, devido principalmente à sua distribuição de poros e alta área superficial. Outros pesquisadores descreveram

uma rota de produção de filmes de revestimento com o óxido a partir de processos de eletrodeposição anódica em ligas de magnésio, pelo fato delas serem bastante utilizadas em muitos campos, como o aeroespacial e o das comunicações, terem baixa densidade, boa blindagem eletrostática, além de poder ser recicladas. O uso do óxido é para diminuir os altos níveis de corrosão que tais ligas apresentam devido à alta reatividade.<sup>24</sup>

## 1.2. Métodos Preparativos

Existem diversas formas para se preparar catalisadores. De fato, os materiais são classificados de acordo com o método utilizado. A primeira classe é a dos materiais suportados, ou seja, a fase ativa, que se encontra presente na solução do precursor, é colocada em contato com um sólido (suporte), onde irá ocorrer uma impregnação. A outra classe abrange catalisadores do tipo *bulk* (mássicos). Esses são sólidos formados a partir de algum processo conhecido onde a fase ativa corresponde ao sólido como um todo, podendo funcionar como suportes para outros materiais.<sup>25</sup>

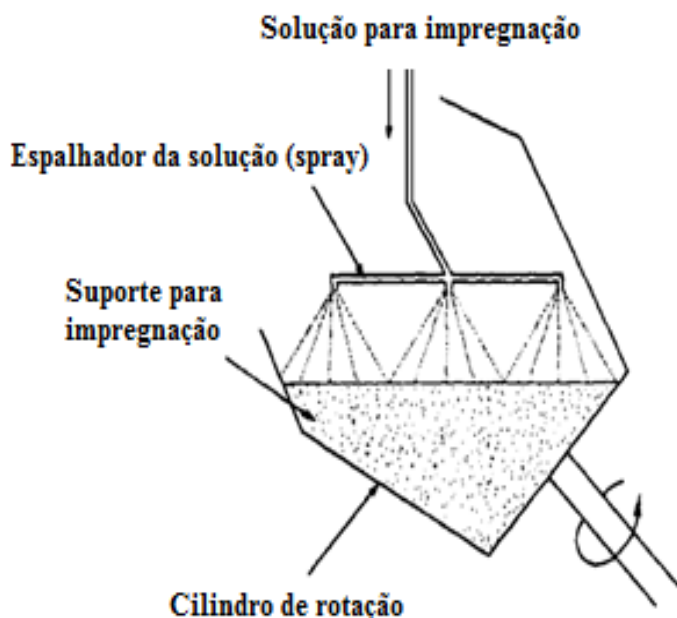
### 1.2.1. Impregnação incipiente

Diferente do processo de impregnação mais comum, onde se utiliza um excesso de solução contendo a fase ativa a ser introduzida em um suporte, com a posterior secagem do solvente, a denominada *incipient wetness impregnation* (impregnação úmida incipiente ou impregnação incipiente), ilustrada na Figura 2, não utiliza excesso de solvente. A impregnação incipiente se baseia na incorporação, em um suporte, da solução contendo a fase ativa, a partir de uma concentração conhecida do precursor com um volume igual àquele equivalente ao do poro do suporte utilizado. Assim, a quantidade de solução deve ser suficiente para preencher tais poros, e ao final do processo, também conhecido como *dry impregnation* (impregnação seca) ou *capillary*



*impregnation* (impregnação capilar), não há nenhum excesso de solvente na superfície, fora dos poros.<sup>26,27</sup> Deve-se ressaltar também que todo o processo de difusão da solução depende das condições de transferência de massa durante o processo de impregnação e secagem.<sup>25</sup>

Tal método traz algumas vantagens e desvantagens. Como fatores positivos, essa impregnação não obriga uma filtração ou lavagem do material e é possível ter um controle sobre a distribuição no tamanho dos cristalitos do óxido, compatível com os poros do suporte impregnado. As desvantagens estão justamente no fato de não ser possível obter concentrações mais altas do material, além do que, uma solução que apresente um bom nível de impregnação, muitas vezes é difícil de obter.<sup>28</sup>



**Figura 2.** Representação do método de impregnação incipiente para a preparação de catalisadores suportados, com modificações.<sup>25</sup>

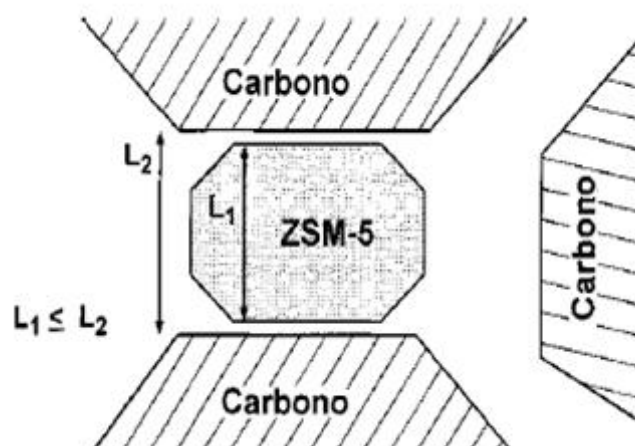
Dapurkar et al.<sup>29</sup> estudaram o encapsulamento de óxidos metálicos, a temperatura ambiente, através do método incipiente nos poros de sílicas mesoporosas do tipo MCM-41 e MCM-48. Foram feitas caracterizações através de DRX na região de baixo ângulo, termogravimetria, área superficial,

refletância difusa na região do ultravioleta visível e por ICP-AES, para a análise da concentração de metal impregnado. Deve-se destacar a técnica de caracterização por refletância no UV-Vis, porque essa indicou um deslocamento considerável na banda de absorção, referente aos óxidos metálicos presentes nos poros dos suportes, comparado com os óxidos puros. Isso estaria associado ao chamado efeito de tamanho quântico. Esse fenômeno corresponde à transição do tamanho da partícula no estado *bulk* para o nível molecular, que para o trabalho em questão, explica o encapsulamento das nanopartículas no interior dos mesoporos da MCM.

Em outro trabalho similar, utilizou-se a MCM-41 como um suporte para a síntese de nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  dentro dos poros. O titânio foi incorporado através da impregnação incipiente por meio de uma solução alcoólica de tetraisopropóxido de titânio. As caracterizações se basearam no UV-Vis, DRX, FTIR, XPS, MET e espectroscopia de fotoluminescência. O tamanho médio das partículas obtidas foi de 3 nm e o estudo delas estava pautado no fato do óxido de titânio ter aplicações em diversas áreas, como fotocatalise, conversão de energia solar e na fotodegradação de poluentes orgânicos.<sup>30</sup>

Chen et al.<sup>31</sup> fizeram um trabalho mais completo de caracterização estrutural e ácida de óxidos do tipo  $\text{WO}_x$ , onde x se relaciona à densidade superficial em átomos de tungstênio por área do suporte ( $\text{W}/\text{nm}^2$ ). Esses óxidos foram suportados na alumina através do mesmo método descrito nos trabalhos anteriores. O precursor utilizado foi o metatungstato de amônio. As caracterizações foram feitas por processos de adsorção de  $\text{N}_2$ , DRX, Raman *in situ* e IR. Foram observados sítios ácidos de Brønsted a partir de um mínimo de 1,4 átomos de  $\text{W}/\text{nm}^2$ . A acidez foi relacionada com a atividade catalítica expressa pela desidratação do isopropanol. Os materiais que apresentaram densidade de superfície  $\leq 1,4$  átomos de  $\text{W}/\text{nm}^2$  tiveram uma baixa atividade, e para alguns casos, não apresentaram resultados positivos. Com o valor de densidade maior que 1,4 átomos de  $\text{W}/\text{nm}^2$ , a formação de propeno aumentou consideravelmente com o aumento da densidade de até 4,1 átomos de  $\text{W}/\text{nm}^2$ .

Alguns trabalhos de pesquisa muito interessantes, que não envolvem necessariamente a síntese de óxidos, foram desenvolvidos por Madsen e Jacobsen et al.<sup>32,33</sup> A ideia inicial era de promover uma síntese - em espaço confinado - de cristais da zeólita ZSM-5 de tamanho nanométrico e controlado. Tudo isso porque os métodos, até então tradicionais, não possibilitavam o controle na distribuição dos tamanhos de cristalitos. Além disso, o isolamento de tal material era complicado por conta das propriedades coloidais inerentes ao processo de síntese.<sup>32</sup> O novo método se baseava na cristalização da zeólita dentro dos poros de dois tipos de suporte inerte (negros de fumo com tamanho de poro distinto), através da impregnação incipiente, seguida de um processo hidrotérmico em autoclave. A Figura 3 representa o crescimento de um cristal da zeólita ZSM-5 no interior do poro no suporte de carbono. Conforme o planejamento de síntese, os cristais não poderiam crescer mais do que o limite do diâmetro dos poros da matriz. O isolamento da zeólita foi feito com uma simples pirólise controlada do suporte. As caracterizações realizadas foram feitas com base em DRX, microscopia de transmissão,<sup>32,33</sup> dessorção de amônia a temperatura programada e MAS-RMN de <sup>27</sup>Al e <sup>29</sup>Si, para investigação de ambientes químicos e razão Si/Al. O tamanho dos cristais da ZSM-5 variou de 20 a 1000 nm de acordo com o tipo de negro de fumo e a fonte metálica.<sup>33</sup>



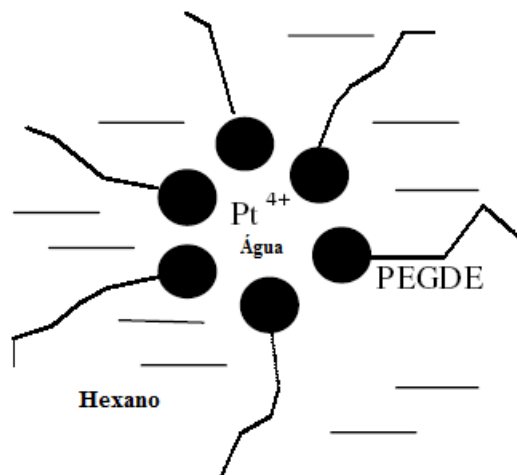
**Figura 3.** Síntese em espaço confinado a partir da cristalização da zeólita ZSM-5 no interior dos poros de uma matriz de carbono, com modificações.<sup>33</sup>

A utilização de zeólitas cristalinas nanométricas abrange um vasto número de reações, como o hidrocraqueamento, a hidroxilação do fenol, a isomerização de xileno e a conversão de metanol para olefinas. Foi verificada a importância do uso de cristais menores para o aumento da atividade nesses processos.<sup>33</sup>

### **1.2.2. Microemulsão**

Algo que é imprescindível para muitas reações onde se tem a utilização de um catalisador com uma fase metálica ativa, é que esse apresente uma alta área superficial ou uma boa dispersão metálica.<sup>34</sup> Boa parte dos trabalhos que tratam de preparação de materiais se refere ao método de microemulsão como uma técnica capaz de gerar nanopartículas de óxidos com boas características, tais como: dispersibilidade, uniformidade, baixo grau de aglomeração e distribuição homogênea de tamanho, além de um bom controle na área superficial, quando comparado a outros métodos.<sup>35-38</sup>

Microemulsão é uma espécie de dispersão coloidal com estabilidade termodinâmica, isotrópica, transparente e formada por dois líquidos imiscíveis (exemplo, solução aquosa de um metal e um hidrocarboneto), estabilizados por surfactantes ou co-surfactantes.<sup>10,12,34,36</sup> A primeira vez que se mencionou esse termo foi em 1959, onde Schulman definiu microemulsão como um sistema formado através da adição de um álcool alifático, que seria o co-surfactante, a uma simples emulsão.<sup>12</sup> Vale ressaltar que dependendo da razão entre os líquidos imiscíveis - denominados como óleo e água - e o balanço hidrofílico-lipofílico do surfactante, podem ser formadas as chamadas micelas de óleo dispersas no meio aquoso, ou então, as micelas reversas de água dispersas na fase oléica, conforme representação na Figura 4.<sup>12,34</sup>



**Figura 4.** Esquema representativo de uma micela reversa, com íons  $Pt^{4+}$  no núcleo de água, formada por moléculas de pentaetilenoglicoldodeciléter (PEGDE), dispersa em hexano, com modificações.<sup>12</sup>

Ao se misturar dois líquidos que são imiscíveis e manter uma agitação, a tendência é que haja a formação de gotículas de um deles disperso no outro, dependendo da concentração de cada um, e o sistema fique homogêneo. Acontece que, quando a agitação é interrompida, há a separação das fases líquidas. O intervalo entre o fim da agitação e o início da separação dos líquidos é denominado tempo de vida da emulsão. Quanto menor esse tempo, menos estável é o sistema. Para aumentar essa estabilidade é necessário compreender a Equação 1:

$$\Delta G = G_2 - G_1 = \gamma i \times \Delta S \dots\dots\dots \text{Equação 1}$$

onde  $\gamma i$  se refere à tensão superficial existente entre a fase aquosa e a oleica e  $\Delta S$  à variação da área interfacial.

Para que haja a formação espontânea de um sistema estável como a microemulsão, o valor de  $\Delta G$  deve tender a zero. Acontece que é essencial que se tenha um aumento na área interfacial governada por  $\Delta S$  para atingir um número considerável de estruturas micelares dispersas em uma fase contínua. Esse objetivo é atingido com o fornecimento de energia mecânica para manter a agitação do sistema. Entretanto, quando ela é interrompida, a tensão

superficial volta a prevalecer, as gotículas coalescem e há a separação das fases. Logo, para se ter um valor de  $\Delta G$  baixo, é necessário então diminuir a tensão interfacial da dispersão; isso compensaria o aumento da área interfacial.<sup>39</sup>

Os agentes tensoativos têm a propriedade fundamental de diminuir a tensão entre as fases. Entretanto, a maioria deles não consegue evitar a separação de fases; isso faz com que as emulsões sejam termodinamicamente instáveis. A diferença para as microemulsões é que essas têm uma estabilização adicional devido à presença de um co-tensoativo. Ele tem o papel de diminuir a tensão superficial a valores inferiores aos proporcionados pelos agentes emulsivos.<sup>39</sup>

Um tensoativo é composto por uma cadeia de hidrocarboneto com oito a dezoito átomos e por um grupo polar. Dependendo desse grupo, os tensoativos podem ser não-iônicos, catiônicos, aniônicos ou anfóteros. Um catiônico possui a fórmula  $R_nX^+Y^-$ , onde R é a cadeia apolar, X é o elemento correspondente à parte catiônica e Y é um contra íon. Como exemplo, tem-se o brometo de cetiltrimetilamônio ( $CH_3(CH_2)_{15}N^+(CH_3)_3Br^-$ ). Os tensoativos aniônicos mais utilizados são os que apresentam sais de ácidos carboxílicos monopróticos ou polipróticos com metais alcalinos ou alcalinos terrosos, além de ácidos como sulfúrico, sulfônico e fosfórico contendo um substituinte de hidrocarboneto saturado ou insaturado. Dentre os mais utilizados, destaca-se o dodecilsulfato de sódio ( $CH_3(CH_2)_{11}SO_4^-Na^+$ ). Com relação aos anfóteros, pode haver a predominância de uma das espécies, positiva, negativa ou neutra; tudo vai depender do pH da solução. Dentre os mais comuns, destacam-se o N-alkil e C-alkil betaina e sultaina, bem como o álcool amino fosfatidil. Os tensoativos não-iônicos são derivados do polioxietileno, polioxipropileno ou polialcoóis, de ésteres de carboidratos, amidas de alcoóis graxos e óxidos de amidas graxas. Um exemplo comumente usado é o polioxietileno (9-10) p-tercotil fenol; relatado usualmente como Triton X-100.<sup>40</sup>

Considerando ainda o caso mais comum para a síntese de nanopartículas, que é com o uso de micelas reversas, tem-se que levar em conta o tamanho e a forma dos materiais que podem ser formados a partir desse método. Tudo isso depende, por exemplo, do tamanho da micela de solução aquosa formada, que por sua vez, será dependente tanto da razão entre água e surfactante, quanto do tipo de surfactante utilizado. A escolha por tal estabilizante pode ser correlacionada com o número e tamanho das cadeias hidrofílicas dele.<sup>12</sup>

O mais interessante desse método é o fato das microemulsões funcionarem como microreatores para as sínteses. Nelas, os reagentes são bem dispersos em um pequeno espaço, delimitado pelo núcleo, aumentando bastante a possibilidade de ocorrência de uma nucleação uniforme em seu interior.<sup>10,37</sup>

Existem diversos processos de preparação de materiais onde se utiliza a técnica da microemulsão. Bai et al.<sup>10</sup> fizeram o estudo do controle de morfologia de materiais nanoestruturados de  $\text{CeO}_2$  a partir do método da microemulsão. Eles conseguiram preparar nanopartículas de tal óxido por meio de um sistema de microemulsão constituído de um surfactante (Triton X-10), água, ciclohexano e um co-surfactante (1-butanol). Foram feitas análises de DRX, MET e MEV para a determinação do tamanho e forma dos materiais. As diferentes temperaturas durante o processo em autoclave possibilitaram morfologias distintas do óxido.

Os gases denominados  $\text{NO}_x$ , que são os grandes responsáveis pelas precipitações ácidas, são constantemente lançados dos veículos e outras fontes durante a queima de combustíveis fósseis. Muitos catalisadores, como o de três vias baseados em platina e ródio, ainda são muito caros e limitados quanto à total eficácia na remoção desses gases. Li et al. resolveram fazer uso do método de microemulsão para gerar uma melhor dispersão da fase metálica e, conseqüentemente, uma melhor difusão do  $\text{NO}_x$  no interior dos poros dos materiais. Tudo isso porque tal método, como já foi falado, proporciona um melhor controle no tamanho das partículas e na área superficial. No trabalho foi feita a preparação de óxidos mistos de Mn e Zr utilizando tal método, com o objetivo de ampliar a quantidade de espécies  $\text{NO}_x$  adsorvidas. Os experimentos

de adsorção/dessorção de NO<sub>x</sub> foram avaliados por dessorção a temperatura programada e demonstraram que para um teor de 40% em mol de MnO<sub>2</sub> nos óxidos mistos, o máximo que se teve de adsorção da espécie por grama do adsorbato foi de 27,66 mg. Para o teor de 2%, a quantidade foi de 7,61 mg. Isso demonstra que esse material, com o maior teor, pode ser um ótimo adsorvente para a remoção de NO<sub>x</sub>.<sup>38</sup>

## **1.3. Aplicação dos catalisadores**

### **1.3.1. Produção de biodiesel pela transesterificação**

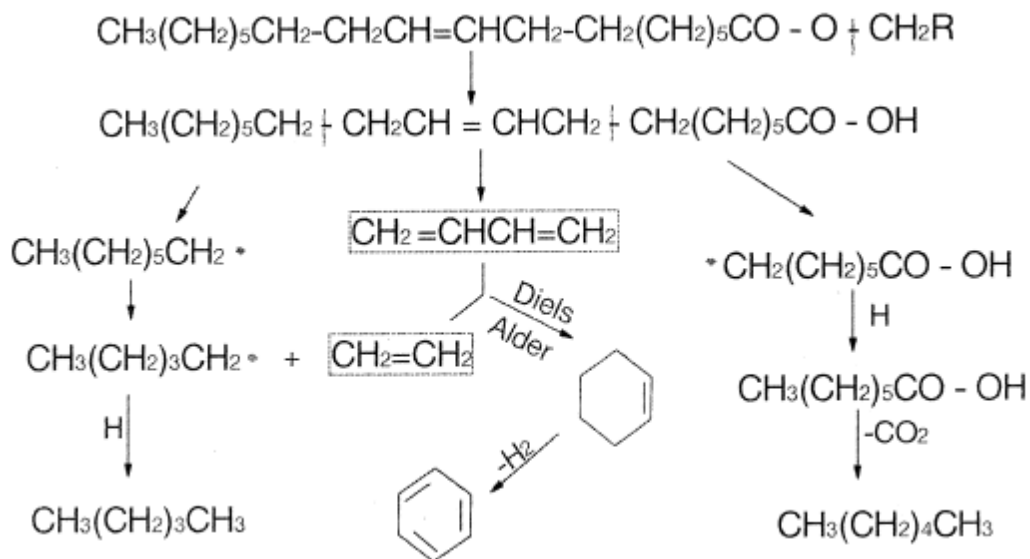
O petróleo, matriz para a produção de combustíveis como a gasolina e o diesel, é a fonte de energia mais consumida no mundo, entretanto, seu uso intensivo tem ocasionado dois grandes problemas: o principal deles é o impacto ambiental, advindo dos grandes níveis de poluição gerada pelos gases tóxicos produzidos na queima de tais combustíveis. A outra questão problemática é a diminuição das reservas petrolíferas já que o petróleo não é renovável. Uma alternativa para tentar superar tais problemas é a opção por fontes de energia que sejam renováveis e menos tóxicas.<sup>41,42</sup> O biodiesel é uma das escolhas mais apropriadas porque além de apresentar as características citadas anteriormente, possui um alto ponto de inflamação, alto número de cetano, baixa viscosidade, biodegradabilidade<sup>43</sup> e redução na emissão de espécies SO<sub>x</sub>, CO, hidrocarbonetos parcialmente queimados e de materiais particulados.<sup>44</sup>

Conforme definição estabelecida pela ASTM (Sociedade Americana de Testes e Materiais), biodiesel envolve todo o tipo de éster de cadeia longa oriundo de fontes biológicas renováveis e não-tóxicas (exemplo, óleos vegetais e gorduras animais).<sup>41,45</sup> O biodiesel pode ser utilizado tanto puro quanto misturado parcialmente ao diesel convencional.<sup>46</sup> Além disso, os motores de ignição a diesel por compressão, para o uso dessa fonte renovável, quase não são modificados.<sup>44</sup>



No Brasil o uso do biodiesel já está bastante difundido. A Lei nº 11.097 de 2005 traz como obrigatória a adição de uma percentagem mínima de biodiesel ao próprio óleo diesel para que esse seja comercializado em qualquer região do país.<sup>46</sup> O percentual que está sendo utilizado atualmente é de 5%.<sup>47</sup>

Entre as diversas formas existentes para a produção de biodiesel, pode-se destacar as três mais conhecidas: craqueamento térmico (pirólise), microemulsão e, a mais comum, transesterificação.<sup>45</sup> O craqueamento térmico consiste da conversão de um material em outro a partir do aquecimento, ou seja, há quebras de ligações para geração de moléculas menores. Seguindo o contexto, os materiais mais utilizados na pirólise são os óleos vegetais e gorduras animais, principalmente nas regiões onde os depósitos de petróleo são menos numerosos ou estão em falta. Os produtos obtidos da pirólise de óleos em geral são alcanos, alcenos, alcadienos, ácidos carboxílicos e aromáticos. Os esquemas reacionais da decomposição térmica observada em triglicerídeos podem ser descritos na Figura 5.<sup>42</sup>



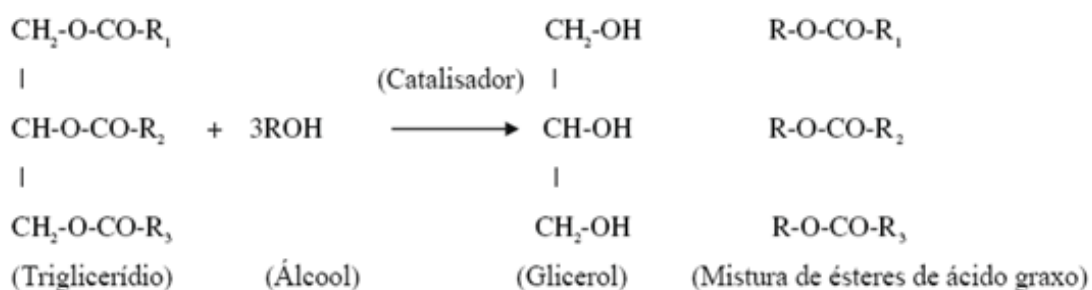
**Figura 5.** Etapas da decomposição térmica de triglicerídeos.<sup>42</sup>

Outra forma de obtenção é a partir das microemulsões, que podem ser obtidas com óleos vegetais, algum éster e o dispersante.<sup>45</sup> Elas permitem a produção de combustíveis menos viscosos, quando comparados aos óleos

vegetais, entretanto, com menor conteúdo energético e menor número de cetano. Além disso, gera depósitos de carbono nos motores e aumentam a viscosidade do óleo de lubrificação.<sup>41</sup>

Por fim, tem-se a transesterificação como a técnica de produção de biodiesel mais utilizada e divulgada na literatura. Esse processo, também conhecido como alcoólise, é a reação de um óleo ou gordura com um álcool para a formação de éster e glicerol.<sup>41-43,48</sup> Diversos tipos de álcool têm sido utilizados para esse fim, entretanto, os mais comuns na reação são o etanol e o metanol, por conta de disponibilidade e preço.<sup>43</sup>

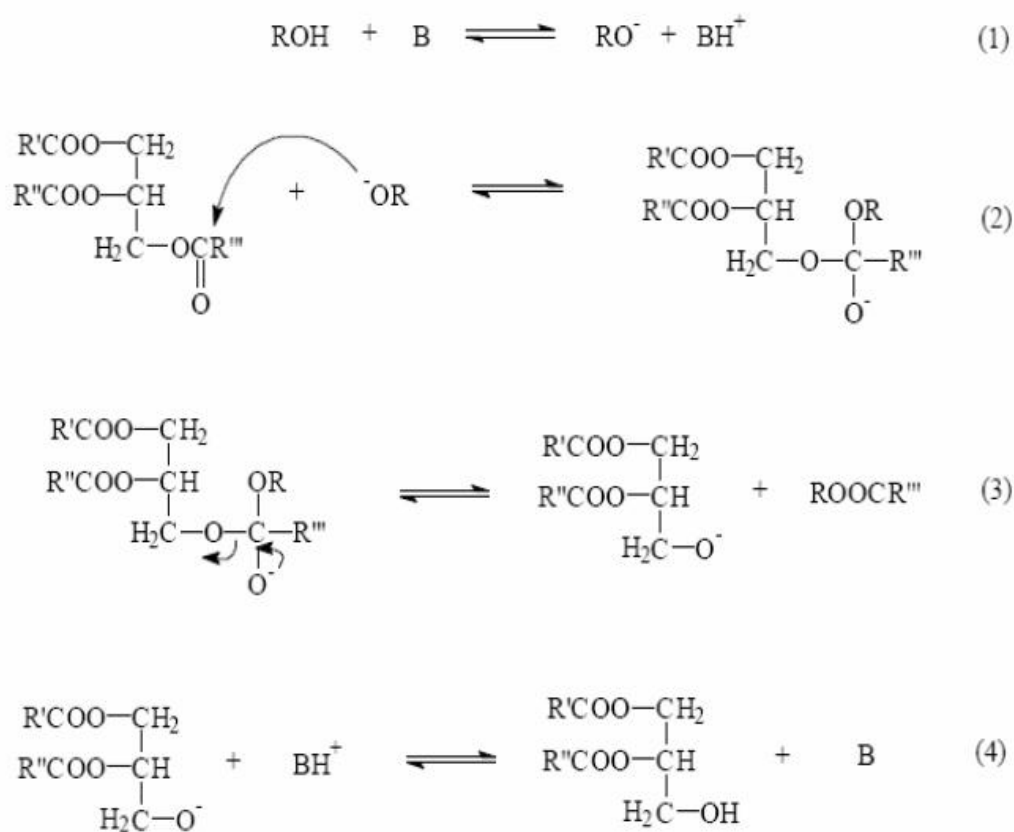
Essa reação pode ser catalisada por uma base ou um ácido. A melhor opção são os hidróxidos de metais alcalinos por conta da alta atividade, além da fácil obtenção e baixo custo. Entretanto, uma quantidade de água acaba sendo produzida quando se tem a reação entre o hidróxido e o álcool. Além disso, os alcoóis utilizados, principalmente o etanol, já têm em sua constituição uma percentagem de água. A presença dela pode levar a uma reação secundária não desejada: a saponificação, que é a hidrólise básica do triglicerídeo, levando a formação de glicerol e sal do ácido graxo (sabão). Isso diminui o rendimento do biodiesel e dificulta a separação do éster e o glicerol.<sup>41,44</sup>



**Figura 6.** Esquema simplificado da reação de transesterificação, com adaptações.<sup>41</sup>

A Figura 6 indica a representação genérica da reação entre um triglicerídeo e um álcool, onde R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> e R<sub>3</sub> representam as cadeias de carbono oriundas dos ácidos graxos. O mecanismo para a transesterificação catalisada por uma

base, mostrado na Figura 7, é dividido em quatro etapas. Inicialmente a reação entre o álcool e a base forma o alcóxido, fazendo com que a base fique protonada (Etapa 1). Em seguida, há um ataque nucleofílico do alcóxido no carbono do grupo acila presente no triglicerídeo. Há a formação de um intermediário tetraédrico (Etapa 2). O rearranjo do intermediário resulta na formação de um éster de ácido graxo e do alcóxido referente ao diglicerídeo (Etapa 3). O alcóxido desprotona a base e retoma a função alcoólica do diglicerídeo (Etapa 4). Na última etapa, o diglicerídeo está propício para reagir com uma segunda molécula de álcool, até que se tenha a mistura de ésteres e o glicerol.<sup>42,45</sup>



**Figura 7.** Esquema reacional para a transesterificação catalisada por uma base.<sup>45</sup>

A preferência pela catálise heterogênea na reação de transesterificação é citada por Semwal et al.<sup>49</sup>, com base na pesquisa de outros autores. Existe a possibilidade de reutilização do próprio catalisador e um menor consumo dele. Entretanto, o autor cita uma desvantagem para esse tipo de catálise; com a

formação de três fases (óleo, álcool e catalisador) os processos difusionais se tornam mais complicados, o que acarreta uma diminuição na velocidade do processo. Apesar disso, esse problema pode ser evitado com a utilização de algum co-solvente como o tetrahidrofurano (THF), dimetilsulfóxido (DMSO), n-hexano, dentre outros.

São muitos os exemplos de processos heterogêneos de catálise na transesterificação, principalmente com o uso de sólidos básicos. Ilgen<sup>50</sup> trabalhou com a dolomita na reação entre óleo de canola e metanol. O mineral foi decomposto para a mistura dos óxidos de cálcio e magnésio. Foi realizado um estudo da relação entre a temperatura de calcinação do catalisador e a atividade na reação, bem como, dos parâmetros dela: razão molar entre o metanol e o óleo, temperatura do processo, quantidade de catalisador e tempo. Na razão de 6:1 (álcool:óleo) com 3% em massa de catalisador, após 3 h de reação, foi obtido 91,78% de biodiesel. Samart et al.<sup>51</sup> também tiveram ótimos resultados na reação de transesterificação de óleo de soja com metanol, a partir do uso de iodeto de potássio suportado, por meio de uma impregnação incipiente, na sílica mesoporosa. A proporção foi de 16:1 do álcool em relação ao óleo, com 5% do material utilizado como catalisador a 70 °C por 8 h. As conversões foram de 90%

Wang et al.<sup>52</sup> trabalharam com óxido de magnésio na ordem de 60 nm para a transesterificação de óleo de soja, utilizando metanol supercrítico e subcrítico em um sistema de reação a alta temperatura e pressão. Foram feitas comparações com o mesmo sistema sem catalisador variando a quantidade do óxido nanométrico, a temperatura reacional e razão molar entre óleo e álcool. A conversão para ésteres metílicos de ácidos graxos passou de 99,28% a uma temperatura de 260 °C, com 3% em massa do catalisador e em um tempo de 10 minutos.

#### **1.4. Objetivos do Trabalho**

O trabalho proposto traz como objetivo a síntese de óxido de magnésio através de duas técnicas principais: a impregnação incipiente e a microemulsão. Foram utilizados outros métodos comparativos bastante relatados na literatura, como a síntese hidrotérmica, o sol-gel e a decomposição térmica do precursor metálico. Todos os materiais foram caracterizados para saber se os métodos propostos levaram a um controle e distribuição homogênea de tamanho e forma das partículas, além da força básica dos sítios. A ideia final para aplicação dos óxidos com potencial catalítico foi na reação de transesterificação do óleo de soja com metanol. O objetivo principal foi avaliar o efeito do tamanho dos cristalitos, da força básica e da área superficial na atividade catalítica.

Capítulo

2

*Procedimento*  
*Experimental*

## 2. Metodologia

### 2.1. Materiais

- Amostras de negro de fumo (*carbon black*) obtidas da Cabot Brasil Indústria e Comércio Ltda., com as seguintes denominações: Monarch 120, Monarch 280, Monarch 570, Monarch 580 e Monarch 1400;
- Cloreto de magnésio hexahidratado,  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , pureza  $\geq 99,0\%$ , Sigma-Aldrich;
- Óxido de magnésio comercial,  $\text{MgO}$ , pureza  $\geq 99,0\%$ , Sigma-Aldrich;
- Hidróxido de amônio,  $\text{NH}_3(\text{aq})$ , solução 28-30%, Vetec;
- Hidróxido de sódio,  $\text{NaOH}$ , pureza  $\geq 98,0\%$ , Sigma-Aldrich;
- Álcool etílico absoluto,  $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ , pureza  $\geq 95,0\%$ , Vetec;
- Nitrato de prata,  $\text{AgNO}_3$ , pureza  $\geq 99,5\%$ , Fluka;
- Ciclohexano P.A.,  $\text{C}_6\text{H}_{12}$ , pureza  $\geq 99,0\%$ , Vetec;
- 1-butanol,  $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$ , pureza  $\geq 99,9\%$ , Sigma-Aldrich;
- Triton<sup>®</sup> X-100,  $(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{O}$ , Sigma-Aldrich;
- Óleo de soja refinado, Soya<sup>™</sup>;
- Álcool metílico P.A. ACS,  $\text{CH}_3\text{OH}$ , pureza  $\geq 99,8\%$ , Vetec;
- Fluoreto de potássio anidro,  $\text{KF}$ , pureza  $\geq 99,9\%$ , J. T. Baker;
- Sulfato de magnésio heptahidratado,  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , pureza  $\geq 98,0\%$ , Vetec;
- Cloreto de sódio,  $\text{NaCl}$ , pureza  $\geq 99,5\%$ , Vetec;
- Peneira molecular 3Å, Sigma-Aldrich;
- Brometo de potássio,  $\text{KBr}$ , pureza  $\geq 99,5\%$ , Merck;
- $\alpha$ -alumina,  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , pureza  $\geq 99,0\%$ , Sigma-Aldrich;
- Ar sintético 5.0,  $\text{N}_2 + \text{O}_2$  ( $80 \pm 0,5\%$  e  $20 \pm 0,5\%$ ), White Martins;
- Dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ), pureza  $\geq 99,9\%$ , White Martins;
- Nitrogênio ( $\text{N}_2$ ) 5.0, pureza  $\geq 99,999\%$ , White Martins;
- Água purificada por osmose reversa (Q842-210, Quimis).

## 2.2. Caracterização das amostras de negro de fumo: estudo do suporte para a impregnação incipiente

Todas as amostras de negro de fumo foram analisadas previamente à preparação dos catalisadores. Foram feitas avaliações de área superficial, volume e tamanho de poro dos materiais, sem nenhum pré-tratamento. Avaliou-se também a possibilidade da existência de alguma fase cristalina através da difração de raios X. Além disso, foram utilizadas outras técnicas complementares como a espectroscopia no infravermelho e a análise térmica, para avaliar o comportamento dos materiais frente a um aquecimento controlado e determinar a temperatura ideal de calcinação das amostras.

## 2.3. Síntese dos óxidos de magnésio

Para todos os procedimentos descritos abaixo, utilizou-se como precursor metálico o cloreto de magnésio hexahidratado ( $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) descrito na lista de materiais.

### 2.3.1. Impregnação incipiente

O óxido foi preparado por meio do método de impregnação incipiente utilizando as amostras de negro de fumo como suporte. Inicialmente, os suportes foram previamente secos em uma estufa convencional a  $150\text{ }^\circ\text{C}$  por 8-12 h. O volume da solução do precursor usada para impregnar os suportes foi calculado a partir da Equação 2, descrita por Figueiredo et al.<sup>53</sup>:

$$V = V_p \cdot m \dots\dots\dots \text{Equação 2}$$

onde  $V$  (mL) representa o volume de solução para a impregnação,  $V_p$  (mL/g) é o volume de poros do suporte e  $m$  (g), a massa do suporte a ser impregnado.

Para o método em questão, considerou-se apenas a densidade do cloreto de magnésio hexahidratado nas soluções para o cálculo da massa a ser utilizada,



levando em conta o volume calculado pela Equação 2. A massa encontrada foi solubilizada com uma mistura 1:1 de água destilada e álcool etílico absoluto totalizando o volume a ser utilizado para cada suporte. A adição dos solventes foi feita por meio de micropipetas de 1000 e 100  $\mu\text{L}$ .

Por fim, pesou-se cada amostra de negro de fumo já seca em balões de fundo redondo e adicionou-se, gota a gota, para cada uma delas, as soluções metálicas obtidas anteriormente. Todo o processo de adição foi acompanhado por uma agitação magnética constante. Em seguida, os suportes impregnados passaram por uma secagem controlada para a retirada dos solventes e permanência do precursor nos poros. Esse procedimento foi realizado em um rotaevaporador (RE-120, Büchi) no vácuo, com um banho a 80 °C e por um período de 4 h. Posteriormente, as amostras foram transferidas, em pequenas porções, para cadinhos e calcinadas em um forno tipo mufla (EDG – Modelo 3P-S) a 550 °C por 4 h, usando uma rampa de aquecimento de 10 °C  $\text{min}^{-1}$  em atmosfera de ar sintético, para favorecer a queima dos suportes.

### **2.3.2. Microemulsão**

A preparação de nanopartículas de MgO foi feita com base em uma adaptação do trabalho de Bai et al.<sup>10</sup> Inicialmente, preparou-se uma solução aquosa do precursor metálico para um volume de 5 mL com água destilada. Em seguida, foi feita a solução do hidróxido de sódio (NaOH), também com o mesmo volume. Ambas foram misturadas, agitadas e reservadas para a posterior utilização.

A próxima etapa foi preparar a microemulsão, para só então, adicionar a solução formada pelo precursor e o agente precipitante. Para tal, adicionou-se em um béquer o ciclohexano e o surfactante Triton X-100 sob agitação. Logo em seguida, o 1-butanol, que atua como co-surfactante, foi sendo adicionado lentamente e com permanência de agitação no sistema. Ela foi mantida por cerca de 30 min. até que a mistura se tornasse transparente. Para saber se a microemulsão realmente tinha sido formada, a agitação mecânica foi cessada e

esperou-se cerca de 5 min. Não houve alteração na parte visual e a mistura permaneceu transparente indicando a estabilidade da microemulsão formada. Após todo esse procedimento, a solução contendo o precursor e o agente precipitante foi misturada à micromulsão formada no béquer. A agitação foi retomada por mais 10 min.

Na última etapa de preparação do sistema, a solução resultante foi dividida em duas partes de 50 mL e transferida para dois copos de teflon, com capacidade de 70 mL cada. Esses foram fechados e colocados em autoclaves de aço, utilizadas como reator-digestor de alta pressão, confeccionadas pela Fortelab - Fornos Técnicos de Laboratório. Elas foram mantidas em uma estufa convencional a 80 °C por um período de 2 h. A razão molar utilizada no método foi a seguinte:

<b>H<sub>2</sub>O</b>	<b>:</b>	<b>Triton X-100</b>	<b>:</b>	<b>1-butanol</b>	<b>:</b>	<b>ciclohexano</b>
25		1		2		30

Após o resfriamento natural das autoclaves até à temperatura ambiente, houve a separação da fase sólida por decantação seguida de filtração com o auxílio de um filtro de placa sinterizada, com capacidade de 150 mL e porosidade tipo F, e de uma bomba de vácuo (Marconi - Modelo MA 057/2). Os materiais obtidos foram lavados várias vezes com água destilada para a remoção dos íons residuais e, por fim, com álcool etílico absoluto. Foi realizado o teste do cloreto com o filtrado a partir de uma solução de 0,2 mol L<sup>-1</sup> de nitrato de prata (AgNO<sub>3</sub>). As amostras foram então secas na estufa à vácuo (Q-819V2, Quimis) a 120 °C por 2 h. Para a obtenção do óxido de magnésio, tais amostras foram calcinadas a 450 °C por 2 h, com uma rampa de 10 °C min<sup>-1</sup>, no forno tipo mufla, em atmosfera de ar estático.

### **2.3.3. Métodos comparativos**

Para fins de comparação dos métodos propostos, impregnação incipiente e microemulsão, trabalhou-se com alguns métodos já divulgados na literatura: sol-gel, síntese hidrotérmica e decomposição térmica do precursor metálico. Além disso, utilizou-se o óxido comercial, sem tratamento térmico, como padrão para as análises.

#### **2.3.3.1. Sol-gel**

Para esse método, o óxido foi preparado a partir da titulação de uma solução do mesmo precursor metálico utilizado no método de impregnação incipiente, tendo como agente precipitante adicionado o hidróxido de amônio ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ). A razão molar entre o precursor e o hidróxido foi de 1:20.

A primeira etapa consistiu na preparação da solução do precursor metálico, com água destilada, em um balão de 100 mL. Ela então foi transferida para um béquer de 250 mL. Em seguida, preparou-se a solução de hidróxido de amônio ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) a partir de sua diluição com água destilada, completando 100 mL. Essa solução foi transferida para uma bureta de 50 mL.

A etapa seguinte foi titular a solução metálica com o hidróxido de amônio ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) diluído. O béquer foi disposto em um banho de ultrassom (UltraCleaner - 1400A, Unique) e o controle da adição do agente precipitante na solução do precursor foi de aproximadamente uma gota por segundo.

Ao final da adição, a mistura permaneceu em repouso para depois ser filtrada com uma bomba de vácuo. Foram feitas sucessivas lavagens com água destilada e, posteriormente, álcool etílico absoluto, para a remoção dos íons cloreto residuais do precursor. Também foi realizado o teste do cloreto com a solução de  $0,2 \text{ mol L}^{-1}$  de nitrato de prata ( $\text{AgNO}_3$ ). O sólido obtido foi seco em uma estufa a vácuo a  $120 \text{ }^\circ\text{C}$  por 2 h.

Após todo o tratamento, o sólido foi transferido para um cadinho e calcinado nas seguintes condições: 450 °C por 2 h em atmosfera de ar estático e uma rampa de 10 °C min<sup>-1</sup>.

### **2.3.3.2. Síntese hidrotérmica**

Outro método utilizado para a preparação do óxido de magnésio foi a síntese hidrotérmica, também utilizada por Ding et al.<sup>54</sup> O primeiro passo foi preparar uma solução de 50 mL do hidróxido de sódio, utilizado como agente precipitante. A essa solução foi misturado o precursor metálico puro seguindo uma proporção molar de 1:2 (MgCl<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O:NaOH). A mistura foi então transferida para um copo de teflon de 70 mL e permaneceu sob agitação magnética branda, para que o sistema ficasse bem homogêneo.

A próxima etapa foi colocar o copo de teflon em uma autoclave de aço. Essa autoclave fechada foi mantida em uma estufa convencional por um intervalo de 2 h a 80 °C. Após esse período, a autoclave foi retirada da estufa e resfriou gradualmente até a temperatura ambiente. Depois disso, o material coletado do copo de teflon foi filtrado em vácuo e lavado diversas vezes com água destilada e etanol absoluto. Assim como no método sol-gel, foi realizado o teste do cloreto para confirmar a completa eliminação dos íons residuais.

Por fim, o material foi separado em uma placa de Petri e seco na estufa a vácuo a 120 °C por 2 h. Ainda nessa etapa, ele foi adicionado em um cadinho e passou pelo processo de calcinação seguindo as mesmas condições citadas no método sol-gel para a obtenção do óxido de magnésio, item 2.3.3.1.

### **2.3.3.3. Decomposição térmica do precursor metálico**

Certa quantidade do precursor metálico de magnésio foi colocado em um cadinho e levado diretamente ao forno tipo mufla, sem nenhum pré-tratamento. A condição de calcinação para ele foi a mesma que a utilizada no método de impregnação incipiente já citado, item 2.3.1.

A Tabela 1 indica a notação de todas as amostras de óxido de magnésio sintetizadas pelos diferentes métodos que foram abordados no trabalho.

**Tabela 1.** Notação das amostras de óxido de magnésio.

Método	Notação da Amostra
Impregnação incipiente	I-Mg-X <sup>a</sup>
Microemulsão	ME-Mg-TX <sup>b</sup>
Sol-gel	MgO-SG
Síntese hidrotérmica	MgO-SH
Decomposição térmica do precursor	MgO-P
Óxido de magnésio comercial	MgO-C

<sup>a</sup> X indica a especificação do negro de fumo utilizado. Ex., I-Mg-120 se refere ao óxido de magnésio obtido a partir do método de impregnação incipiente com o negro de fumo Monarch-120.

<sup>b</sup> TX é a abreviação para Triton X-100, o surfactante utilizado no método da microemulsão.

## 2.4. Caracterização estrutural dos materiais preparados

Todos os materiais tiveram sua caracterização realizada depois do tratamento térmico na mufla. Para avaliação estrutural e textural dos catalisadores, foram feitas análises de difração de raios X (DRX), para identificar as fases cristalinas, e de área superficial, volume e diâmetro de poro. Observou-se também a estabilidade delas, frente a processos de análise térmica. Utilizou-se também da espectroscopia no infravermelho para destacar as ligações nos compostos, principalmente entre o metal e o oxigênio. O tratamento das curvas de análise térmica foi feito com os programas *Universal Analysis* (TA Instruments, versão 3.1E) e *Origin 5.0*. Para a análise e geração das figuras referentes aos espectros de infravermelho e aos difratogramas, foram utilizados os programas *OPUS* (Bruker, versão 3.1) e *Origin 5.0*.

### 2.4.1. Difração de raios X (DRX)

A obtenção dos difratogramas foi feita em um difratômetro, Bruker D8 FOCUS, com radiação  $\text{CuK}\alpha = 1,5418 \text{ \AA}$ , voltagem de 40 kV e amperagem de 20 mA. A faixa de varredura do ângulo de Bragg ( $2\theta$ ) para as amostras de óxido de magnésio foi de 5 a  $85^\circ$  com velocidade angular de  $1^\circ \text{ min}^{-1}$ . A identificação de todas as fases cristalinas foi feita através de comparações com o banco de dados PDF II do ICDD realizado no software EVA e com informações descritas na literatura em geral.

A partir dos picos de difração obtidos nos difratogramas, foi possível calcular o tamanho médio dos cristalitos de cada óxido. Para tal, utilizou-se a Equação 3 de Debye-Scherrer<sup>55,56</sup>:

$$D_{\text{DRX}} = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta} \dots\dots\dots \text{Equação 3}$$

onde  $D_{\text{DRX}}$  representa o tamanho médio da partícula;  $k$  é uma constante associada a forma da partícula e, em geral, assume um valor igual a 0,9;  $\lambda$  é o comprimento de onda da radiação  $\text{CuK}\alpha$ ;  $\beta$  é a largura a meia altura do pico em radiano e  $\theta$  se refere ao ângulo de Bragg.

Em geral o valor de  $\beta$  utilizado corresponde ao pico mais intenso referente a um plano de difração  $hkl$  ou à média dos picos mais intensos.

### 2.4.2. Análise textural (isotermas de adsorção/dessorção de $\text{N}_2$ , área superficial BET, volume e distribuição de poros pelo método BJH)

Todas as isotermas de adsorção e dessorção, bem como as áreas superficiais, tamanho e volume de poros foram obtidos em um analisador de fisiosorção/quimiosorção ASAP 2020C da Micromeritics na temperatura do nitrogênio líquido ( $-196^\circ \text{C}$ ). As amostras passaram por uma etapa de

tratamento *in-situ* com evacuação a 300 °C em um período de 4 h antes da análise. A construção das curvas de distribuição de poros se baseou em equações, disponíveis no *software* do equipamento, que geraram as melhores curvas. Para as amostras de negro de fumo puras, utilizou-se o modelo *Carbon Black* STSA com correção padrão. Para o óxido de magnésio obtido pelas diferentes técnicas, utilizou-se o modelo *Halsey*, também com correção padrão.

### **2.4.3. Análise térmica (TG/DTG/DTA)**

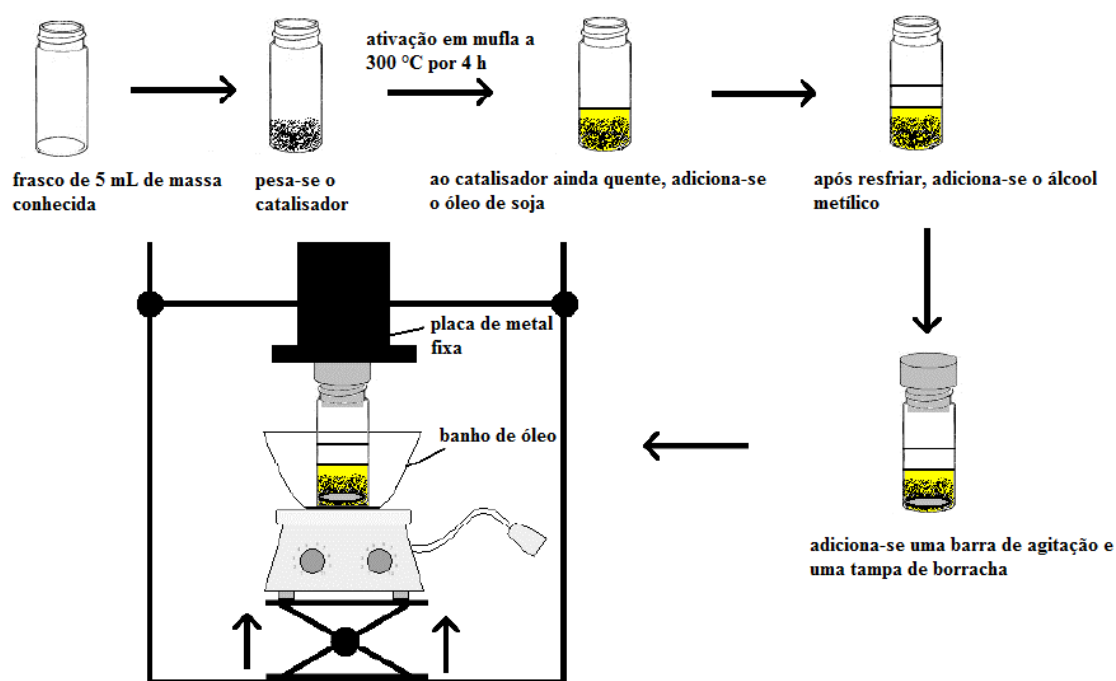
As curvas de TG-DTA foram coletadas em um analisador térmico simultâneo modelo SDT 2960 da TA Instruments, com taxa de aquecimento de 10 °C min<sup>-1</sup> da temperatura ambiente ( $\cong$  25 °C) até 800 °C em fluxo de 100 mL por minuto de ar sintético (5.0). Cadinhos de platina, com aproximadamente 15 mg de amostra, foram utilizados em todos os experimentos. Como referência, utilizou-se também cerca de 15 mg de  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

### **2.4.4. Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)**

As análises por infravermelho das amostras do negro de fumo e do óxido de magnésio foram realizadas em um espectrômetro FTIR, modelo Nicolet 6700 da Thermo Scientific, equipado com um detector DTGS. Para ambos os casos foram utilizadas 128 varreduras com 4 cm<sup>-1</sup> de resolução nos espectros. Para as análises com o negro de fumo foram preparadas pastilhas de KBr previamente seco com cerca de 0,1% em massa de cada amostra. Já para o óxido de magnésio obtido pelos diferentes métodos, utilizou-se 1% em massa de cada material.

## 2.5. Teste catalítico do óxido

Para ter conhecimento a respeito da atividade catalítica dos materiais sintetizados, utilizou-se a reação modelo de transesterificação de óleo de soja com metanol. Visando o uso de menos reagente e a realização de mais de uma reação simultaneamente, montou-se um sistema baseado em mini-reatores de vidro para trabalho sob pressão, simulando um reator de batelada. Com essa montagem era possível fazer até seis reações ao mesmo tempo. As etapas estão descritas na Figura 8.



**Figura 8.** Etapas do procedimento utilizado para as reações de transesterificação com óleo de soja e metanol, com modificações.<sup>57</sup>

Os testes iniciais contaram com o uso do óxido comercial puro. Inicialmente, frascos limpos de vidro, com capacidade para 5 mL, foram pesados e tiveram suas massas anotadas para posterior consideração nos cálculos do catalisador seco. Em seguida, certas quantidades do óxido foram pesadas, adicionadas aos frascos e colocadas na mufla para ativação (300 °C por 4 h).



Após esse período, os frascos foram retirados do forno e pesados com os materiais ainda quentes. Pela diferença de massa entre cada frasco com o sólido tratado e vazio, foi possível ter o valor da massa do catalisador anidro. Em seguida, foram adicionadas quantidades de óleo de soja calculadas que puderam cobrir as amostras do óxido ainda quente. Quando os frascos resfriaram, foi colocado o metanol junto com uma pequena barra de agitação e, para vedar os frascos, utilizou-se tampas de borracha. Por fim, todos os frascos foram dispostos em uma espécie de banho de óleo com uma placa de metal fixa para manter a pressão interna dos mini-reatores com o aquecimento e a agitação mantidos por uma placa (Sistema LabCat). A reação foi realizada a 80 °C por 1 h, com agitação mecânica equivalente a 600 rpm (rotações por minuto). Trabalhou-se com razões molares óleo:álcool de 1:6 e 1:9 e com razões mássicas ( $m_{\text{MgO-C}} / m_{\text{óleo}}$ ) de 1, 5 e 10%.

Após o período de reação, o sistema foi resfriado até cerca de 35 °C e os catalisadores foram separados por centrifugação. A fase oleosa de cada frasco contendo o biodiesel foi transferida para funis de separação. Foram feitas três lavagens com solução de NaCl (5% m/m) para eliminar a fase da glicerina. Em seguida, adicionou-se pequenas quantidades de sulfato de magnésio anidro ( $\text{MgSO}_4$ ) às fases oleosas para a retirada de traços de água. Por fim, retirou-se o excesso de álcool com a secagem no rotaevaporador, sob uma condição de baixa pressão e uma temperatura de 80 °C. As amostras foram separadas em novos frascos e mantidas a uma temperatura de mais ou menos 10 °C para posterior análise.

Na tentativa de melhorar os resultados e otimizar a reação para a aplicação dos demais materiais sintetizados, seguiu-se, com algumas modificações, as melhores condições reacionais e procedimentos descritos no trabalho de Liang et al.<sup>44</sup> Eles utilizaram fluoreto de potássio (KF) suportado em óxido de magnésio com o objetivo de atingir uma alta eficiência na produção de biodiesel a partir da reação descrita.

Uma certa quantidade de fluoreto de potássio (KF) e de óxido de magnésio ( $m_{\text{KF}} / m_{\text{MgO}} = 0,7$ ) foi misturada e adicionada em um gral. A mistura foi então bem macerada, pesada, adicionada ao frasco e colocada na mufla para ativação (300 °C por 4 h). As etapas posteriores foram as mesmas descritas anteriormente. Trabalhou-se com um total de 50 mg de cada catalisador com o sal de potássio suportado, uma massa de óleo de 1,0 g, uma quantidade, em moles, seis vezes maior de álcool com relação ao óleo, a temperatura de 70 °C e um tempo de 2 h, mantendo a agitação de 600 rpm.

Os valores de conversão para as reações foram conseguidos a partir da técnica de espectroscopia na região do infravermelho médio, utilizando um modelo de quantificação por FTIR/PLS, relatado no trabalho de Brandão et al.<sup>58</sup> e desenvolvido a partir dos estudos de Ghesti, G. F.<sup>59</sup> O método dos Mínimos Quadrados Parciais (PLS) permite que seja feita uma relação dos dados espectrais com a concentração dos envolvidos na análise, entretanto, isso só pode ser feito se tais dados puderem ser decompostos em suas variações comuns, o que permite a utilização dos dados de concentração. São formados dois conjuntos de vetores e dois de constantes escalares (*scores*), um para os dados do próprio espectro e outro para a concentração dos participantes. A decomposição dos dados espectrais e das concentrações ocorre simultaneamente.<sup>59</sup>

Na construção do modelo de análise por FTIR/PLS, os espectros padrão de óleo de soja e biodiesel foram multiplicados e somados para se ter uma variação de concentração de 0 a 100%. Foram feitas curvas de calibração que apresentaram um valor de  $R^2$  de 0,9999. A validação dos modelos obtidos foi feita a partir da preparação de misturas de óleo:biodiesel, com diferentes proporções, variando de 0 até 100% de biodiesel (m/m). As análises multivariadas foram feitas a partir do método PLS-1 com validação cruzada. As curvas analíticas do modelo apresentaram uma boa correlação entre os valores preditos e os reais.<sup>58</sup>

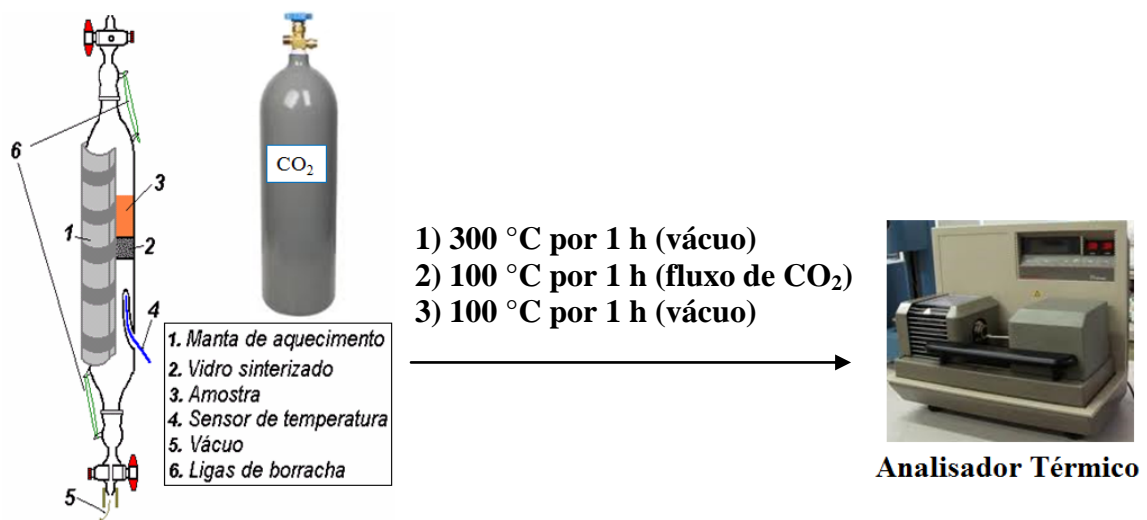
O biodiesel obtido nas reações de transesterificação, com as amostras de óxido de magnésio atuando como catalisador, foi analisado no espectrômetro FTIR, modelo Nicolet 6700 da Thermo Scientific, com o acessório para análise por transmitância. Foram utilizadas janelas de NaCl com a amostra espalhada entre elas, aproximadamente uma gota. Foram feitas 128 varreduras com uma resolução espectral de  $4\text{ cm}^{-1}$ . Os espectros obtidos passaram por um pré-processamento, no programa OPUS 3.1, antes da análise em si. Primeiramente, selecionou-se a região estrutural de  $1555$  a  $650\text{ cm}^{-1}$  onde os espectros foram normalizados com base na faixa de  $1555$  a  $1448,1\text{ cm}^{-1}$ . A normalização priorizou a banda referente ao carbono  $\alpha$  do  $\text{CH}_2$  presente tanto no óleo, quanto no biodiesel. Depois de todas essas etapas, foi utilizado o método de análise quantitativa construído e determinado os valores de conversão para cada reação. Os gráficos para conversão foram conseguidos no programa *Origin 5.0*.

## **2.6. Caracterização básica do MgO: adsorção/dessorção de $\text{CO}_2$ (TPD-TG)**

A análise qualitativa e quantitativa da força básica dos sítios presentes nas amostras do óxido foi realizada com e sem a utilização do fluoreto de potássio (KF) impregnado nos materiais a partir da mesma razão mássica, entre o KF e o óxido, utilizada na reação de transesterificação.

Para o experimento, utilizou-se um esquema montado no próprio laboratório que constava de um reator de vidro, com uma placa porosa em seu interior, envolto por uma manta de aquecimento. As amostras foram colocadas em pequena quantidade, aproximadamente  $50\text{ mg}$ , na placa. Em seguida, elas foram secas a  $300\text{ }^\circ\text{C}$  por  $1\text{ h}$  no vácuo, com o auxílio de uma bomba ligada na extremidade inferior do reator. Após esse período, a temperatura foi estabilizada em  $100\text{ }^\circ\text{C}$  e manteve-se um fluxo positivo de  $\text{CO}_2$  a partir de uma conexão na extremidade superior do reator. A passagem do gás permaneceu

por um período de 1 h. Por fim, o vácuo foi restabelecido e o fluxo de CO<sub>2</sub> interrompido. O sistema ficou a 100 °C no vácuo por mais 1 h para a remoção do excesso de moléculas de CO<sub>2</sub> adsorvidas fisicamente. As amostras foram analisadas posteriormente por TPD-TG com taxa de aquecimento de 10 °C min<sup>-1</sup> da temperatura ambiente (≅ 25 °C) até 800 °C em fluxo de 100 mL por minuto de nitrogênio (5.0).<sup>59</sup> Todo o esquema referente à realização do experimento está descrito na Figura 9.



**Figura 9.** Esquema de adsorção/dessorção de CO<sub>2</sub> utilizado no laboratório.<sup>57,60</sup>

A Equação 4 permite a análise quantitativa dos sítios básicos para cada material com base na quantidade de CO<sub>2</sub> dessorvido, a partir de adaptações do trabalho de Garcia et al.<sup>61</sup> As perdas de massa referentes à dessorção da molécula prova foram normalizadas e convertidas para se ter o total, em milimoles, de CO<sub>2</sub> adsorvido nos sítios por grama do óxido anidro:

$$n_{CO_2} = \frac{m_{CO_2} - m_{cat}}{(m_{ini} - m_{H_2O})MM_{CO_2}} \dots\dots\dots \text{Equação 4}$$

onde  $m_{CO_2}$  corresponde à quantidade de CO<sub>2</sub> dessorvido da superfície do óxido;  $m_{cat}$  se refere à perda de massa dos materiais sem a presença do adsorbato;  $m_{ini} - m_{H_2O}$  à massa anidra do catalisador e  $MM_{CO_2}$  está associado à massa molar do CO<sub>2</sub>.

Capítulo

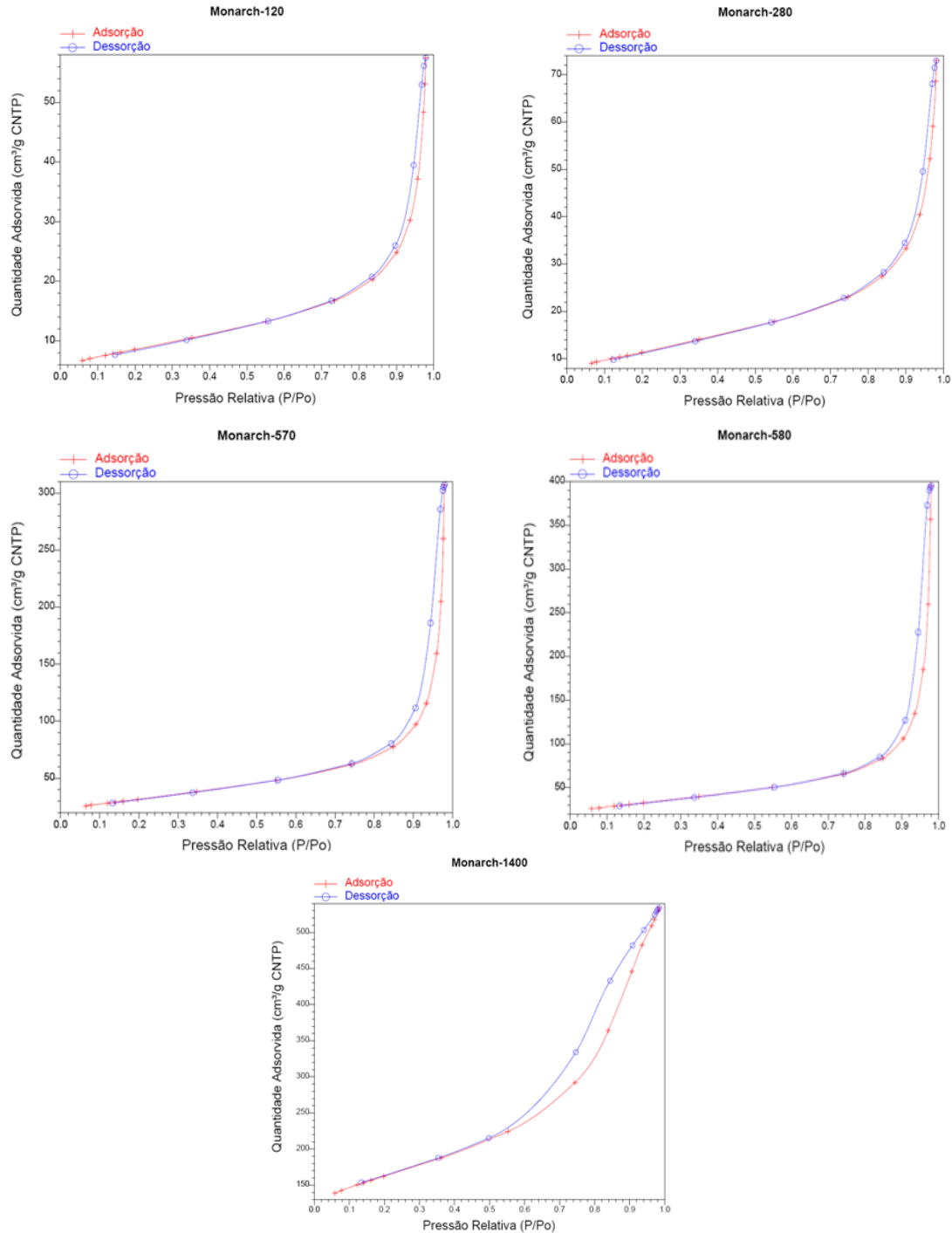
# 3

## *Estudo das amostras de negro de fumo*

### 3. Estudo das amostras de negro de fumo

#### 3.1. Avaliação textural: tamanho e distribuição de poros

As isotermas de adsorção e dessorção das amostras de negro de fumo são apresentadas abaixo na Figura 10.



**Figura 10.** Isotermas de adsorção/dessorção de N<sub>2</sub> para as amostras de negro de fumo do tipo Monarch.

Foram observadas isotermas do tipo IV para as amostras, conforme a classificação BET. Materiais a base de carbono que possuem mesoporos tendem a apresentar um comportamento inicial ascendente até um valor de  $P/P_0$  próximo de 0,20. Em seguida, há um platô com inclinação positiva entre 0,20 e 0,80, indicando a presença de mesoporos. Por fim, há um aumento brusco até a pressão de saturação, o que indica adsorção em multicamadas, típico das isotermas apresentadas.<sup>62</sup> Os materiais em questão tiveram o mesmo comportamento descrito. Há de se destacar também um certo grau de histerese H3 observada nas amostras, com destaque para a Monarch 1400. Isso está associado à existência de poros em fenda oriundos de agregados não rígidos de partículas em forma de placa.<sup>63</sup>

Foi realizada também a análise das áreas superficiais pelo método BET e de microporo pelo t-plot. Além disso, obtiveram-se resultados acerca do volume e tamanho de poro, através do método BJH com base nas curvas de dessorção, Tabela 2.

**Tabela 2.** Caracterização textural das amostras de negro de fumo.

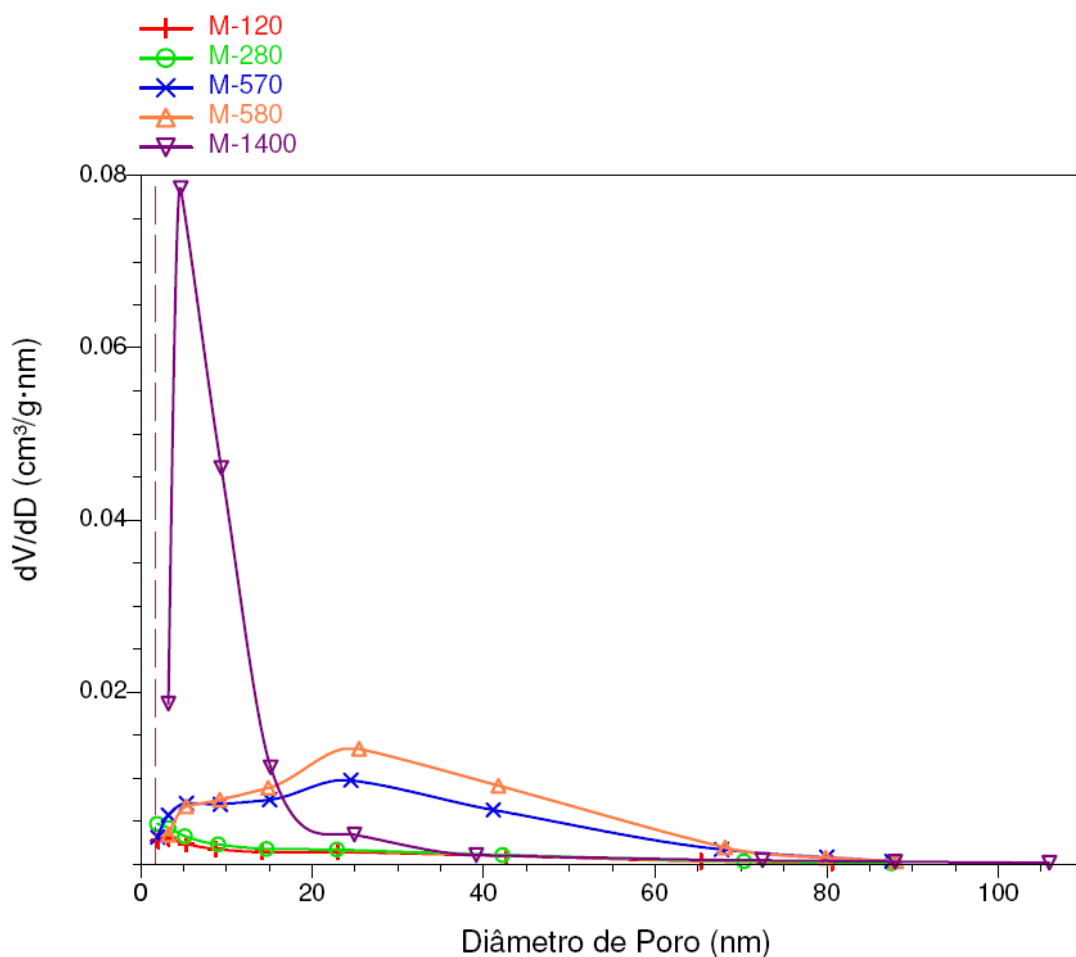
Amostra <sup>a</sup>	Área superficial BET (m <sup>2</sup> /g)	Área de microporos t-plot (m <sup>2</sup> /g)	Volume de poro (cm <sup>3</sup> /g)	Diâmetro médio de poro (nm)
<b>M-120</b>	30,8	2,2	0,089	11,4
<b>M-280</b>	40,5	6,0	0,114	10,1
<b>M-570</b>	111,9	23,4	0,417	13,6
<b>M-580</b>	116,3	14,3	0,551	15,1
<b>M-1400</b>	567,6	211,2	0,536	5,1

<sup>a</sup> As amostras estão representadas por códigos onde M seguido pelo número indica a especificação da amostra de negro de fumo do tipo Monarch.

Conforme descrito na Tabela 2, as amostras apresentaram diferentes valores de área superficial, chegando a um máximo de 567,6 m<sup>2</sup>/g com a M-1400. É importante notar que o diâmetro médio de poro não segue uma ordem crescente na sequência de amostras da M-120 a M-1400, o que acontece com os valores de área superficial. Todos os materiais apresentaram baixas porcentagens de área de microporos comparado à área superficial; a máxima é encontrada na M-1400 e corresponde a 37%.

A Figura 11 indica a distribuição de poros para as amostras de negro de fumo obtida a partir do método BJH pela dessorção. As curvas do tipo M-120 e M-280 são bastante semelhantes, assim como as curvas M-570 e M-580. A reta vertical tracejada indica exatamente a dimensão de 1,7 nm, valor bem próximo do limite entre a região de microporos e a de mesoporos (2 nm ≤ tamanho de poro ≤ 50 nm). As curvas referentes às amostras M-120 e M-280 têm máximos de volume de poro próximos a um diâmetro de 2 nm. Tais curvas têm uma diminuição mínima permanecendo praticamente constante até cerca de 40 nm. Já os materiais M-570 e M-580 possuem dois máximos nas curvas de distribuição, o primeiro em aproximadamente 5 nm, e outro por volta de 25 nm, indicado por um maior volume de poro. Esses mesmos materiais apresentam uma diminuição considerável a partir do segundo máximo; isso evidencia que os poros acima dessas dimensões não estão facilmente distribuídos na superfície das amostras. Dentre todos os tipos de negro de fumo trabalhados o que apresenta uma distribuição de poros mais próxima do unimodal é o M-1400; como se pode ver, o máximo de sua curva está em 5 nm, valor bem próximo do que foi encontrado como média de diâmetro e está descrito na Tabela 2. Há um outro máximo em 25 nm, mas de menor intensidade.

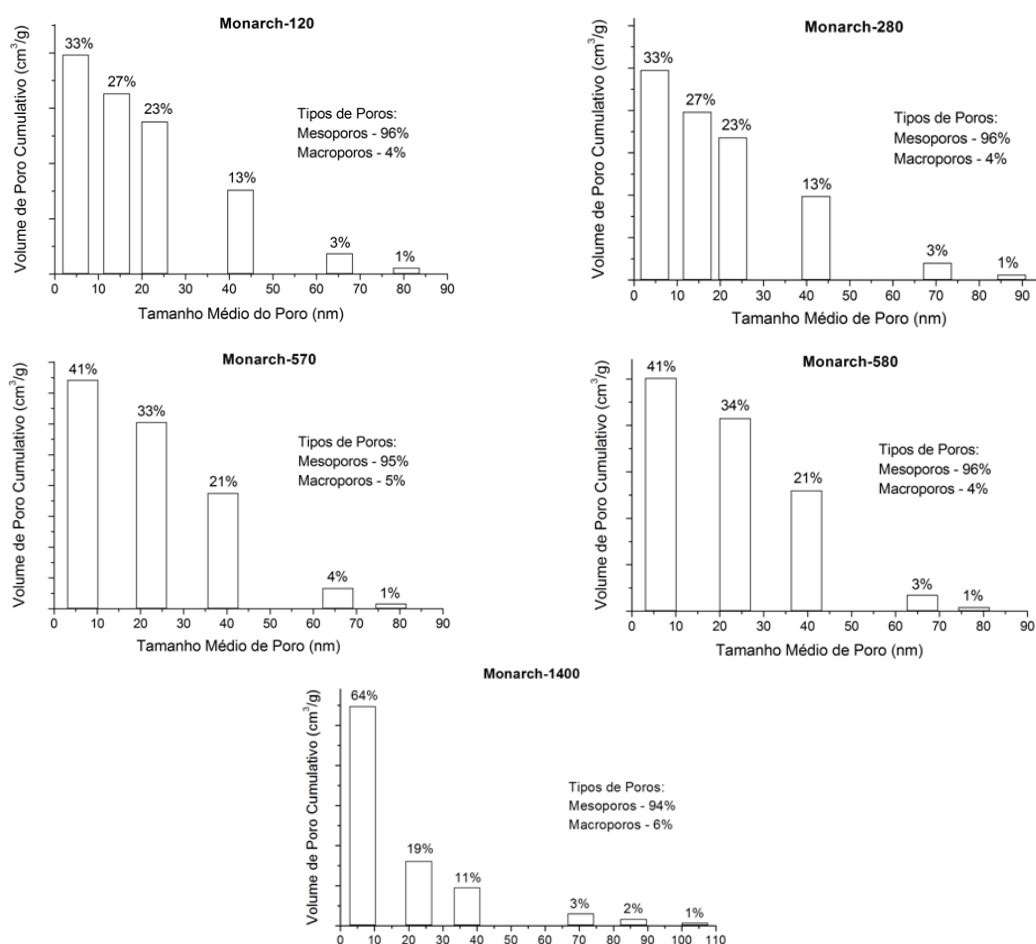




**Figura 11.** Derivadas do volume com relação ao diâmetro de poro das amostras de negro de fumo obtidas através do método BJH para o processo de dessorção.

Para melhor compreensão da questão da distribuição de poros, a Figura 12 traz gráficos de barras com as porcentagens de cada faixa de valor médio para o diâmetro de poro.

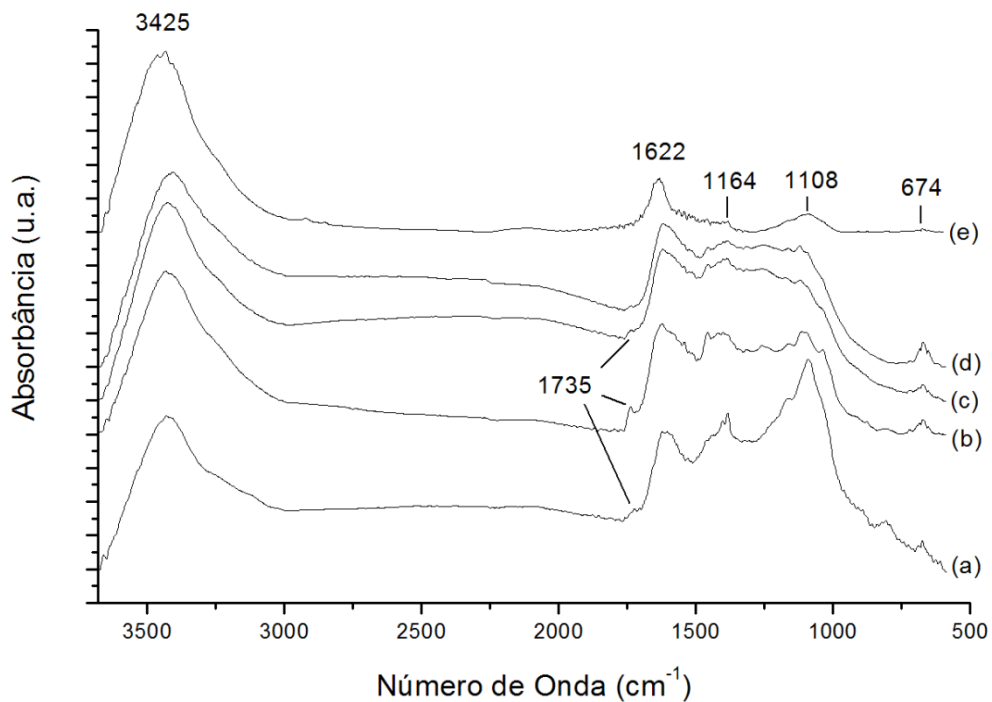
Todos os materiais são bastante semelhantes quanto às porcentagens obtidas para meso e macroporos, principalmente entre o Monarch 120 e o 280, e entre o 570 e o 580. A amostra de negro de fumo Monarch 1400 foi a que apresentou a maior porcentagem de poros na faixa abaixo de 10 nm, corroborando com o gráfico da Figura 11.



**Figura 12.** Distribuição de poros para as amostras de negro de fumo.

### 3.2. Espectroscopia na região do infravermelho

Materiais a base de carbono apresentam muitos grupos funcionais dispostos na superfície. A combinação da espectroscopia por infravermelho com outras técnicas, tais como o XPS e o TPD, pode dar informações mais precisas e quantitativas de como estão distribuídas as funções orgânicas nesses materiais, a partir da deconvolução dos espectros.<sup>64</sup>



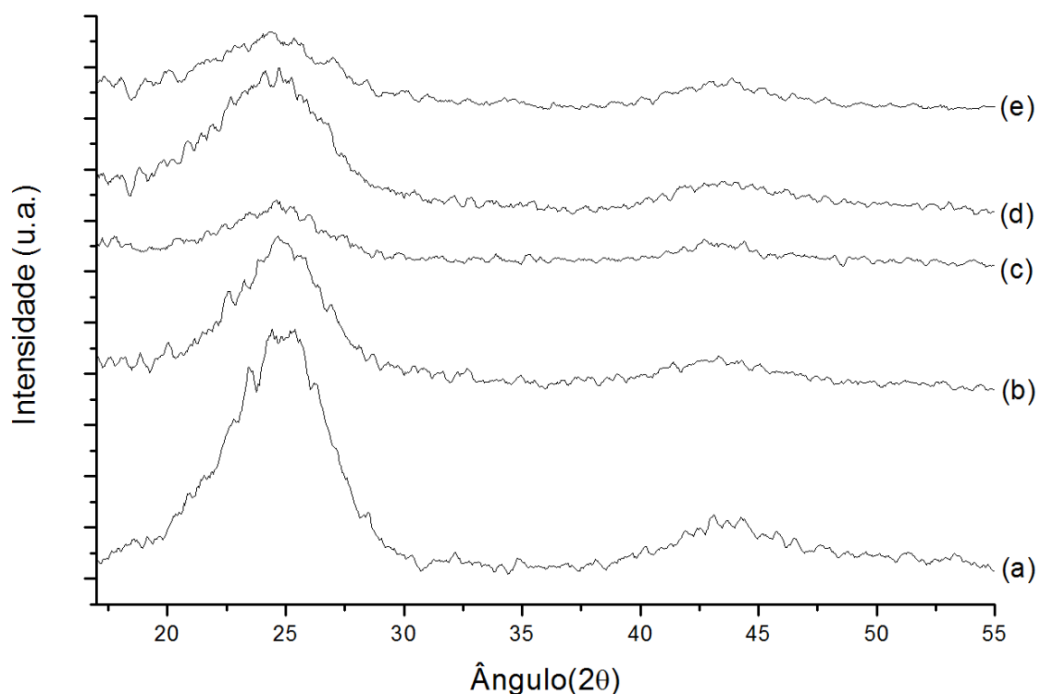
**Figura 13.** Espectros de FTIR para as amostras de negro de fumo M-120 (a), M-280 (b), M-570 (c), M-580 (d) e M-1400 (e).

Os espectros de infravermelho obtidos das amostras de negro de fumo, Figura 13 indicaram a presença de uma banda larga na região próxima a  $3420\text{ cm}^{-1}$ , referente à água adsorvida fisicamente na superfície dos materiais junto com o KBr. Essa banda pode sobrepor outras referentes à ligação O-H de grupos fenólicos, por exemplo.<sup>65</sup> A explicação para o aparecimento dessa banda está no uso do KBr para a preparação das pastilhas. Mesmo tendo passado por um pré-tratamento para secagem, ele absorve água rapidamente na temperatura ambiente, colaborando para a existência da referida banda.

Peña et al.<sup>66</sup> observaram uma banda de absorção entre  $1735$  e  $1700\text{ cm}^{-1}$  para materiais semelhantes aos utilizados nesse estudo, a partir de espectros de infravermelho. Segundo estes autores, isso indica a presença de estruturas poliaromáticas que apresentam grupos acila, tais como as lactonas. Conforme os espectros apresentados anteriormente, as amostras M-120, M-280 e M-570 têm bandas mais evidentes, embora não tão intensas, em  $1735\text{ cm}^{-1}$ .

Compostos carbonílicos também podem ser encontrados na região de 1150 a 1300  $\text{cm}^{-1}$ , explicando a ocorrência da banda em 1164  $\text{cm}^{-1}$  para todas as amostras. A natureza ácida das amostras de negro de fumo, da mesma forma que no trabalho de Peña, não pôde ser relatada porque não foi observada banda referente a algum ácido carboxílico (1700-1720  $\text{cm}^{-1}$ ).<sup>66</sup> A banda em 1622  $\text{cm}^{-1}$  expressa a deformação angular dos grupos OH da água adsorvida fisicamente.<sup>67</sup> A banda que aparece por volta de 674  $\text{cm}^{-1}$  pode estar associada à deformação angular da ligação C-H fora do plano de um anel benzênico mono-substituído.<sup>68</sup>

### 3.3. Análise por difração de raios X



**Figura 14.** Difratogramas das amostras de negro de fumo M-120 (a), M-280 (b), M-570 (c), M-580 (d) e M-1400 (e).

Os difratogramas das amostras do negro de fumo apresentaram picos de baixa intensidade e com uma largura de base muito grande, na faixa de 10 a 55° do ângulo  $2\theta$ , Figura 14. Esse comportamento é típico de materiais

carbonáceos amorfos que não apresentam uma boa cristalinidade referente a impurezas minerais presentes. Pode-se destacar dois picos mais intensos em  $2\theta$  próximo a  $24^\circ$  e  $44^\circ$ ; eles se referem, respectivamente, aos planos (002) e (100/101) da estrutura grafítica.<sup>62</sup>

A partir dos dois picos mais intensos descritos nos difratogramas, pode-se calcular o tamanho médio dos cristalitos presentes nas amostras utilizando a equação de Debye-Scherrer já discutida anteriormente, além de fazer correlações desses valores com a área superficial dos materiais, Tabela 3.

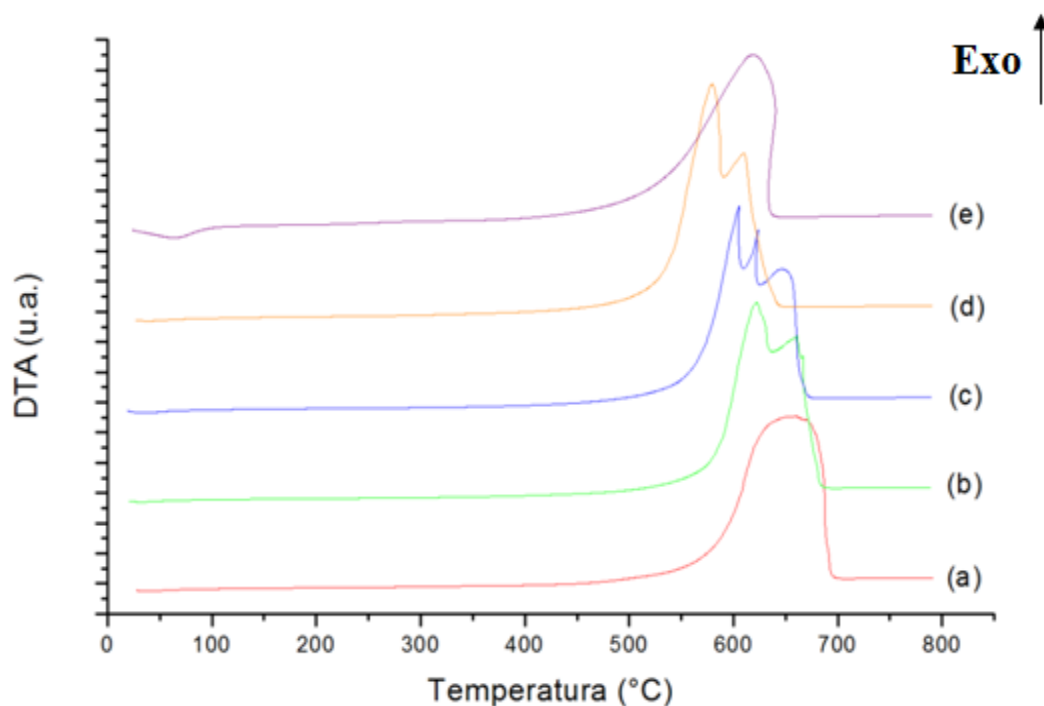
**Tabela 3.** Tamanho médio dos cristalitos da estrutura grafítica com relação aos valores de área superficial BET das amostras de negro de fumo.

Amostra	Tamanho médio dos cristalitos (nm)	Área superficial BET ( $\text{m}^2/\text{g}$ )
<b>M-120</b>	1,9	30,8
<b>M-280</b>	1,7	40,5
<b>M-570</b>	1,5	111,9
<b>M-580</b>	1,3	116,3
<b>M-1400</b>	1,8	567,6

Conforme a Tabela 3 indica, para maiores valores de tamanho médio dos cristalitos, menor é a área superficial. O mesmo comportamento é confirmado por Zhu et al.<sup>69</sup> Essa tendência só não é seguida pela amostra M-1400, que apresenta a maior área superficial, mas não o menor tamanho médio dos cristalitos.

### 3.4. Comportamento térmico

A Figura 15 mostra o comportamento das amostras de negro de fumo diante de uma análise térmica por DTA. Apenas a amostra M-1400 apresentou uma pequena perda de massa antes de 100 °C, relativa a um pico endotérmico, o que pode estar relacionado à liberação de algum composto volátil. As perdas mais consideráveis indicadas nas curvas de DTA acontecem a partir de aproximadamente 550 °C. Todos os materiais apresentaram, acima dessa temperatura, picos exotérmicos referentes necessariamente à combustão das amostras na presença do ar sintético.



**Figura 15.** Curvas de DTA das amostras de negro de fumo descritas na seguinte ordem: M-120 (a), M-280 (b), M-570 (c), M-580 (d) e M-1400 (e).

Os valores de perda para cada material na faixa da temperatura ambiente até 800 °C são relatados na Tabela 4. Os valores de temperatura foram os máximos para cada perda.

**Tabela 4.** Perdas de massa das amostras de negro de fumo obtidas através da análise por TG/DTA.

Amostra	Temperatura máxima da perda (°C)	Perda de massa (%)
<b>M-120</b>	594,7	99,7
<b>M-280</b>	586,1	49,9
	671,4	48,7
<b>M-570</b>	561,3	37,3
	623,5	18,0
	660,7	41,7
<b>M-580</b>	537,4	54,3
	625,1	41,9
<b>M-1400</b>	77,8	8,7
	541,7	87,6

Todas as amostras apresentaram um valor de perda total de quase 100%, indicando que após o tratamento térmico, da temperatura ambiente até 800 °C, quase não resta resíduo. As temperaturas de combustão dos materiais variaram de 537,4 °C para a M-580, até 671,4 °C para a M-280. A pequena perda em 77,8 °C (8,7%) para a amostra M-1400 pode ser a confirmação da presença de algum composto volátil.

O fato das amostras M-280, M-570 e M-580 terem apresentado de dois a três picos para a combustão pode ser explicado pela dificuldade inerente de transferência de massa e calor durante o processo. Quanto maior a quantidade

do material a ser analisado, maior será a altura que ele ocupará no cadinho de platina. Com isso, o oxigênio que é essencial para a combustão, tem dificuldades para se difundir no sólido. A própria taxa de aquecimento também limita essa difusão.<sup>70</sup> O fato é que a queima não é tão controlada gerando perdas em diferentes temperaturas. Mesmo com um baixo valor de massa, o fato dos materiais terem uma baixa densidade, faz com que o volume ocupado no cadinho seja grande.

Outro fator que pode explicar as diferentes perdas para o mesmo material está em sua constituição. As diversas funções carbonáceas presentes nos materiais podem dar origem aos picos observados, pois há uma sequência de eventos de combustão em função da composição química dos diferentes tipos de negro de fumo. O mesmo comportamento é visto em particulados de diesel, como o Printex. Braga et al.<sup>71</sup> fizeram a análise térmica do particulado puro em atmosfera de ar sintético e relataram quatro perdas. A primeira em 532 °C estava relacionada à etapa inicial de oxidação dos compostos orgânicos adsorvidos nos particulados. Depois, os picos em 566 e 600 °C indicaram a completa oxidação desses compostos. Já os particulados tiveram sua oxidação por volta de 622 °C. Os autores ainda afirmam que as diferenças nas temperaturas associadas às perdas dependem da composição química exata do material que dá origem ao particulado, bem como, o método que é utilizado para sua produção.



Capítulo

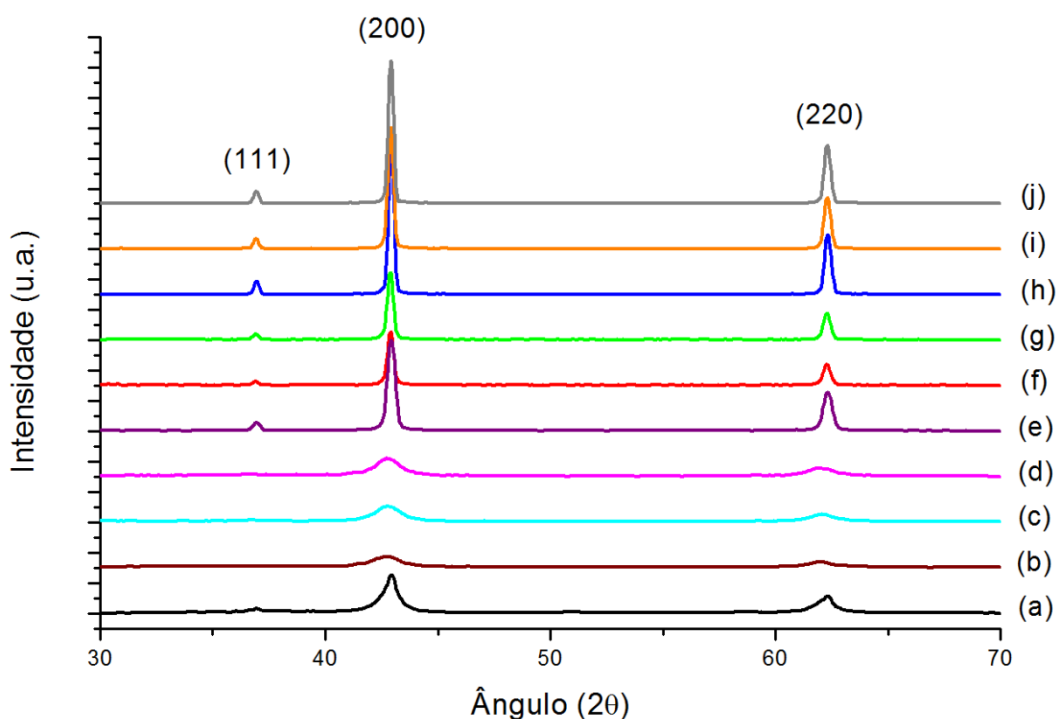
4

*Síntese, Caracterização e  
Aplicação do Óxido de  
Magnésio*

## 4. Síntese, caracterização e aplicação do óxido de magnésio

### 4.1. Difração de raios X

Os difratogramas referentes ao óxido de magnésio sintetizado através do método incipiente, Figura 16, com diferentes tipos de negro de fumo, apresentaram os três picos de reflexão mais intensos, típicos da fase pura referente à estrutura da periclase (JCPDS 87-0653).<sup>17,72</sup> Nas demais amostras obtidas pelos métodos convencionais e no óxido comercial não foi identificada claramente a fase cristalina referente ao plano (111), e os demais picos apresentaram baixa intensidade. Isso pode ser explicado pelas condições de calcinação utilizadas, no qual a temperatura e o tempo não foram suficientes para cristalizar totalmente os materiais e tornar evidentes todos os planos cristalográficos referentes aos picos de difração.



**Figura 16.** Difratogramas do MgO-C (a), ME-Mg-TX (b), MgO-SH (c), MgO-SG (d), I-Mg-1400 (e), I-Mg-120 (f), I-Mg-280 (g), I-Mg-570 (h), I-Mg-580 (i) e MgO-P (j).

Houve uma nítida diminuição na largura da base de todos os picos das amostras sintetizadas, a partir do difratograma do óxido de magnésio obtido

pelo método da microemulsão. Isso evidencia um aumento no tamanho médio dos cristalitos de cada um dos materiais conforme pode ser visto na Tabela 5.

**Tabela 5.** Tamanho médio dos cristalitos de óxido de magnésio obtido por diferentes técnicas.

Amostra	Tamanho médio dos cristalitos (nm) <sup>a</sup>
<b>ME-Mg-TX</b>	6,9
<b>MgO-SH</b>	7,4
<b>MgO-SG</b>	7,9
<b>MgO-C</b>	16,9
<b>I-Mg-1400</b>	18,3
<b>I-Mg-120</b>	19,2
<b>I-Mg-280</b>	23,5
<b>I-Mg-570</b>	24,6
<b>I-Mg-580</b>	26,8
<b>MgO-P</b>	48,6

<sup>a</sup> Valores calculados pela equação de Scherrer com base nos picos de difração mais intensos.

O uso da técnica de microemulsão foi o que gerou o menor tamanho médio de partícula, seguido pela síntese hidrotérmica e o método sol-gel com valores bem próximos. Para todos esses casos, os tamanhos foram inferiores ao

encontrado para o óxido comercial. Já os óxidos sintetizados a partir do método incipiente apresentaram picos mais intensos e com largura de base menor, confirmando a existência de cristalitos maiores. Um maior tempo e temperatura para a calcinação das amostras do método em questão levou à obtenção de aglomerados maiores do óxido com um início de sinterização. A influência da temperatura nesse crescimento também foi observada por Meshkani et al. que trabalharam com o mesmo óxido.<sup>17</sup>

De acordo com a Tabela 5, as amostras de negro de fumo se mostraram bem seletivas quanto à síntese de cristalitos de tamanhos diferenciados, resultando em dimensões com valores intermediários. Isso pôde ser confirmado para o óxido obtido através da simples decomposição térmica do precursor metálico, seguindo as mesmas condições de calcinação utilizadas no método incipiente. Os cristalitos do MgO-P atingiram o maior valor médio (48,6 nm), enquanto que os do método incipiente variaram de 18,3 a 26,8 nm.

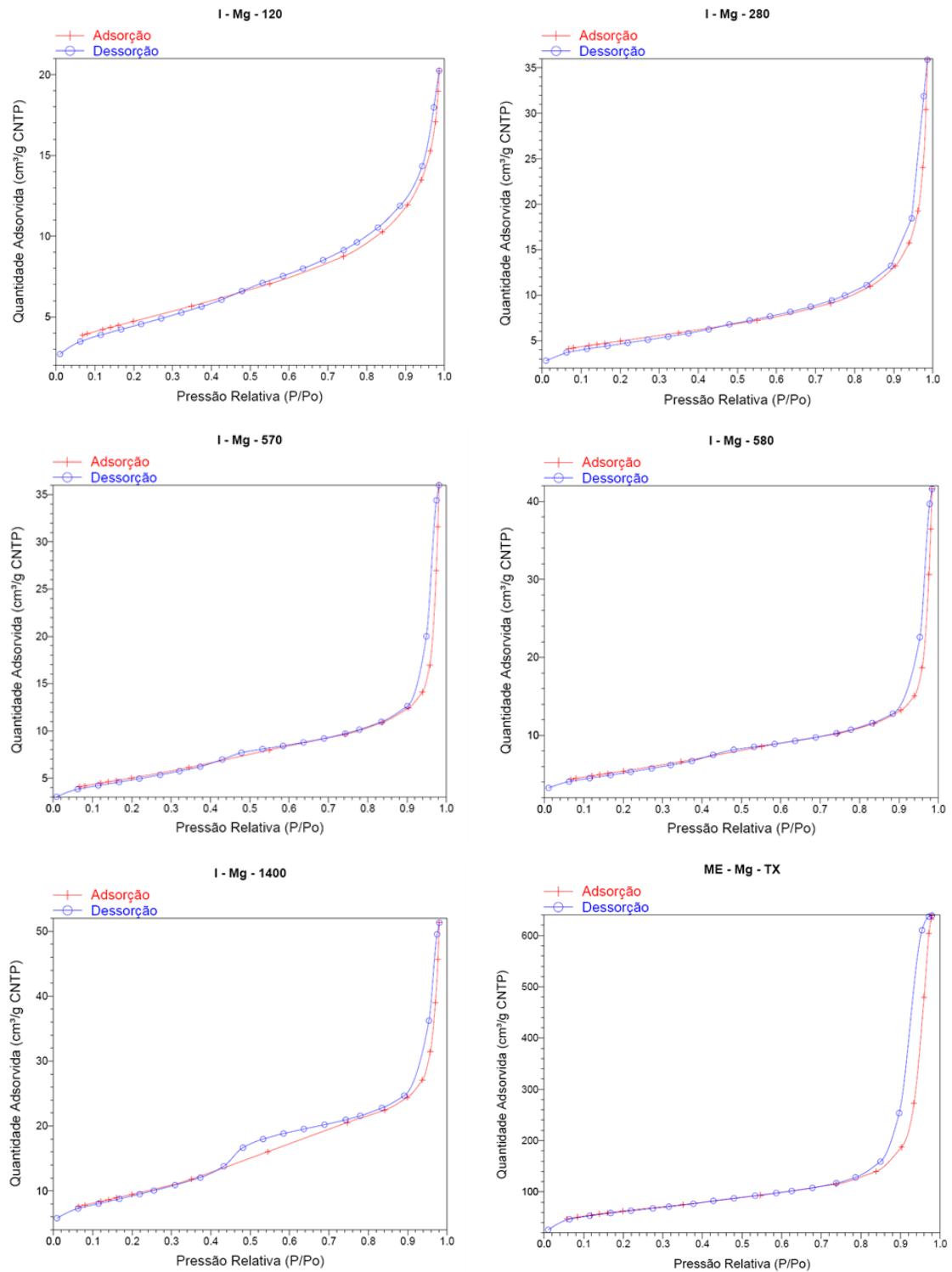
Apesar dos tamanhos médios de cristalito para os óxidos obtidos pelo método incipiente não estarem muito próximos do diâmetro médio de poro dos suportes, eles estão dentro da região de mesoporos, a qual representa a maior porcentagem em todas as amostras de negro de fumo, conforme visto na Figura 12.

É comum que haja um determinado crescimento das partículas do material impregnado após a remoção do suporte com a calcinação, entretanto, Madsen et al.<sup>32</sup> afirmam que isso está dentro da incerteza experimental na determinação do tamanho de cristalitos utilizando a equação de Scherrer.

## 4.2. Caracterização textural

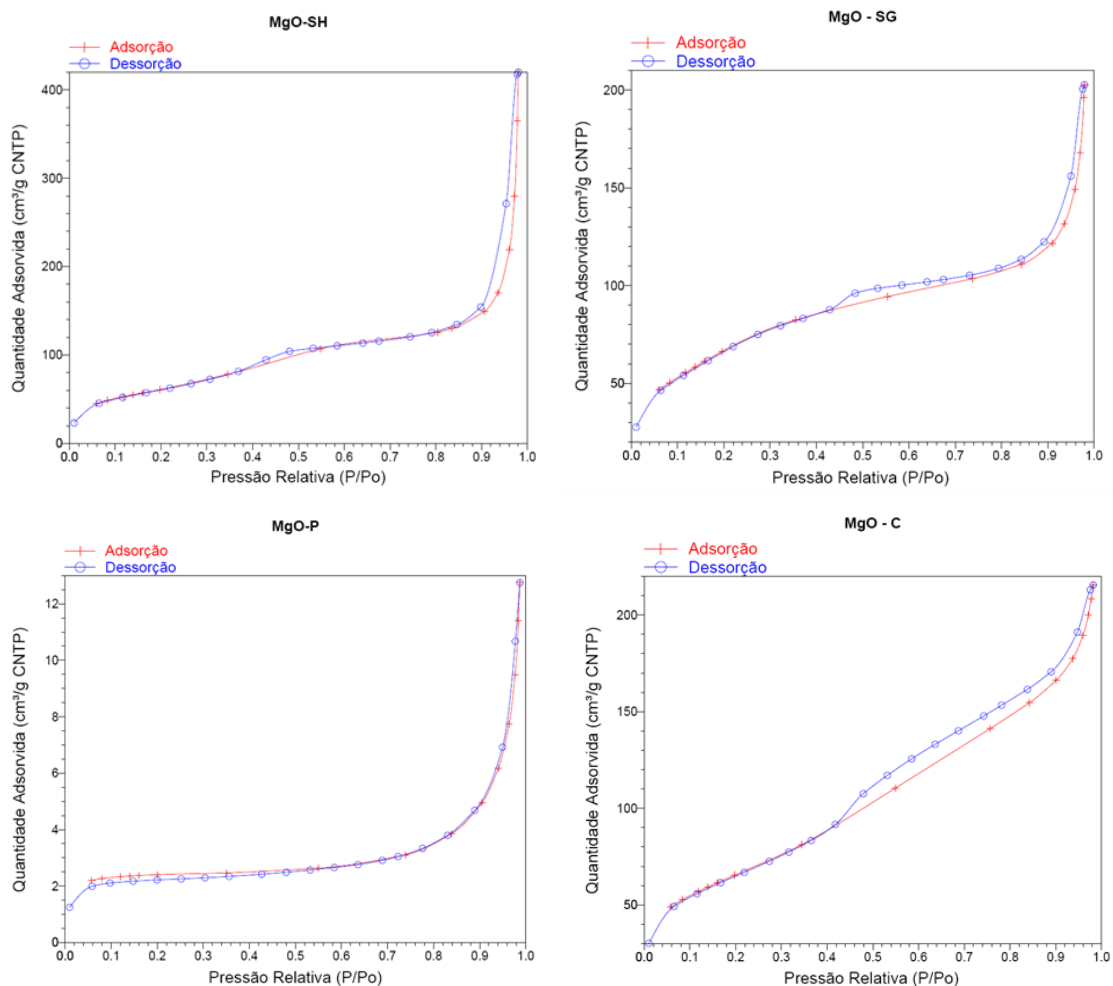
A Figura 17 mostra que tanto as isotermas do óxido de magnésio obtido pelo método de impregnação incipiente quanto pela microemulsão apresentaram comportamento bem semelhante em todo o intervalo da pressão relativa. Segundo classificação da IUPAC, tais amostras têm isotermas do tipo IV com diferentes graus de histerese H3.<sup>73,74</sup> A diferença entre as pressões de saturação para a condensação e a evaporação no interior dos poros, responsável pelo fenômeno de histerese observada em regiões de alta pressão relativa, é característica de aglomerados de partículas que formam poros em fenda.<sup>63</sup> Há inicialmente um aumento da quantidade adsorvida na região de baixa pressão, em seguida, essa subida permanece de maneira gradual até atingir um aumento brusco próximo à pressão de saturação. Essa descrição é própria para materiais mesoporosos.

Os óxidos sintetizados via impregnação incipiente com os suportes M-120 e M-280 tiveram baixa histerese na região ascendente das curvas e a partir de pressões relativas de 0,5 e 0,7, respectivamente. Já as amostras I-Mg-570 e I-Mg-580 são praticamente idênticas, diferindo apenas no valor máximo de volume do adsorbato retido nos poros para valores de  $P/P_0$  próximos a 1,0. O I-Mg-1400 foi o material que apresentou maior nível de histerese dentre os demais, principalmente na faixa entre 0,4 e 0,8 de pressão relativa. Por fim, o óxido obtido a partir da microemulsão teve um grau mais acentuado de histerese após um valor de 0,8 para  $P/P_0$ , além da indicação de um volume adsorvido muito maior.



**Figura 17.** Isothermas de adsorção/dessorção de N<sub>2</sub> das amostras de óxido de magnésio obtidas pelos métodos de impregnação incipiente (I) e microemulsão (ME).

A Figura 18 traz gráficos de isoterma obtidos nas mesmas condições dos materiais descritos anteriormente, só que referente ao óxido preparado pelos métodos da síntese hidrotérmica, de sol-gel e da decomposição térmica do precursor, além do material comercial para efeitos comparativos. Deve-se dar destaque às isotermas das amostras MgO-SG e MgO-C pelo fato de ambas terem uma quantidade de adsorção não tão gradual a partir do início da curva em relação aos outros materiais. Elas também tiveram uma maior histerese em uma pressão relativa de aproximadamente 0,5.



**Figura 18.** Isotermas de adsorção/dessorção de N<sub>2</sub> das amostras de óxido de magnésio obtidas pelos métodos: hidrotérmico (SH), sol-gel (SG), decomposição térmica do precursor (P) e do óxido comercial.

A Tabela 6 traz informações a respeito das áreas superficiais, volumes e diâmetros de poro dos materiais sintetizados e do óxido comercial. Foi analisada também a relação entre os valores de área superficial BET das amostras para com os tamanhos médios de seus cristalitos obtidos através dos cálculos, por meio da equação de Debye-Scherrer. Para fins de comparação, foi utilizada a Equação 5 para determinação do tamanho de partícula teórico, levando em conta um formato aproximadamente esférico das partículas:

$$D_{\text{BET}} = \frac{6000}{\rho \times S_{\text{BET}}} \dots\dots\dots \text{Equação 5}$$

onde  $D_{\text{BET}}$  se refere ao diâmetro teórico da partícula,  $\rho$  é a densidade do material e  $S_{\text{BET}}$ , a área superficial BET.<sup>17</sup>

Ao analisar os dados da Tabela 6, pode-se destacar que, assim como no tamanho médio dos cristalitos, os valores das áreas superficiais também tiveram uma grande variação. O MgO-P que apresentou o maior valor para a dimensão de seus cristalitos (48,6 nm) teve a menor área, correspondente a 8,2 m<sup>2</sup>/g. Já a maior área superficial foi encontrada para a amostra MgO-SG (251,3 m<sup>2</sup>/g) que teve um dos menores tamanhos médios de partícula (7,9 nm). Tanto o método de preparação quanto as condições de calcinação contribuem para essas diferenças observadas.

Outro ponto de destaque na Tabela 6 é a diferença entre as dimensões reais encontradas para as partículas dos óxidos (com os dados do DRX) e os valores teóricos obtidos por meio da área superficial BET. A única amostra que teve valores praticamente idênticos entre as duas medidas foi a do MgO-SH. Os materiais sintetizados via microemulsão e pela técnica do sol-gel também chegaram a valores bem próximos das dimensões dos cristalitos. Para os resultados de tamanho teórico foi possível fazer uma correlação inversa de proporcionalidade para com a área superficial de todas as amostras, ou seja, quanto maior a partícula, menor é a sua área superficial e vice-versa. Isso fica evidente ao se analisar a Equação 5, pois já que a densidade foi considerada constante (por se tratar do mesmo material), quanto maior a área, maior será o



produto do denominador e, conseqüentemente, menor será o valor do tamanho da partícula.

**Tabela 6.** Propriedades estruturais das amostras de óxido de magnésio comercial e o obtido pelas diferentes técnicas.

Amostra	$D_{DRX}$ (nm) <sup>a</sup>	$D_{BET}$ (nm) <sup>b</sup>	$S_{BET}$ (m <sup>2</sup> /g) <sup>c</sup>	$V_p$ (cm <sup>3</sup> /g) <sup>d</sup>	$d_{poro}$ (nm) <sup>e</sup>
<b>MgO-P</b>	48,6	204,4	8,2	0,015	15,9
<b>I-Mg-120</b>	19,2	99,8	16,8	0,029	6,7
<b>I-Mg-280</b>	23,5	95,8	17,5	0,051	11,6
<b>I-Mg-570</b>	24,6	93,6	17,9	0,055	11,2
<b>I-Mg-580</b>	26,8	86,8	19,3	0,064	11,9
<b>I-Mg-1400</b>	18,3	49,4	33,9	0,083	7,7
<b>MgO-SH</b>	7,4	7,5	223,9	0,688	9,7
<b>ME-Mg-TX</b>	6,9	7,3	228,7	1,027	16,1
<b>MgO-C</b>	16,9	7,0	239,7	0,367	5,0
<b>MgO-SG</b>	7,9	6,7	251,3	0,335	4,9

<sup>a</sup> Tamanho médio dos cristalitos por DRX.

<sup>b</sup> Tamanho de partícula teórico por BET.

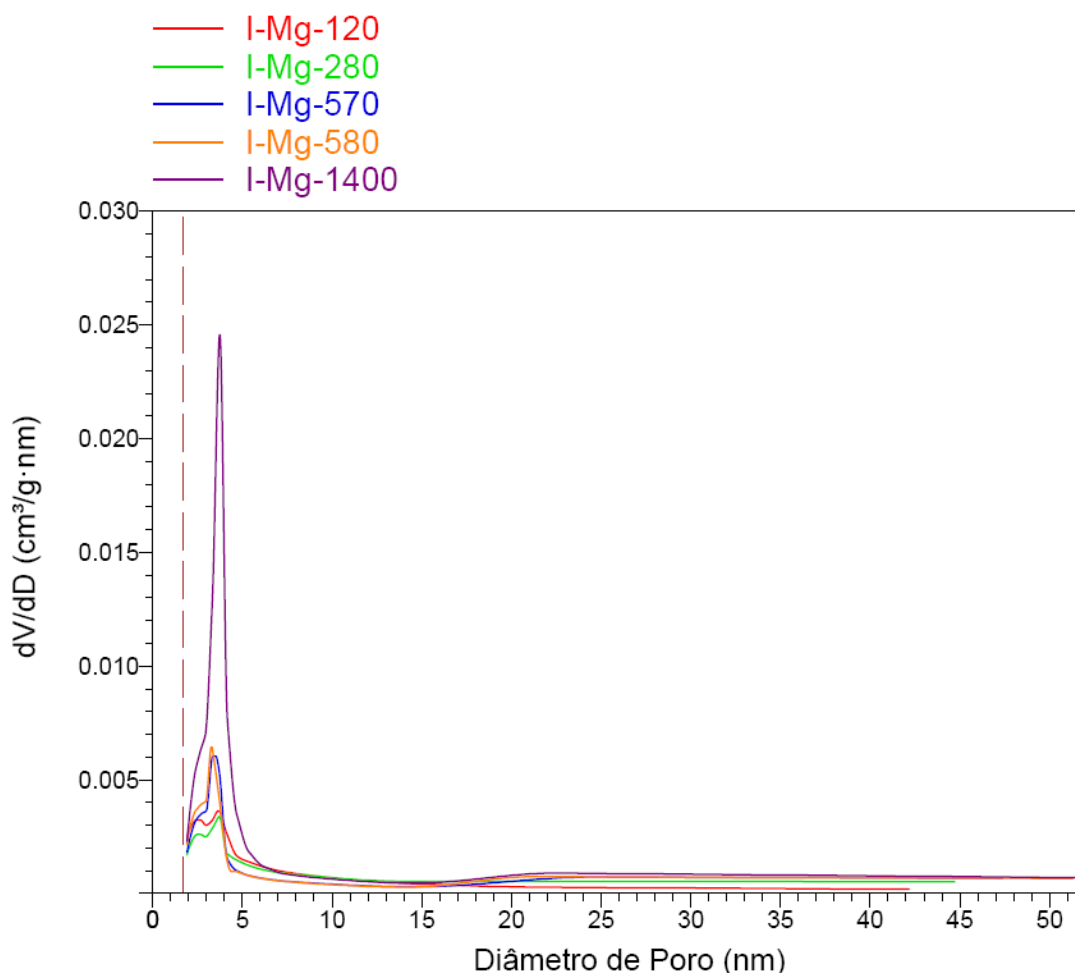
<sup>c</sup> Área superficial BET.

<sup>d</sup> Volume de poro (BJH - dessorção).

<sup>e</sup> Diâmetro médio de poro (BJH - dessorção).

Segundo Santos et al.<sup>75</sup>, uma maior diferença existente entre os valores de tamanho calculados através do DRX e da área superficial BET, como no caso da amostra MgO-P, pode ser explicada pela formação de agregados mais densos e não-porosos. Apesar disso, essa e as demais amostras, que apresentaram diferenças consideráveis, tiveram um tamanho de poro relatado e confirmado pelo formato das isotermas. Para o caso das demais amostras, onde a diferença de tamanho para os dois tipos de cálculo foi relativamente pequena, a explicação também está na constituição dos materiais. Eles podem ser formados por nanocristalitos finos com baixo estado de agregação.

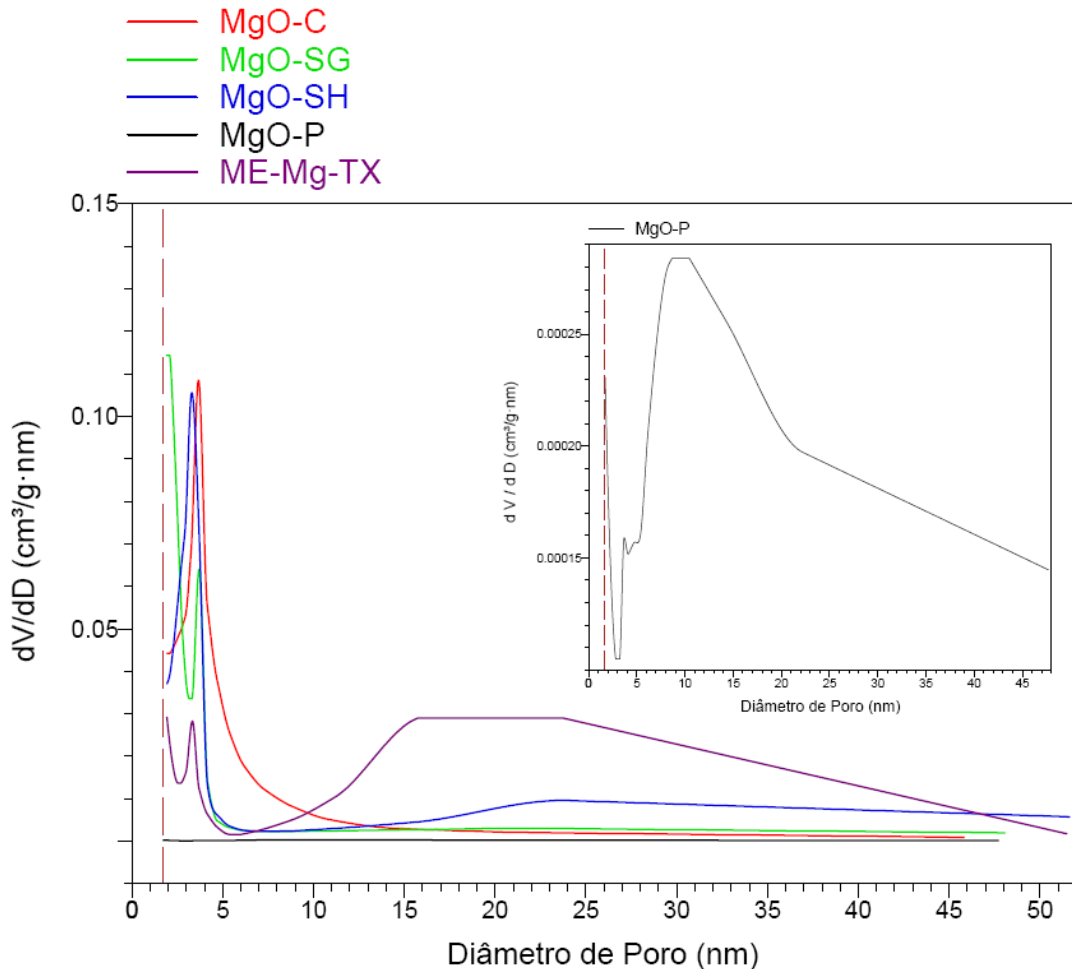
A Figura 19 traz a distribuição de poros para o óxido de magnésio obtido na impregnação incipiente. Todos os materiais apresentaram uma maior concentração de poros na faixa de 2-8 nm. Na verdade, para esse intervalo existem dois máximos para todas as amostras: um bem próximo de 2 nm e outro por volta de 4 nm. As curvas mostraram uma distribuição bimodal, praticamente homogênea para a faixa de mesoporos, só se diferenciando pelo volume de poro detectado.



**Figura 19.** Distribuição de poros das amostras de óxido de magnésio obtidas através do método incipiente.

A Figura 20 mostra a distribuição de poros para o óxido comercial, para as amostras obtidas pelos métodos comparativos e através da microemulsão. Os materiais MgO-C, MgO-SG e MgO-SH têm comportamento unimodal com uma distribuição de mesoporos na faixa de 3-5 nm; resultado bem compatível com o encontrado para a média do tamanho de poro relatado na Tabela 6. As amostras ME-Mg-TX e MgO-P apresentaram uma distribuição multimodal com poros menores em aproximadamente 4 nm e poros mais largos entre 10 e 30 nm. A Figura 20 apresenta a derivada do volume com relação ao diâmetro de poro para a amostra MgO-P como um *inset*, pois o máximo valor da derivada encontrado para ela foi muito baixo ( $0,0028 \text{ cm}^3/\text{g}\cdot\text{nm}$ ). Isso fez com

que a curva ficasse de fora da escala das demais. Ela aparece no gráfico junto com as demais apenas como uma reta.

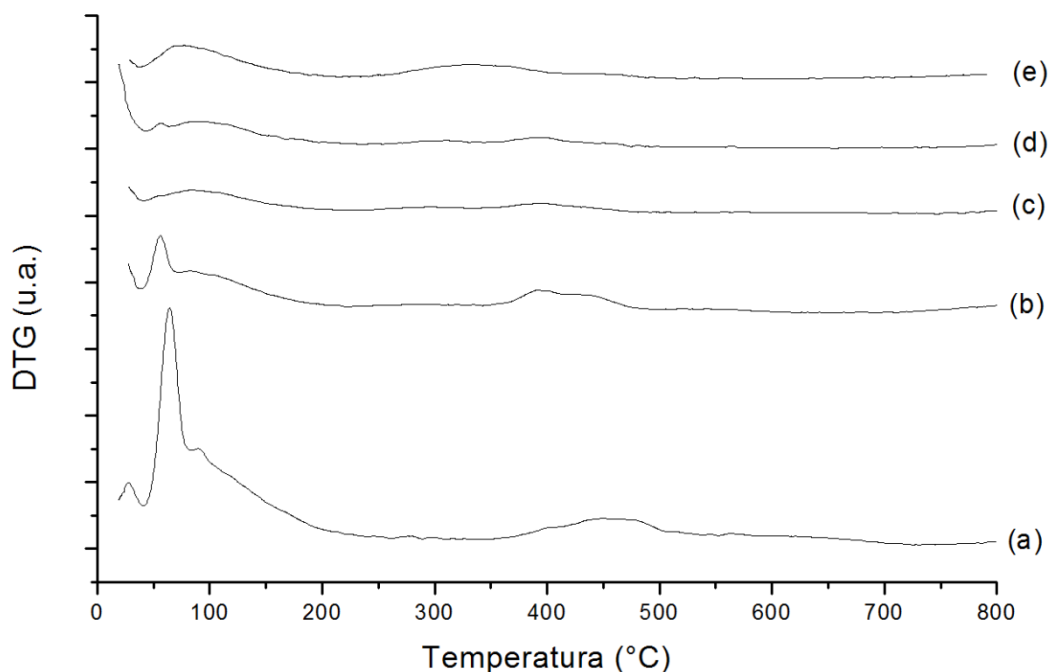


**Figura 20.** Distribuição de poros das amostras do MgO comercial, sol-gel (SG), hidrotérmico (SH), decomposição térmica do precursor (P) e da microemulsão (ME).

### 4.3. Estabilidade térmica dos materiais

A partir das curvas DTG mostradas na Figura 21, pode-se destacar algumas perdas de massa inferiores a 100 °C. Elas podem estar associadas à liberação de alguma espécie volátil gerada durante a calcinação ou na preparação dos materiais. A amostra I-Mg-120 teve a primeira perda de massa em 65 °C e uma segunda, de menor quantidade, em 89 °C. A I-Mg-280 teve uma em 55 °C e a outra em aproximadamente 81 °C. Já a amostra I-Mg-570 apresentou um pico

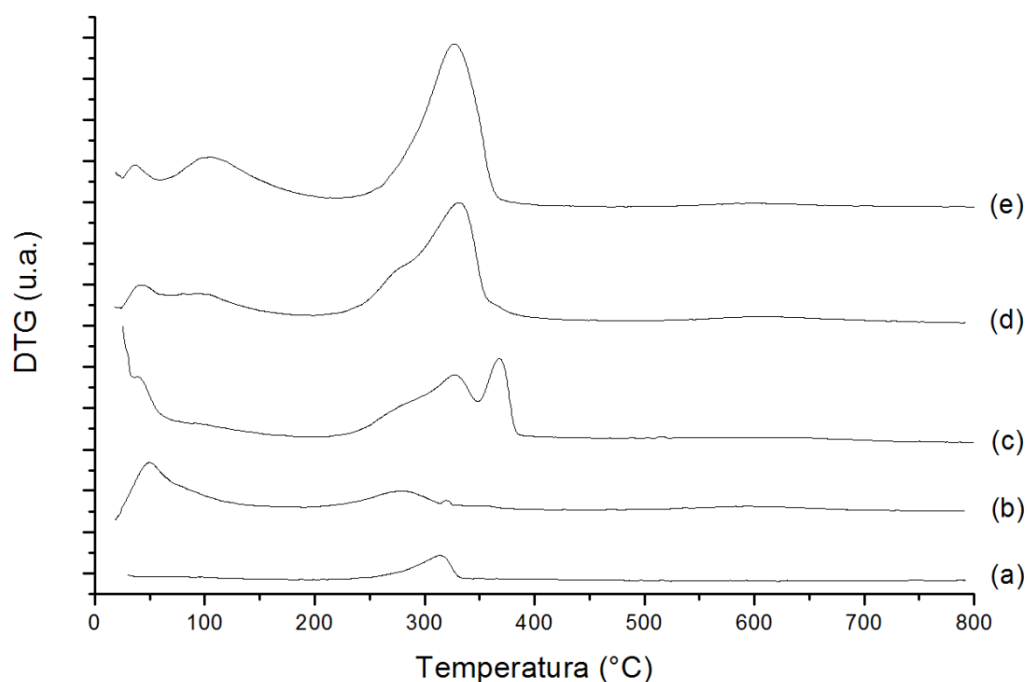
mais largo nessa região com um valor médio de 83 °C. Coincidentemente, a I-Mg-580 também apresentou uma perda de massa em 55 °C e uma segunda perda menos evidente em 88 °C. Por fim, o óxido produzido a partir do método incipiente com o negro de fumo M-1400 teve uma perda por volta de 75 °C.



**Figura 21.** Curvas DTG das amostras de óxido de magnésio obtidas através do método de impregnação incipiente: I-Mg-120 (a), I-Mg-280 (b), I-Mg-570 (c), I-Mg-580 (d) e I-Mg-1400 (e).

A segunda perda aconteceu entre 350 e 500 °C para todas as amostras, com exceção da I-Mg-1400 que teve um deslocamento para o intervalo de 250-400 °C. Essa perda para os materiais pode estar relacionada à decomposição de algum resíduo do precursor metálico que não foi completamente eliminado durante o processo de calcinação. Vale ressaltar que não foi feita a lavagem dos materiais após a impregnação incipiente para a retirada dos íons cloreto, pois não se trabalhou com excesso de solução impregnada, por conta do método em questão. Após essa segunda faixa de perda de massa não foi notado mais nenhum evento térmico para o óxido, o que está de acordo com o padrão levantado na literatura.<sup>76</sup>

A Figura 22 diz respeito às curvas DTG das amostras do mesmo óxido obtidas pelos diversos métodos, pelo da microemulsão, além do próprio MgO comercial.



**Figura 22.** Curvas DTG das amostras de óxido de magnésio MgO-P (a), ME-Mg-TX (b), MgO-C (c), MgO-SH (d) e MgO-SG (e).

Com relação às curvas de DTG das amostras do óxido comercial, da microemulsão e daquele obtido pelos outros métodos, também existem perdas de massa associadas à liberação, em temperaturas inferiores a 100 °C, de espécies mais voláteis que podem ter sido formadas durante a calcinação ou nas etapas de preparação dos óxidos. A única amostra que não permite essa visualização é a MgO-P. A ME-Mg-TX teve sua perda em 48 °C, enquanto que o óxido comercial perdeu em 40 °C. As demais amostras, MgO-SH e MgO-SG, tiveram, cada uma, duas perdas nessa região: 40 e 95 °C e 36 e 103 °C, respectivamente.

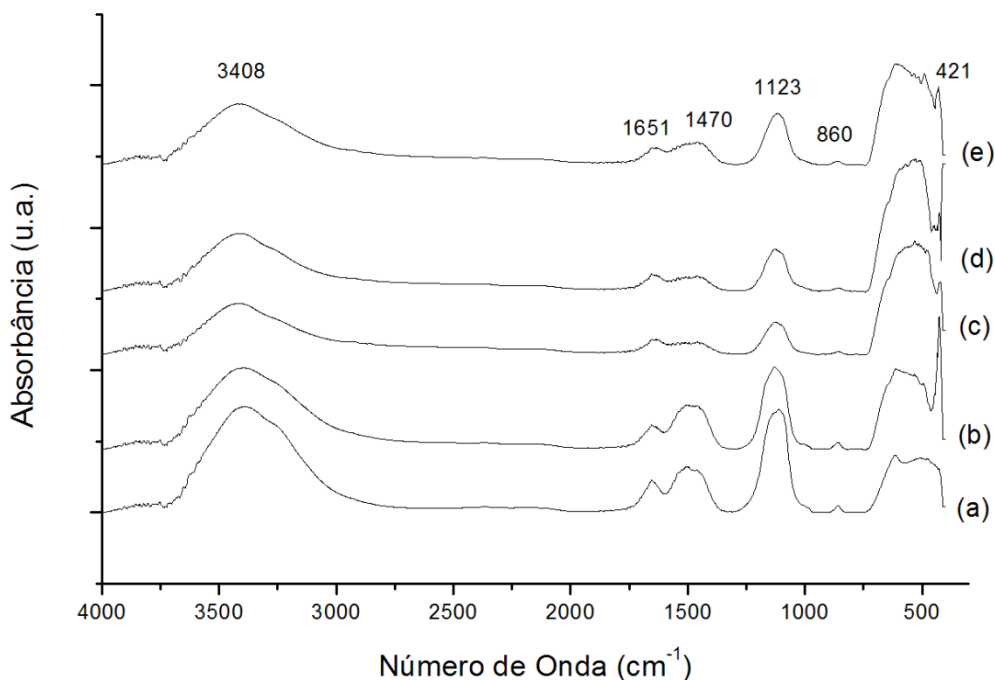
Outra perda considerável para todas as amostras foi na faixa de 310 a 330 °C. Ela se refere à liberação de moléculas de água quimicamente adsorvidas, porque a interação delas com o óxido é mais forte e,

conseqüentemente, a perda ocorre em uma temperatura mais elevada. O fato das amostras obtidas pelo método incipiente não terem apresentado essa perda pode estar associado a uma maior temperatura e tempo de calcinação utilizados. Com 550 °C e um tempo de 4 horas foi possível eliminar totalmente essas moléculas de água.

A amostra do óxido comercial teve ainda outra perda equivalente a 2,7% da massa total, com um máximo em aproximadamente 380 °C. Isso se refere à decomposição da espécie  $Mg(OH)_2$  e cristalização do óxido de magnésio.<sup>17</sup> O que se pode concluir é que o óxido comercial não estava totalmente puro, ou seja, ainda havia uma parcela de hidróxido não convertido, já que ele não passou por um tratamento prévio.

#### **4.4. Espectroscopia no infravermelho (FTIR)**

Nos espectros de infravermelho da Figura 23 destacam-se algumas bandas típicas do óxido sintetizado, com alguns deslocamentos quando comparadas às bandas de outros materiais, de mesma constituição, relatados na literatura. A região de  $3408\text{ cm}^{-1}$  se refere ao estiramento vibracional da ligação O-H presente nas moléculas de água fisissorvidas. A deformação angular da mesma ligação pode estar associada à pequena banda na faixa de  $1651\text{ cm}^{-1}$ .<sup>23</sup> As bandas em 1470, 1123 e  $860\text{ cm}^{-1}$  também aparecem em todas as amostras e podem estar relacionadas a resíduos da própria calcinação.



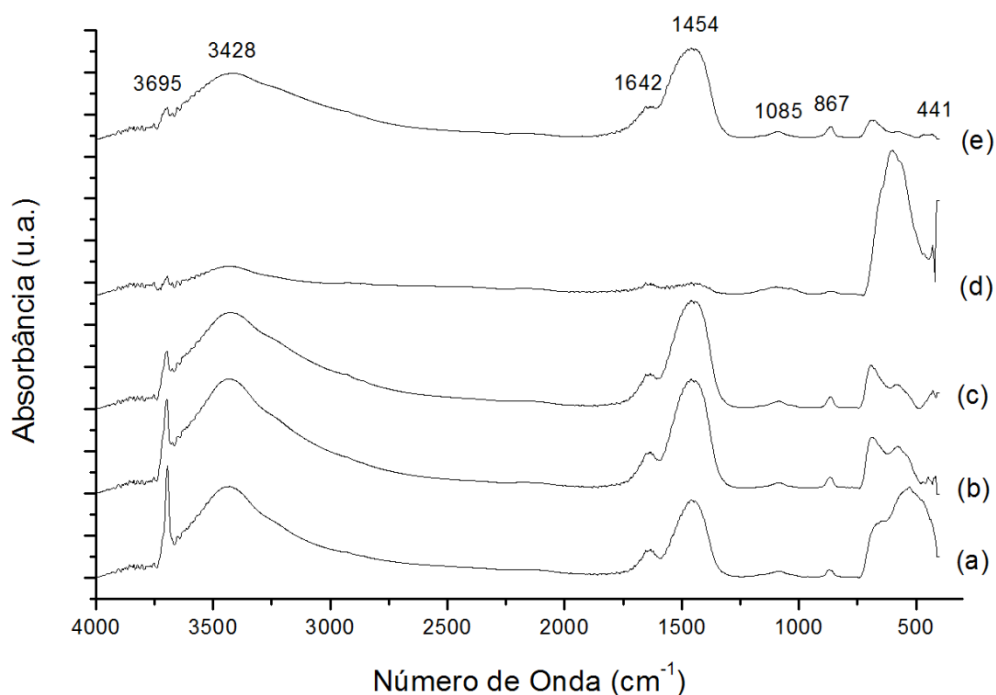
**Figura 23.** Espectros de FTIR para as amostras I-Mg-120 (a), I-Mg-280 (b), I-Mg-570 (c), I-Mg-580 (d) e I-Mg-1400 (e).

Segundo Taghvaei et al.<sup>77</sup>, a absorção típica da ligação Mg-O é vista na faixa de 400-600  $\text{cm}^{-1}$ . Para Gu et al.<sup>78</sup>, o aparecimento de uma banda por volta de 416  $\text{cm}^{-1}$  se refere ao modo vibracional da simetria octaédrica  $\text{MgO}_6$  do óxido. A média descrita nos espectros, para a ligação entre o oxigênio e o metal, foi de 421  $\text{cm}^{-1}$ .

Para as amostras do óxido comercial, daquele oriundo do método da microemulsão e dos demais métodos, Figura 24, os espectros são bem semelhantes aos da Figura 23, com exceção da região do O-H. Há, para todas as amostras uma banda em 3695  $\text{cm}^{-1}$ ; a qual é típica da vibração da espécie O-H presente no  $\text{Mg(OH)}_2$ .<sup>17,23</sup> Essa banda teve uma maior intensidade na amostra MgO-C, o que confirmou os resultados de análise térmica para esse material, os quais indicaram uma perda associada à decomposição de  $\text{Mg(OH)}_2$ .



Assim como nas amostras do método incipiente, os espectros em questão apresentaram bandas um pouco deslocadas por volta de 3428 e 1642  $\text{cm}^{-1}$  que confirmam a presença de moléculas de água adsorvidas fisicamente nos óxidos por conta do estiramento da ligação O-H e sua deformação angular, respectivamente. As bandas em 1454, 1085 e 867  $\text{cm}^{-1}$  notadas em todos os materiais também dizem respeito a resíduos de calcinação, Figura 24.



**Figura 24.** Espectros de infravermelho do MgO-C (a), MgO-SH (b), MgO-SG (c), MgO-P (d) e ME-Mg-TX (e).

Zhou et al.<sup>23</sup> relataram uma banda forte na faixa de 450-570  $\text{cm}^{-1}$  nos espectros de amostras de MgO sintetizado. Eles fizeram referência a um modo especial de vibração do óxido. Já Mohandes et al.<sup>19</sup> descreveram, dentre algumas bandas, uma em 443  $\text{cm}^{-1}$  típica do estiramento Mg-O. A média encontrada para os espectros relatados na Figura 24 foi de exatamente 441  $\text{cm}^{-1}$ .

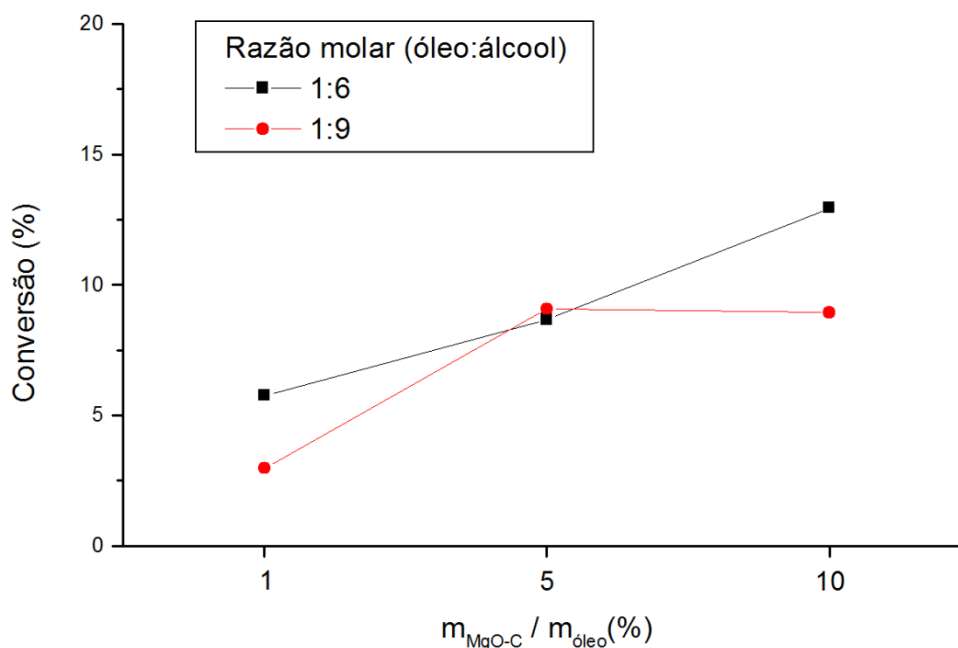
#### 4.5. Transesterificação de óleo de soja com metanol

Na Figura 25 são mostrados os valores de conversão em biodiesel obtidos no teste para a reação de transesterificação do óleo de soja com metanol, utilizando como catalisador o MgO comercial puro. Trabalhou-se com duas variáveis: a razão molar (óleo:álcool) e a porcentagem em massa do catalisador em relação ao óleo.

Mantendo-se a razão molar óleo:álcool constante em 1:6, observou-se um aumento na conversão de 5,76% (1% do óxido) para 8,67% (5% do óxido). Com o dobro em massa do óxido, comparado à porcentagem anterior, o aumento da conversão atingiu 12,95%. Quando a proporção molar entre o óleo e o metanol aumentou de 1:6 para 1:9, todas as conversões para as diferentes razões mássicas do catalisador diminuíram, com exceção da reação com 5% de catalisador processada nessas condições. Ela apresentou um pequeno aumento de 8,67%, na proporção de 1:6, para 9,08 % com a razão 1:9.

A relação aproximadamente linear do aumento da conversão com o aumento na quantidade de catalisador para a razão 1:6 indicou que não há limitações difusionais, nestas condições, para a reação ocorrer. Já o comportamento não linear para a razão 1:9 mostrou claramente que há algum fator intrínseco ou do catalisador ou do sistema reacional que impede a reação de se completar plenamente. Pode-se afirmar que há provavelmente uma limitação de difusão dos reagentes para o processo reacional se completar.<sup>22</sup>

A diminuição da conversão com o aumento da proporção entre o óleo e o álcool pode ser explicada pela maior quantidade de álcool presente no meio reacional.

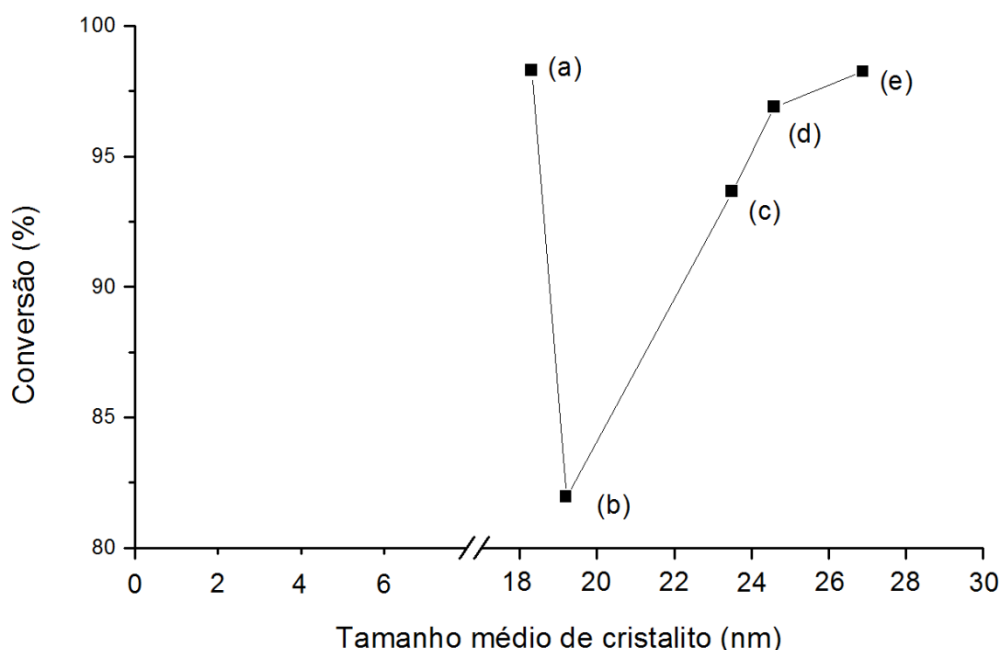


**Figura 25.** Conversão em biodiesel na reação de transesterificação de óleo de soja com metanol (80 °C por 1 h) em diferentes razões molares, com porcentagens em massa de 1, 5 e 10% do óxido de magnésio comercial.

A estequiometria da transesterificação indica que um mol de triglicerídeo requer três moles do álcool para formar um mol de glicerol e três moles do éster de ácido graxo. Essa reação é marcada por um equilíbrio que é deslocado para o lado dos produtos com a adição de um excesso do álcool. Isso levará a um aumento na conversão para o biodiesel, ou seja, o uso de uma quantidade maior de álcool é para garantir que o óleo será completamente convertido ao éster.<sup>41</sup> Entretanto, isso pode dificultar a separação da glicerina formada, porque há um aumento na sua solubilidade. Ao permanecer na mistura, a glicerina pode reverter a condição de equilíbrio para o lado dos reagentes, diminuindo a conversão para o biodiesel.<sup>79</sup> Outra possível explicação para essa diminuição está na dificuldade de acesso das moléculas do óleo nos sítios ativos da superfície do catalisador. Eles podem ficar saturados quando se tem um excesso de álcool. Essa situação foi relatada por Mallik et al.<sup>80</sup> na esterificação de ácido acético com n-butanol.

Devido à baixa conversão observada nos testes com o óxido de magnésio comercial puro, foi adicionado - a ele e aos demais catalisadores sintetizados - o fluoreto de potássio (KF), um promotor para incrementar a cinética da reação. Então, os diversos óxidos preparados contendo o sal de potássio foram testados na mesma reação a temperatura de 70 °C por 2 h, conforme a metodologia proposta por Liang et al.<sup>44</sup>

A Figura 26 traz a comparação entre as conversões para as amostras de óxido de magnésio obtidas no método de impregnação incipiente e com a adição do sal de potássio. Uma análise da influência do tamanho das partículas na atividade catalítica em função da conversão também pôde ser feita. A menor conversão foi vista para a amostra I-Mg-120 (75,95%), com partículas de tamanho médio correspondente a 19,2 nm. Os resultados foram favorecidos por um aumento no tamanho das partículas até a amostra I-Mg-580, que apresentou uma conversão de 98,25% para um tamanho médio de 26,8 nm. A única amostra do método de impregnação incipiente que não apresentou o comportamento de proporcionalidade direta entre tamanho e conversão foi a I-Mg-1400. Ela proporcionou a maior atividade catalítica para sua série, com uma conversão de 98,30%, bem próxima a da amostra I-Mg-580, entretanto, teve a menor média no tamanho de seus cristalitos, correspondente a 18,3 nm.

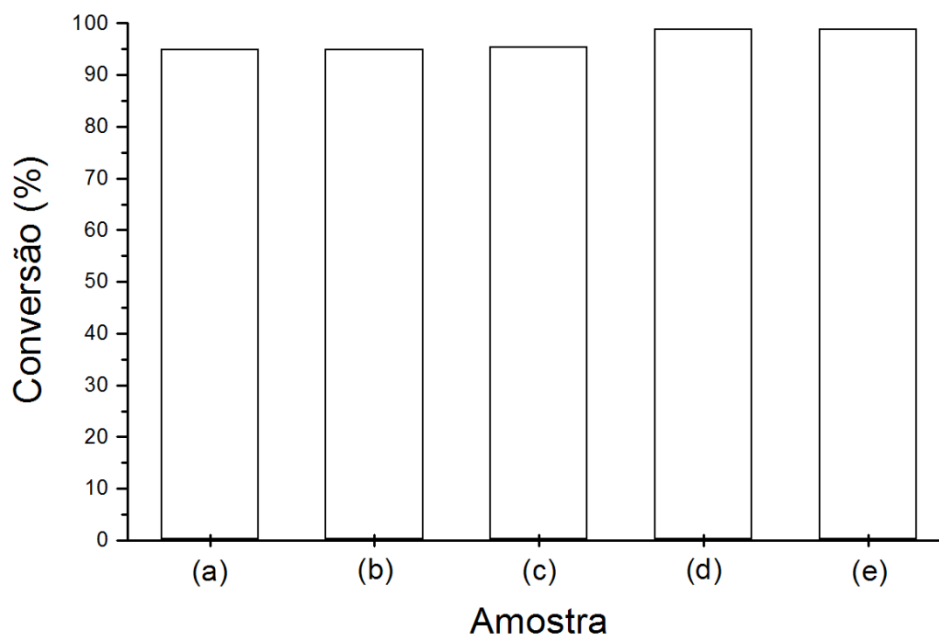


**Figura 26.** Relação entre conversão em biodiesel e tamanho médio dos cristalitos do óxido de magnésio obtido pelo método da impregnação incipiente. I-Mg-1400 (a), I-Mg-120 (b), I-Mg-280 (c), I-Mg-570 (d) e I-Mg-580 (e).

Por fim, foram comparados os resultados da reação, realizada nas mesmas condições descritas para as amostras do método de impregnação incipiente com o fluoreto de potássio (KF), usando as amostras obtidas através da técnica de microemulsão, dos outros métodos de preparação e da amostra comercial, Figura 27.

A ordem crescente de atividade catalítica para os materiais foi: MgO-SG < MgO-P < ME-Mg-TX < MgO-C < MgO-SH, com os respectivos valores de conversão de 94,98; 95,00; 95,52; 98,96 e 99,01%. Para o caso dessas amostras os resultados não seguiram uma relação direta com os valores de tamanho médio das partículas. Há de se destacar a amostra MgO-SH que levou a uma conversão de quase 100%, superior ao óxido comercial. O fato das conversões relatadas na Figura 27 estarem bastante próximas indica que nas condições reacionais utilizadas, os sistemas atingiram

o equilíbrio. Nesse caso, seria necessário trabalhar com um menor tempo de reação e avaliar a atividade intrínseca de cada catalisador.



**Figura 27.** Conversão em biodiesel para as reações com as amostras: MgO-SG (a), MgO-P (b), ME-MG-TX (c), MgO-C (d) e MgO-SH (e).

O uso do KF como promotor junto com os catalisadores proporcionou um grande aumento nos valores de conversão para a reação de transesterificação, quando comparado aos testes iniciais, onde não se utilizou o sal de potássio e as conversões não chegaram a 15%.

Sabendo que a atividade catalítica para a reação de transesterificação depende da força dos sítios básicos e da disponibilidade deles na superfície, muitos estudos têm sido desenvolvidos para aprimorar as condições reacionais e favorecer melhores resultados. Um deles é exatamente o uso de fluoreto de potássio (KF) impregnado em determinados suportes como a alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) ou o óxido de zinco (ZnO). Esses materiais são capazes de proporcionarem boas conversões para a transesterificação.<sup>49</sup> Xu et al.<sup>81</sup> relataram um aumento dos valores H. que se referem a força dos sítios básicos, com base nos

indicadores *Hammett*, a partir da impregnação de KF em materiais com pequena basicidade.

Muitos artigos trazem apenas as consequências na reação causadas pela incorporação de KF nos catalisadores, não buscando explicações para tal. Apesar dos compostos a base de potássio serem amplamente utilizados como promotores estruturais por aumentarem a estabilidade do catalisador inibindo a diminuição de sua área durante o processo reacional,<sup>82</sup> o fato do KF favorecer reações propícias à presença de sítios básicos, pode ser explicado por ele atuar como um promotor eletrônico para um material que já tem propriedades básicas, como é o caso do MgO. Esse promotor pode facilitar a saída do átomo de hidrogênio do álcool, ou seja, um aumento da força básica do óxido de magnésio, pelo fato do potássio ter menor eletronegatividade que o magnésio e devido ao seu maior raio atômico. O deslocamento da densidade eletrônica do potássio para o magnésio deixa o oxigênio ligado a ele mais carregado negativamente por efeito indutivo. Assim, ocorre um aumento relativo do caráter positivo no átomo de magnésio. A aproximação da molécula de álcool na superfície do MgO leva a uma dissociação da ligação O-H com maior estabilização do alcóxido pelo átomo de Mg. Sendo assim, a facilidade com que átomo de hidrogênio interage com o oxigênio da rede do MgO é aumentada facilitando a sua dissociação.

O esquema geral para a transesterificação do óleo de soja com metanol a partir do uso de MgO é descrito na Figura 28 com adaptações dos trabalhos de Dossin et al.<sup>9</sup> e Ghesti, G. F.<sup>45</sup> As Etapas 1-a e 1-b se referem à adsorção do álcool e do triglicerídeo nos sítios catalíticos disponíveis do óxido de magnésio. As duas espécies adsorvidas reagem e formam uma espécie intermediária (Etapa 2) que, em seguida, se rearranja e decompõe para o éster metílico de ácido graxo e o alcóxido do diglicerídeo (Etapa 3). Esse alcóxido retoma a função alcoólica e desorve (Etapa 4).<sup>9</sup> As etapas se repetem até haver a mistura dos ésteres e o glicerol.

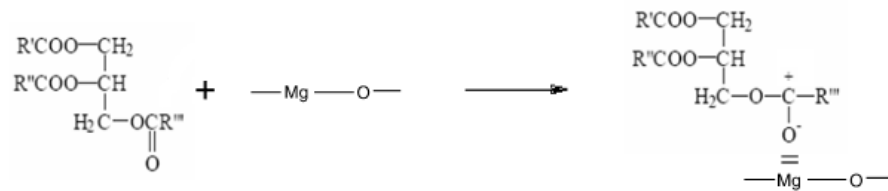
Dossin et al.<sup>9</sup> afirmam ainda, com base no trabalho de Hattori et al.<sup>83</sup>, que para óxidos de menor basicidade, como o MgO, a adsorção do álcool é a etapa

determinante da reação, enquanto que para aqueles com maior basicidade, como BaO, CaO e SrO, a etapa determinante é a reação na superfície.

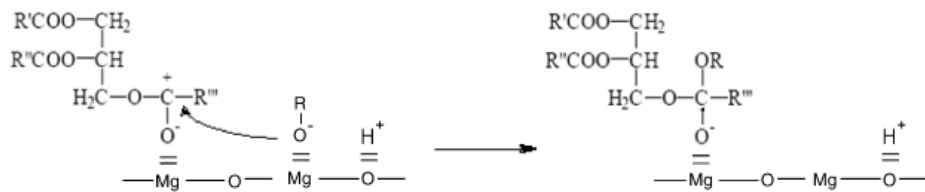
Etapa 1-a



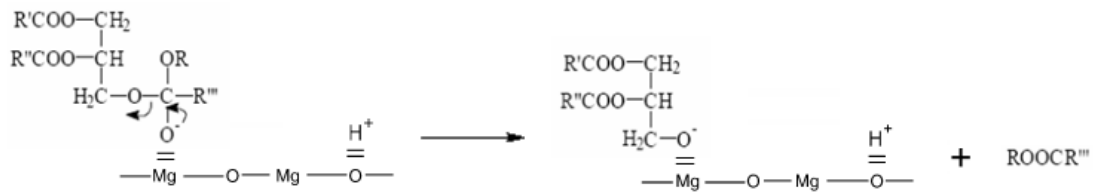
Etapa 1-b



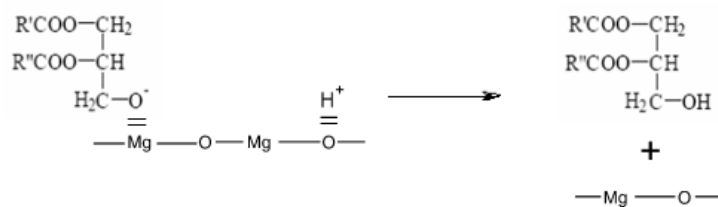
Etapa 2



Etapa 3



Etapa 4



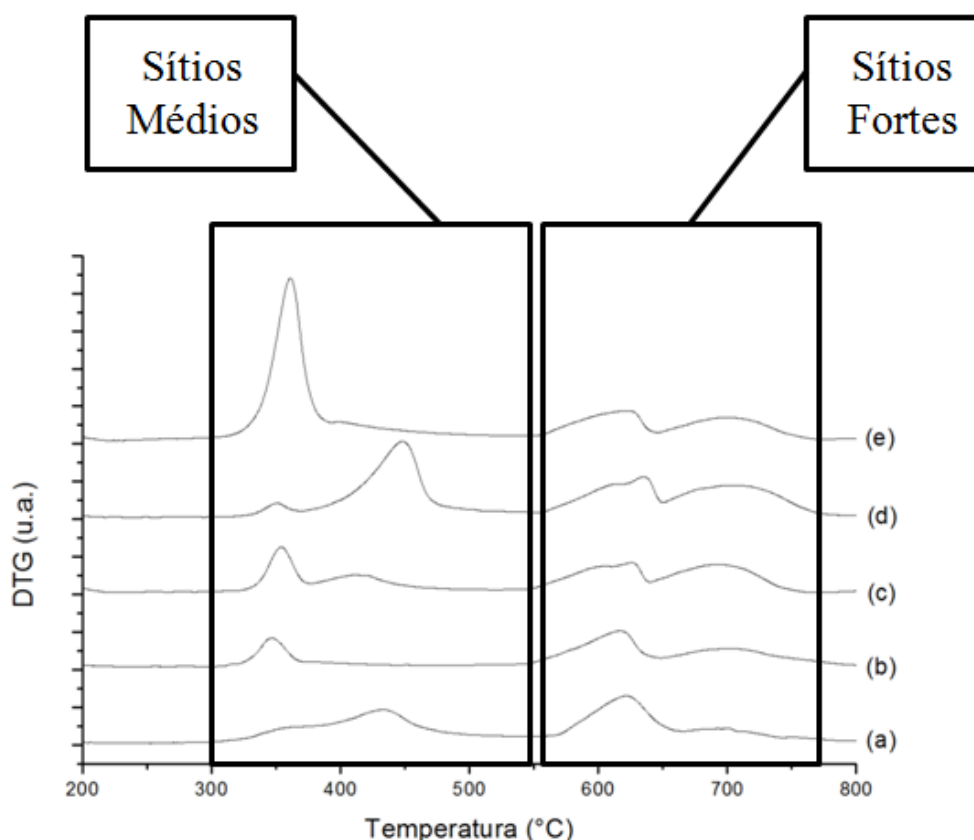
**Figura 28.** Esquema reacional para a transesterificação de óleo de soja com o óxido de magnésio como catalisador, com adaptações.<sup>9,45</sup>



#### 4.6. Adsorção/dessorção de CO<sub>2</sub> (TPD-TG)

Nas análises por TPD-TG do CO<sub>2</sub> para as amostras do óxido puro, sem a adição do promotor, não foi possível detectar a espécie em questão adsorvida até a temperatura de 800 °C. Já os materiais que tiveram o fluoreto de potássio (KF) impregnado, conforme a preparação descrita na parte experimental da reação, apresentaram um bom nível de dessorção do CO<sub>2</sub>. Os resultados para esses materiais estão descritos a seguir.

A Figura 29 traz as curvas DTG para as amostras do óxido preparadas por impregnação incipiente, após a adsorção de CO<sub>2</sub>, no estudo por TPD-TG.



**Figura 29.** Curvas de DTG das amostras de óxido de magnésio obtidas pelo método incipiente após a adsorção de CO<sub>2</sub>. I-Mg-120 (a), I-Mg-280 (b), I-Mg-570 (c), I-Mg-580 (d) e I-Mg-1400 (e).

Em uma etapa inicial de análise qualitativa, a perda referentes à dessorção da molécula prova em questão pode ser dividida em duas regiões: uma indicativa da presença de sítios básicos de força média (300-550 °C); a outra, da presença de sítios básicos fortes (550-775 °C). Essas regiões estão próximas daquelas estipuladas por Puriwat et al.<sup>84</sup> Consideraram-se, para todas as curvas, as perdas abaixo de 200 °C como sendo do CO<sub>2</sub> adsorvido fisicamente.

Para a região dos sítios médios, as amostras I-Mg-120 e I-Mg-580 tiveram comportamento semelhante; uma perda de massa de menor quantidade por volta de 350 °C e outra mais intensa com um máximo em aproximadamente 450 °C. Todas as demais curvas apresentaram apenas uma perda em 350 °C, com exceção da referente a I-Mg-570, que teve além dessa perda, uma de maior intensidade próxima a 400 °C. Na região dos sítios fortes, o comportamento para os materiais foi parecido, com exceção dos óxidos I-Mg-570 e I-Mg-580 que tiveram duas perdas discretas ao invés de uma como nas demais para a faixa de 550-650 °C. Todas as amostras tiveram a mesma perda, com intensidades variadas, entre 650 e 750 °C.

A Tabela 7 traz os resultados referentes à quantidade de CO<sub>2</sub> dessorvido dos sítios de cada material, calculado a partir da Equação 4. Nessa análise quantitativa, para as amostras I-Mg-120 e I-Mg-280 não foi possível detectar a dessorção na região dos sítios médios, indicando que tais materiais não apresentam tais sítios. O fato de haver perdas de massa para eles na faixa de 300-550 °C pode estar associado à dessorção do CO<sub>2</sub>, entretanto, as quantidades não foram superiores às perdas na mesma faixa para os materiais puros, que não passaram pelo experimento de adsorção/dessorção do gás. Como no cálculo deve-se considerar a diferença, o valor para a quantidade dessorvida por grama do catalisador pode ter sido praticamente igual a zero. Apesar disso, a quantidade dessorvida para os sítios fortes teve um aumento a partir da amostra I-Mg-120 (0,79 mmol/g) até a I-Mg-580 (1,64 mmol/g). A amostra que não seguiu essa tendência foi a I-Mg-1400 que teve uma

diminuição com relação a I-Mg-580. Por outro lado, a I-Mg-1400 teve a maior quantidade de dessorção para os sítios médios dentro da série.

Fazendo a soma dos valores para cada região, é possível observar a ordem crescente sendo seguida para todos os materiais, atingindo um máximo para a I-Mg-1400 de 2,92 mmol/g.

**Tabela 7.** Total de CO<sub>2</sub> dessorvido dos sítios básicos das amostras do MgO/KF obtido pelo método incipiente.

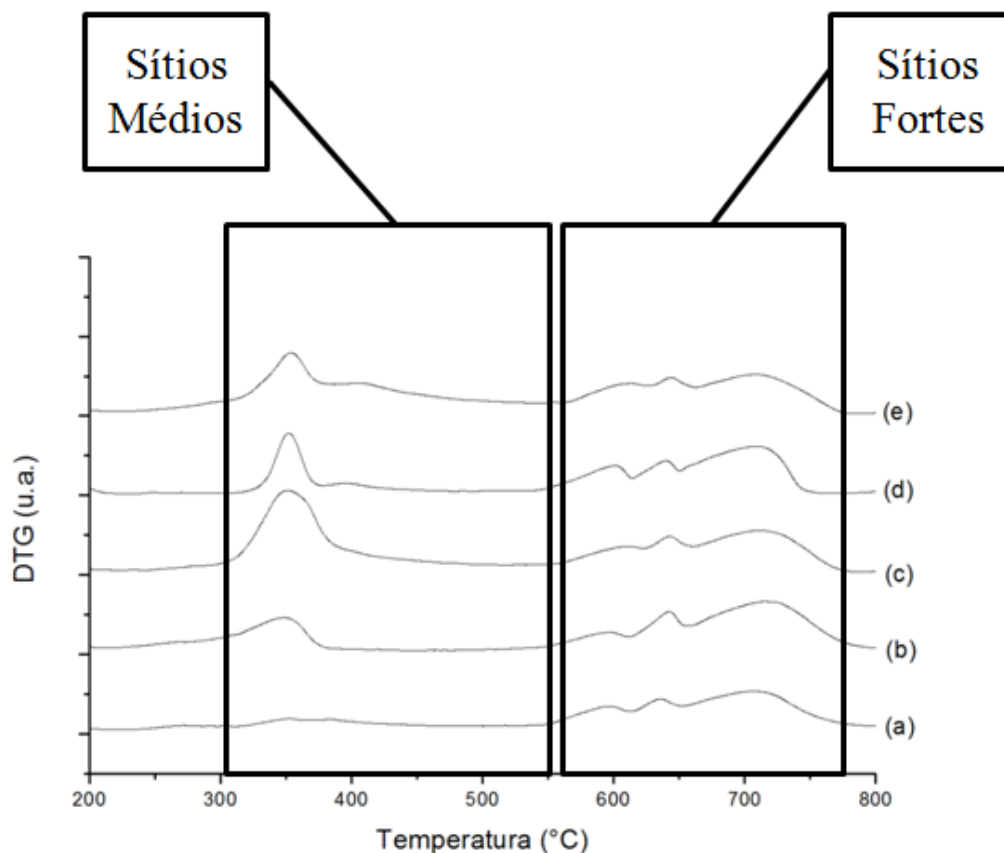
Amostra <sup>a</sup>	Sítios Médios (mmol/g)	Sítios Fortes (mmol/g)	Total de Sítios (mmol/g)
<b>I-Mg-120</b>	-	0,79	0,79
<b>I-Mg-280</b>	-	1,19	1,19
<b>I-Mg-570</b>	0,52	1,40	1,92
<b>I-Mg-580</b>	1,10	1,64	2,74
<b>I-Mg-1400</b>	1,67	1,25	2,92

<sup>a</sup> amostras impregnadas com KF ( $m_{KF} / m_{MgO} = 0,7$ ).

A Figura 30 se refere às curvas DTG para as demais amostras do óxido que foram sintetizadas pelos métodos comparativos, pela microemulsão e o comercial, após a adsorção do CO<sub>2</sub>.

Para a primeira região, referente aos sítios médios, o comportamento típico das perdas de massa é semelhante para todas as amostras com um valor de temperatura média de 350 °C. Somente o óxido comercial é que não teve uma perda muito evidente. As amostras MgO-P e ME-Mg-TX tiveram uma perda pequena por volta de 400 °C.

Na segunda região, englobando os sítios fortes, todos apresentaram as perdas em valores muito próximos de temperatura, diferindo apenas quanto à quantidade. Pode-se destacar uma perda maior em cerca de 650 °C e outra, mas larga, com um máximo em 700 °C.



**Figura 30.** Curvas de DTG das demais amostras de óxido de magnésio após a adsorção de CO<sub>2</sub>. MgO-C (a), MgO-SH (b), MgO-SG (c), MgO-P (d) e ME-Mg-TX (e).

A Tabela 8 descreve os dados de dessorção de CO<sub>2</sub> por grama de cada amostra do óxido comercial, dos demais métodos e o da microemulsão. Apenas nas amostras MgO-SH e MgO-SG não foi possível detectar a dessorção para sítios médios. Os que apresentaram, tiveram valores, em geral, menores que os obtidos para as amostras do incipiente. Com a soma, considerando os sítios médios e fortes, o máximo dessorvido foi para a amostra MgO-P (2,53 mmol/g).

**Tabela 8.** Total de CO<sub>2</sub> desorvido dos sítios básicos das amostras do MgO/KF comercial, daquele oriundo dos métodos comparativos e o da microemulsão.

Amostra <sup>a</sup>	Sítios Médios (mmol/g)	Sítios Fortes (mmol/g)	Total de Sítios (mmol/g)
<b>MgO-C</b>	0,35	1,52	1,87
<b>MgO-SH</b>	-	1,86	1,86
<b>MgO-SG</b>	-	1,53	1,53
<b>MgO-P</b>	0,65	1,88	2,53
<b>ME-Mg-TX</b>	0,17	1,49	1,66

<sup>a</sup> amostras impregnadas com KF ( $m_{KF} / m_{MgO} = 0,7$ ).

Foi possível fazer uma correlação entre os dados de conversão obtidos para a reação de transesterificação com os resultados de força básica e área superficial BET. Na Tabela 9, para as amostras do método incipiente, pode-se explicar a ordem crescente nos valores de conversão em biodiesel tendo como base as desorções para sítios médios e fortes e as áreas superficiais.

À medida que quantidade desorvida de CO<sub>2</sub>, tanto para os sítios médios quanto para os fortes, e a área superficial aumentam dentro da série, há um aumento gradual nas conversões. Isso demonstra que a reação tem melhores resultados quanto maior for a disponibilidade e força dos sítios básicos, além da área superficial, que sendo grande proporciona uma melhor distribuição dos sítios na superfície do óxido, facilitando o acesso das moléculas reagentes.

**Tabela 9.** Relação entre os valores de conversão em biodiesel, força básica dos sítios e área superficial para as amostras do óxido de magnésio do método incipiente, impregnadas com KF.

Amostra <sup>a</sup>	Conversão (%)	Sítios Médios (mmol/g)	Sítios Fortes (mmol/g)	Área Superficial (m <sup>2</sup> /g)
<b>I-Mg-120</b>	76,95	-	0,79	16,8
<b>I-Mg-280</b>	93,65	-	1,19	17,5
<b>I-Mg-570</b>	96,90	0,52	1,40	17,9
<b>I-Mg-580</b>	98,25	1,10	1,64	19,3
<b>I-Mg-1400</b>	98,30	1,67	1,25	33,9

<sup>a</sup> amostras impregnadas com KF ( $m_{KF} / m_{MgO} = 0,7$ ).

O fato da amostra I-Mg-1400 ter apresentado um menor valor para a dessorção nos sítios mais fortes não fez com que ela apresentasse uma menor conversão, pelo contrário, tal material foi o que apresentou a maior conversão em biodiesel dentro da série. Isso pode ser explicado pelo fato dele ter uma maior área superficial BET e um maior valor de dessorção para os sítios médios. Ou seja, a atividade de cada catalisador na reação é determinada por um balanço entre a força básica e a área superficial.

Para as demais amostras, representadas na Tabela 10, o balanço descrito anteriormente também pode ser visto. Por exemplo, a amostra MgO-P foi a que apresentou uma maior força básica dentre as outras, tanto para os sítios médios quanto para os fortes. Apesar disso, tal amostra teve a menor área superficial BET, correspondente a 8,2 m<sup>2</sup>/g; isso fez com que ela tivesse um dos menores valores de conversão. Para esse caso, o valor da área superficial influenciou melhor o resultado da reação. A amostra que teve o maior valor de conversão em biodiesel foi a MgO-SH (99,01%). Ela apresentou um dos

maiores valores de dessorção para os sítios mais fortes e uma das maiores áreas superficiais.

**Tabela 10.** Relação entre os valores de conversão em biodiesel, força básica dos sítios e área superficial para as amostras do óxido de magnésio comercial, do método da microemulsão e dos métodos comparativos, impregnadas com KF.

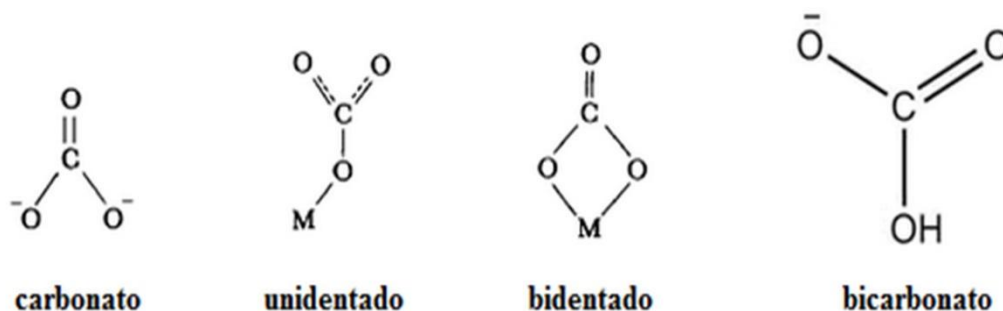
Amostra <sup>a</sup>	Conversão (%)	Sítios Médios (mmol/g)	Sítios Fortes (mmol/g)	Área Superficial (m <sup>2</sup> /g)
<b>MgO-SG</b>	94,98	-	1,53	251,3
<b>MgO-P</b>	95,00	0,65	1,88	8,2
<b>ME-Mg-TX</b>	95,52	0,17	1,49	228,7
<b>MgO-C</b>	98,96	0,35	1,52	239,7
<b>MgO-SH</b>	99,01	-	1,86	223,9

<sup>a</sup> amostras impregnadas com KF ( $m_{KF} / m_{MgO} = 0,7$ ).

Sabendo da influência tanto da força básica quanto da área superficial, O fato de um influenciar mais que o outro está nas propriedades intrínsecas de cada material. Dependendo do método preparativo e das condições de calcinação, podem ser gerados materiais com uma maior disponibilidade de sítios básicos e uma melhor distribuição deles por toda a superfície, dependendo também da área superficial. A questão é que isso influencia o acesso dos reagentes e a possibilidade de reação, levando a maiores ou menores valores de conversão.

O CO<sub>2</sub> é uma das melhores moléculas prova para se testar a basicidade de materiais como o óxido de magnésio. Entretanto, o processo para a adsorção dele é complicado. Para se ter bons resultados, segundo a literatura, é necessário trabalhar com uma alta temperatura de ativação e altos valores de

pressão do gás.<sup>85</sup> As principais formas de adsorção que existem para o CO<sub>2</sub> são as descritas na Figura 31.



**Figura 31.** Espécies da adsorção de CO<sub>2</sub> na superfície de um óxido.<sup>85,86</sup>

O bicarbonato é a forma mais lábil e pode ser eliminado em uma temperatura de cerca de 100 °C. As formas unidentada e bidentada do carbonato têm uma interação maior com os sítios e permanecem ligadas no sólido, mesmo após uma evacuação a 300 °C.<sup>84</sup>



Capítulo

**5**

*Conclusões e  
Considerações Finais*

## 5. Conclusões e considerações finais

A primeira parte dos resultados, que traz o estudo das amostras de negro de fumo, permitiu ressaltar alguns pontos interessantes. Todos os suportes apresentaram isotermas do tipo IV com histerese H3, típica de materiais mesoporosos. Dentre eles, o que teve a maior área superficial identificada foi o M-1400 com  $567,6 \text{ m}^2/\text{g}$ . Além disso, esse material foi o que apresentou o menor diâmetro médio de poros na faixa de 5,1 nm. As distribuições de poros confirmaram a predominância deles na região de 2-50 nm para todas as amostras.

Os espectros de infravermelho dos mesmos materiais possibilitaram a identificação de alguns grupos funcionais, como os referentes a compostos carbonílicos e lactonas. Na análise por difração de raios X foram identificados picos com largura de base muito grande, referentes justamente a planos específicos da estrutura gráfica presente nas amostras. Para a análise térmica, foram evidenciadas as perdas exotérmicas referentes à oxidação do negro de fumo, a partir das curvas de DTA. As perdas totais com a oxidação foram de quase 100% e tiveram início em uma temperatura média de  $550 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Com relação às amostras do óxido de magnésio, destaca-se a caracterização por difração de raios X. Foram apresentados os picos mais intensos relativos à estrutura da periclase (MgO), com os planos de reflexão (111), (200) e (220). De um modo geral, foi observada uma diminuição na largura de base dos picos, principalmente para os difratogramas das amostras do método de impregnação incipiente. Isso está relacionado a um aumento no tamanho dos cristalitos de acordo com a equação de Debye-Scherrer. O que ocasionou essa diferença foram justamente as condições de calcinação, que para o caso em questão, se basearam em uma maior temperatura e tempo para eliminar o suporte após a impregnação. As amostras desse método tiveram uma faixa de tamanhos médios de 18,3 a 26,8 nm, ou seja, na ordem dos mesoporos de cada negro de fumo. O fato dos valores não corresponderem exatamente à média do tamanho dos poros pode ser um

indicativo de que após a remoção dos suportes pode ter havido um crescimento das partículas do óxido. A amostra obtida pela microemulsão teve o menor tamanho dentre todas as amostras. Os demais métodos também levaram a síntese de partículas menores quando comparadas ao óxido comercial, com exceção do material obtido com a decomposição do precursor metálico, que apresentou o maior tamanho médio de cristalitos.

A avaliação textural dos materiais permitiu classificar suas isotermas como sendo do tipo IV com histerese H3. Além disso, foi possível comparar os tamanhos médios das partículas com duas equações; uma baseada na difração de raios X e outra na área superficial BET. Os valores só não foram discrepantes para os óxidos obtidos com os métodos da síntese hidrotérmica, sol-gel e microemulsão, o que indica a formação de nanocristalitos finos e com baixo estado de agregação. As derivadas dos volumes com relação ao diâmetro de poro para as amostras do método de impregnação incipiente mostraram uma distribuição bimodal e praticamente homogênea na região de mesoporos com máximos em 2 e 4 nm. Já para o óxido preparado com a microemulsão, a distribuição foi multimodal, ou seja, não houve uma homogeneidade como nas amostras do método incipiente. O mesmo aconteceu para o óxido obtido com a decomposição do precursor. Por outro lado, as demais amostras referentes aos métodos comparativos tiveram uma distribuição unimodal dentro de uma faixa de tamanho de 3-5 nm.

Para as análises térmicas, foram observadas perdas referentes a moléculas de água adsorvidas na superfície dos materiais, bem como, resíduos do precursor para as amostras do método de impregnação incipiente. Para as demais amostras, as perdas mais evidentes foram somente de água adsorvida quimicamente. Os espectros de infravermelho indicaram principalmente a banda referente à ligação Mg-O na média de  $421\text{ cm}^{-1}$  para os óxidos da impregnação incipiente e para as demais amostras, com um valor médio de  $441\text{ cm}^{-1}$ .

Todos os catalisadores foram testados na reação de transesterificação de óleo de soja com metanol. Utilizou-se o fluoreto de potássio como promotor

capaz de aumentar a força dos sítios básicos de cada óxido. Na tentativa de avaliar a relação entre o tamanho médio das partículas e as conversões, foi possível fazer uma comparação entre a maioria das amostras da impregnação incipiente. Com uma média maior de tamanho, as conversões foram maiores. Para os outros métodos não foi possível fazer a mesma correlação, mas de um modo geral, todas as reações tiveram altas conversões, chegando a um valor de 99,01% para a amostra de MgO da síntese hidrotérmica. O fato dos valores de conversão estarem muito próximos pode indicar que no tempo utilizado para a reação a condição de equilíbrio já tenha sido alcançada, não permitindo uma maior diferenciação dos resultados, o que poderia ser conseguido com um menor tempo.

Por fim, sabendo da influência do promotor na força básica dos sítios de cada material, foi feita a análise de TPD-TG a partir da adsorção de CO<sub>2</sub>, utilizando o fluoreto de potássio impregnado nas amostras. Foi possível identificar uma região de perdas associada à presença de sítios médios e outra, a sítios fortes. A força deles, relacionada com a quantidade desorvida, foi comparada com os dados de conversão em biodiesel. Para alguns casos, quanto maior a força dos sítios e maior a área superficial, maiores foram os valores de conversão. Foi possível identificar um balanço entre a natureza da força básica dos sítios e os valores de área superficial na determinação da atividade de cada catalisador.

Capítulo

# 6

## *Referências*

## 6. Referências

1. Kung, H. H.; Kung, M. C.; *Catal. Today* **2004**, 97, 219.
2. Van Hove, M. A.; *Catal. Today* **2006**, 113, 133.
3. Rickerby, D. G.; Morrison, M.; *Sci. Technol. Adv. Mat.* **2007**, 8, 19.
4. Zäch, M.; Häggglund, C.; Chakarov, D.; Kasemo, B.; *Curr. Opin. Solid ST M* **2006**, 10, 132.
5. Gurunathan, S.; Kalishwaralal, K.; Vaidyanathan, R.; Deepak, V.; Pandian, S. R. K.; Muniyandi, J.; Hariharan, N.; Eom, S. H.; *Colloids Surf., B* **2009**, 74, 328.
6. Cuenya, B. R.; *Thin Solid Films* **2010**, 518, 3127.
7. Shiju, N. R.; Guliants, V. V.; *Appl. Catal., A* **2009**, 356, 1.
8. Antunes, W. M.; Veloso, C. O.; Henriques, C. A.; *Catal. Today* **2008**, 133-135, 548.
9. Dossin, T. F.; Reyniers, M. F.; Marin, G. B.; *Appl. Catal., B* **2006**, 62, 35.
10. Bai, J.; Xu, Z.; Zheng, Y.; Yin, H.; *Mater. Lett.* **2006**, 60, 1287.
11. Wu, G.; Tan, X.; Li, G.; Hu, C.; *J. Alloys Compd.*, in the press.
12. Rojas, S.; Eriksson, S.; Boutonnet, M. In *Catalysis*; Spivey, J. J.; Roberts, G. W. eds.; RSC: Cambridge, 2004.
13. Fernández-García, M.; Martínez-Arias, A.; Hanson, J. C.; Rodriguez, J. A.; *Chem. Rev.* **2004**, 104, 4063.
14. Andrade, J. E.; Pérez, A.; Sebastian, P. J.; Eapen, D.; *Biomass Bioenerg.*, in the press.

15. Lee, J. D.; *Química Inorgânica não tão Concisa*, trad. da 5ª edição inglesa, Edgard Blücher Ltda: São Paulo, 1999.
16. Greenwood, N. N.; Earnshaw, A.; *Chemistry of the Elements*, Pergamon Press: Oxford, 1994.
17. Meshkani, F.; Rezaei, M.; *Powder Technol.* **2009**, 196, 85.
18. Al-Abadleh, H. A.; Grassian, V. H.; *Surf. Sci. Rep.* **2003**, 52, 63.
19. Mohandes, F.; Davar, F.; Salavati-Niasari, M.; *J. Phys. Chem. Solids* **2010**, 71, 1623.
20. Alavi, M. A.; Morsali, A.; *Ultrason. Sonochem.* **2010**, 17, 441.
21. Florez, E.; Fuentealba, P.; Mondragón, F.; *Catal. Today* **2008**, 133-135, 216.
22. Zhao, G.; Shi, J.; Liu, G.; Liu, Y.; Wang, Z.; Zhang, W.; Jia, M.; *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2010**, 327, 32.
23. Zhou, J.; Yang, S.; Yu, J.; *Colloids Surf., A*, in the press.
24. Lei, T.; Ouyang, C.; Tang, W.; Li, L. F.; Zhou, L. S.; *Surf. Coat. Technol.* **2010**, 204, 3798.
25. Campanati, M.; Fornasari, G.; Vaccari, A.; *Catal. Today* **2003**, 77, 299.
26. Augustine, R. L.; *Heterogeneous catalysis for the synthetic chemist*, Marcel Dekker, Inc.: New York, 1996.
27. Che, M.; Clause, O.; Marcilly, C. In *Handbook of Heterogeneous Catalysis*; Ertl, G.; Knözinger, H.; Weitkamp, J. eds.; Wiley.
28. Stoltze, P.; *Introduction to heterogeneous catalysis*. Unpublished work.
29. Dapurkar, S. E.; Badamali, S. K.; Selvam, P.; *Catal. Today* **2001**, 68, 63.

30. Lihitkar, N. B.; Abyaneh, M. K.; Samuel, V.; Pasricha, R.; Gosavi, S.W.; Kulkarni, S. K.; *J. Colloid Interface Sci.* **2007**, 314, 310.
31. Chen, X.; Clet, G.; Thomas, K.; Houalla, M.; *J. Catal.* **2010**, 273, 236.
32. Madsen, C.; Jacobsen, C. J. H.; *Chem. Commun.* **1999**, 673.
33. Jacobsen, C. J. H.; Madsen, C.; Janssens, T. V. W.; Jakobsen, H. J.; Skibsted, J.; *Microporous Mesoporous Mater.* **2000**, 39, 393.
34. Sanchez-Dominguez, M.; Liotta, L. F.; Di Carlo, G.; Pantaleo, G.; Venezia, A. M.; Solans, C.; Boutonnet, M.; *Catal. Today*, in the press.
35. Mei, Y.; Han, Y.; Li, Y.; Wang, W.; Nie, Z.; *Mater. Lett.* **2006**, 60, 3068.
36. Wu, J.; Yan, H.; Zhang, X.; Wei, L.; Liu, X.; Xu, B.; *J. Colloid Interface Sci.* **2008**, 324, 167.
37. Li, X.; He, G.; Xiao, G.; Liu, H.; Wang, M.; *J. Colloid Interface Sci.* **2009**, 333, 465.
38. Li, W. B.; Yang, X. F.; Chen, L. F.; Wang, J. A.; *Catal. Today* **2009**, 148, 75.
39. Oliveira, A. G.; Scarpa, M. V.; Correa, M. A.; Cera, L. F. R.; Formariz, T. P.; *Quim. Nova* **2004**, 27, 131.
40. Maniasso, N.; *Quim. Nova* **2001**, 24, 87.
41. Leung, D. Y. C.; Wu, X.; Leung, M. K. H.; *Appl. Energ.* **2010**, 87, 1083.
42. Ma, F.; Hanna, M. A.; *Bioresource Technol.* **1999**, 70, 1.
43. Zabeti, M.; Daud, W. M. A. W.; Aroua, M. K.; *Fuel Process. Technol.* **2009**, 90, 770.
44. Liang, X.; Gao, S.; Yang, J.; He, M.; *Renew. Energ.* **2009**, 34, 2215.
45. Ghesti, G. F.; *Msc. Dissertation*, Universidade de Brasília, Brasil, 2006.



46. Braga, V. S.; *Ph.D. Thesis*, Universidade de Brasília, Brasil, 2007.
47. <http://www.infoteca.cnptia.embrapa.br/bitstream/item/18293/1/BID-11.pdf>, acessado em Março 2011.
48. Helwani, Z.; Othman, M. R.; Aziz, N.; Kim, J.; Fernando, W. J. N.; *Appl. Catal., A* **2009**, 363, 1.
49. Semwal, S.; Arora, A. K.; Badoni, R. P.; Tuli, D. K.; *Bioresource. Technol.* **2011**, 102, 2151.
50. Ilgen, O.; *Fuel Process. Technol.* **2011**, 92, 452.
51. Samart, C.; Sreetongkittikul, P.; Sookman, C.; *Fuel Process. Technol.* **2009**, 90, 922.
52. Wang, L.; Yang, J.; *Fuel* **2007** 86, 328.
53. Figueiredo, J. L.; Ribeiro, F. R.; *Catálise Heterogênea*, Fundação Calouste Gulbenkian: Lisboa, 1987.
54. Ding, Y.; Zhang, G.; Wu, H.; Hai, B.; Wang, L.; Qian, Y.; *Chem. Mater.* **2001**, 13, 435.
55. Bhargava, A.; Alarco, J. A.; Mackinnon, I. D. R.; Page, D.; Ilyushechkin, A.; *Mater. Lett.*, **1998**, 34, 133.
56. Qazi, S. J. S.; Rennie, A. R.; Cockcroft, J. K.; Vickers, M.; *J. Colloid Interface Sci.* **2009**, 338, 105.
57. Macedo, J. L.; *Ph.D. Thesis*, Universidade de Brasília, Brasil, 2007.
58. Brandão, G. S.; Mello, O. P. M.; Macedo, J. L.; Ghesti, G. F.; *Abstract of II Encontro de Ciência e Tecnologia do Gama*, Brasília, Brasil, 2010.
59. Ghesti, G. F.; *Ph.D. Thesis*, Universidade de Brasília, Brasil, 2009.

60. [http://researchndevlopment.com/index.php?main\\_page=products\\_new&disp\\_order=6&page=5&language=en](http://researchndevlopment.com/index.php?main_page=products_new&disp_order=6&page=5&language=en), acessado em Março 2011.
61. Garcia, F. A. C.; Braga, V. S.; Silva, J. C. M.; Dias, J. A.; Dias, S. C. L.; Davo, J. L. B.; *Catal. Lett.* **2007**, 119, 101.
62. Borah, D.; Satokawa, S.; Kato, S.; Kojima, T.; *Appl. Surf. Sci.* **2008**, 254, 3049.
63. Figueiredo, J. L.; Órfão, J. J. M. In *2º Curso Iberoamericano sobre Caracterização de Catalisadores e Adsorventes*, Cardoso, D.; Jordão, M. H.; Machado, F., eds., São Carlos, Brasil, 2001.
64. Figueiredo, J. L.; Pereira, M. F. R.; *Catal. Today* **2010**, 150, 2.
65. Peña, J. M.; Allen, N. S.; Edge, M.; Liauw, C. M.; Valange, B.; Santamaría, F.; *Polym. Degrad. Stab.* **2001**, 74, 1.
66. Peña, J. M.; Allen, N. S.; Edge, M.; Liauw, C. M.; Valange, B.; *Polym. Degrad. Stab.* **2001**, 72, 31.
67. Garcia, F. A. C.; *Msc. Dissertation*, Universidade de Brasília, Brasil, 2009.
68. Lopes, W. A.; Fascio, M.; *Quím. Nova* **2004**, 27, 670.
69. Zhu, W.; Miser, D. E.; Chan, W. G.; Hajaligol, M. R.; *Carbon* **2004**, 42, 1841.
70. Bokova, M. N.; Decarne, C.; Abi-Aad, E.; Pryakhin, A. N.; Lunin, V. V.; Aboukaïs, A.; *Thermochim. Acta* **2005**, 428, 165.
71. Braga, V. S.; Garcia, F. A. C.; Dias, J. A.; Dias, S. C. L.; *J. Catal.* **2007**, 247, 68.
72. Wang, W.; Qiao, X.; Chen, J.; *J. Am. Ceram. Soc.* **2008**, 91, 1697.

73. Ouraipryvan, P.; Sreethawong, T.; Chavadej, S.; *Mater. Lett.* **2009**, 63, 1862.
74. Llamas, R.; Jiménez-Sanchidrián, C.; Ruiz, J. R.; *Appl. Catal., B* **2007**, 72, 18.
75. Santos, J. S.; Dias, J. A.; Dias, S. C. L.; Garcia, F. A. C.; Macedo, J. L.; Sousa, F. S. G.; Almeida, L. S.; *Appl. Catal., A* **2011**, 394, 138.
76. Hatakeyama, T.; Liu, Z.; *Handbook of Thermal Analysis*, John Wiley & Sons: Chichester, 2000.
77. Taghvaei, A. H.; Ebrahimi, A.; Ghaffari, M.; Janghorban, K.; *J. Magn. Magn. Mater.* **2010**, 322, 808.
78. Gu, F.; Wang, S. F.; Lü, M. K.; Zou, W. G.; Zhou, G. J.; Xu, D.; Yuan, D. R.; *J. Cryst. Growth* **2004**, 260, 507.
79. Meher, L. C.; Sagar, D. V.; Naik, S. N.; *Renew. Sust. Energ. Rev.* **2006**, 10, 248.
80. Mallik, S.; Dash, S. S.; Parida, K. M.; Mohapatra, B. K.; *J. Colloid Interface Sci.* **2006**, 300, 237.
81. Xu, C.; Sun, J.; Zhao, B.; Liu, Q.; *Appl. Catal., B* **2010**, 99, 111.
82. Ciola, R.; *Fundamentos da Catálise*, Moderna: São Paulo, 1981.
83. Hattori, H.; Shima, M.; Kabashima, H.; *Stud. Surf. Sci. Catal.* **2000**, 130, 3507.
84. Puriwat, J.; Chaitree, W.; Suriye, K.; Dokjampa, S.; Praserttham, P.; Panpranot, J.; *Catal. Commun.* **2010**, 12, 80.
85. Tanabe, K.; Misono, M.; Ono, Y.; Hattori, H.; *New Solid Acids and Bases - Their Catalytic Properties*, Elsevier: Tokyo, 1989.
86. [websters-online-dictionary.org](http://websters-online-dictionary.org), acessado em Março 2011.

# *Anexos*

**Daniel Ribeiro Araújo**  
Curriculum Vitae

Março/2011

# Daniel Ribeiro Araújo

Curriculum Vitae

---

## Dados Pessoais

**Nome** Daniel Ribeiro Araújo  
**Filiação** Agenor Justino de Araújo e Marilene Ribeiro Araújo  
**Nascimento** 23/03/1986 - Sobradinho/DF - Brasil  
**Carteira de Identidade** 2301491 SSP - DF - 29/12/2000

**Endereço profissional** Universidade de Brasília, Instituto de Química  
Laboratório de Catálise - Campus Universitário Darcy Ribeiro - LabCat A1-62/21  
Asa Norte - Brasília  
70904-970, DF - Brasil  
Telefone: 61 31073848

**Endereço eletrônico** e-mail para contato : danieliq@unb.br  
e-mail alternativo : dratoa@gmail.com

---

## Formação Acadêmica/Titulação

- 2009 - 2011** Mestrado em Química.  
Universidade de Brasília, UnB, Brasília, Brasil  
Título: Síntese e Caracterização de Óxido de Magnésio Obtido por Diferentes Técnicas e sua Aplicação na Produção de Biodiesel, Ano de obtenção: 2011  
Orientador: José Alves Dias  
Bolsista do(a): Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior  
*Palavras-chave: óxido de magnésio, biodiesel, transesterificação, DRX, CO<sub>2</sub>-TPD-TG*  
*Áreas do conhecimento : Química Inorgânica, Catálise*
- 2008 - 2010** Graduação em Química (Licenciatura).  
Universidade de Brasília, UnB, Brasília, Brasil  
Título: Análise e Reflexões sobre a Formação Continuada de Professores de Química: O Caso da EAPE-DF  
Orientador: Ricardo Gauche
- 2004 - 2008** Graduação em Química (Bacharelado).  
Universidade de Brasília, UnB, Brasília, Brasil
- 

## Formação complementar

- 2010 - 2010** Curso de curta duração em Operação do Sistema de Análise Térmica - Shimadzu.  
Universidade de Brasília, UnB, Brasília, Brasil  
*Palavras-chave: DTG-60H, DSC-60*
- 2008 - 2008** Curso de curta duração em Química Forense.  
Sociedade Brasileira de Química, SBQ, São Paulo, Brasil
- 2008 - 2008** Contribuições da catálise na biorefinaria. Sociedade Brasileira de Química, SBQ, São Paulo, Brasil
-

## Atuação profissional

### 1. Universidade de Brasília - UnB

---

#### Vínculo institucional

<b>2009 - 2011</b>	Vínculo: Bolsista da CAPES , Enquadramento funcional: Aluno de Mestrado , Carga horária: 40, Regime: Dedicção Exclusiva
<b>2008 - 2009</b>	Vínculo: Bolsista do PIC , Enquadramento funcional: Aluno de Iniciação Científica , Carga horária: 20, Regime: Parcial
<b>2007 - 2008</b>	Vínculo: Bolsista do PIC , Enquadramento funcional: Aluno de Iniciação Científica , Carga horária: 20, Regime: Parcial
<b>2005 - 2007</b>	Vínculo: Bolsista PET , Enquadramento funcional: Aluno do Programa de Educação Tutorial , Carga horária: 20, Regime: Dedicção Exclusiva

---

#### Atividades

<b>2009 - Atual</b>	Projetos de pesquisa, Instituto de Química <i>Participação em projetos:</i> <i>Estudo da Influência do Tamanho de Cristalito nas Propriedades Catalíticas de Óxidos Nanocristalinos</i>
<b>2008 - Atual</b>	Projetos de pesquisa, Instituto de Química <i>Participação em projetos:</i> <i>Preparação de catalisadores para reações de oxidação de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos gerados na gaseificação de biomassa</i>
<b>2007 - 2009</b>	Projetos de pesquisa, Instituto de Química <i>Participação em projetos:</i> <i>Síntese de catalisadores heterogêneos para reduzir a emissão de particulados de diesel</i>

---

## Projetos

**2009 - Atual** Estudo da Influência do Tamanho de Cristalito nas Propriedades Catalíticas de Óxidos Nanocristalinos

Descrição: o objetivo do presente projeto é desenvolver nanomateriais baseados em óxidos simples e mistos para estudar o efeito da redução do tamanho de cristalito na atividade catalítica, nas propriedades estruturais e distribuição dos sítios ativos dos catalisadores.

Situação: Em Andamento Natureza: Pesquisa

Alunos envolvidos: Graduação (0); Especialização (0); Mestrado acadêmico (1); Mestrado profissionalizante (0); Doutorado (0);

Integrantes: Daniel Ribeiro Araújo; José Alves Dias (Responsável); Sílvia Cláudia Loureiro Dias; Júlio Lemos de Macedo

Financiador(es): Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior-CAPES

**2008 - Atual** Preparação de catalisadores para reações de oxidação de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos gerados na gaseificação de biomassa

Descrição: Edital MCT/CNPq 15/2007 - Universal faixa C (Proc. Nº 480610/2007-0) cujo título é: Preparação de Catalisadores para Reações de Oxidação de Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos Gerados na Gaseificação de Biomassa.

Situação: Em Andamento Natureza: Pesquisa

Alunos envolvidos: Graduação (1); Especialização (0); Mestrado acadêmico (1); Mestrado profissionalizante (0); Doutorado (1);

Integrantes: Daniel Ribeiro Araújo; José Alves Dias (Responsável); Sílvia Cláudia Loureiro Dias; Fillipe Augusto da Costa Garcia; Liana Soares Almeida

Financiador(es): Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico-CNPq

## 2007 - 2009

Síntese de catalisadores heterogêneos para reduzir a emissão de particulados de diesel

Descrição: O projeto visa desenvolver, caracterizar e testar novos catalisadores baseados em sistemas binários ou ternários de óxidos tais como CuO, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, TiO<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub> e ZrO<sub>2</sub> com e sem a presença de promotores para reações de oxidação de particulados de diesel. O estudo dos materiais preparados incluem: - as propriedades ácidas e sua relação com estrutura e morfologia dos catalisadores sintetizados; - o teste dos catalisadores mais promissores em reações modelo de oxidação de particulados de diesel e de compostos orgânicos correlatos de interesse; - a influência de promotores (e.g. óxidos de metais alcalinos) na atividade dos catalisadores mais promissores; - o número de ciclos que os catalisadores podem trabalhar sem perder significativamente sua atividade; - os fatores (venenos) que podem desativar os catalisadores; - as propriedades ácidas dos catalisadores regenerados (após reações modelo).

Situação: Em Andamento Natureza: Pesquisa

Alunos envolvidos: Graduação (3); Especialização (0); Mestrado acadêmico (4); Mestrado profissionalizante (0); Doutorado (4);

Integrantes: Daniel Ribeiro Araújo; José Alves Dias; Sílvia Cláudia Loureiro Dias (Responsável); Ivoneide de Carvalho Lopes Barros; Valdeilson Souza Braga; Fillipe Augusto da Costa Garcia; Júnia Chaves Marinho e Silva; Júlio Lemos de Macedo; Grace Ferreira Ghesti; Claudinei Fabiano de Oliveira; Joicy Santamalvina dos Santos; Vicente Cavalcanti Ibiapina Parente; Kayne Suzanne Pereira Alvim

Financiador(es): Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico-CNPq

---

## Áreas de atuação

1. Química
2. Química Inorgânica
3. Catálise

---

## Idiomas

Inglês Compreende Razoavelmente , Fala Bem, Escreve Bem, Lê Bem

## Produção em C, T& A

## Produção bibliográfica

### Trabalhos publicados em anais de eventos (completo)

1. GARCIA, F.A.C., ARAÚJO, D. R., MACEDO, J.L., DIAS, S. C. L., DIAS, J. A.  
Estudo da aplicação de zeólitas CuO/USY para eliminação de particulados de diesel In: XXII Congresso Iberoamericano de Catálisis, 2010, Con-Cón/Viña del Mar/Chile.

**XXII CICAT Congreso Iberoamericano de Catálisis Viña del Mar Chile 2010.** , 2010.

*Palavras-chave: óxido de cobre (II), Zeólita USY, óxidos suportados, acidez, particulados de diesel*  
*Áreas do conhecimento : Catálise*

2. OLIVEIRA, C. F., ARAÚJO, D. R., GARCIA, F.A.C., MACEDO, J.L., DIAS, S. C. L., DIAS, J. A.  
Preparação, caracterização e desempenho catalítico de óxidos mistos do tipo Zr<sub>x</sub>Ce<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> (0,1 ≤ x ≤ 0,9) na oxidação de particulados de diesel In: XXII Congresso Iberoamericano de Catálisis, 2010, Con-Cón/Viña del Mar/Chile.

**XXII CICAT Congreso Iberoamericano de Catálisis Viña del Mar Chile 2010.** , 2010.

*Palavras-chave: zircônia, céria, óxidos mistos de zircônio-cério, método sol-gel, oxidação de particulados de diesel*  
*Áreas do conhecimento : Catálise*



3. BARROS, I.C.L., BORGES, L. D., BRAGA, V. S., ARAÚJO, D. R., DIAS, J. A., DIAS, S. C. L. Estudo comparativo da acidez de zeólitas do tipo ZSM-5 modificadas com nióbio utilizando piridina como molécula prova. In: 14º Congresso Brasileiro de Catálise, 2007, Porto de Galinhas.

**Anais do Congresso Brasileiro de Catálise.** , 2007.

Áreas do conhecimento : CATALISE

### Trabalhos publicados em anais de eventos (resumo)

1. ARAÚJO, D. R., OLIVEIRA, C. F., DIAS, J. A., DIAS, S. C. L.

Controle do Tamanho de Cristalitos de MgO via Impregnação Úmida Incipiente em Negro de Fumo In: 33ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2010, Águas de Lindóia, SP.

**A Química construindo um futuro melhor.** , 2010.

Palavras-chave: óxido de magnésio, negro de fumo, DRX, tamanho de cristalito

Áreas do conhecimento : Química dos Materiais

2. GARCIA, F.A.C., ARAÚJO, D. R., SILVA, J.C.M., MACEDO, J.L., DIAS, S. C. L., DIAS, J. A.

Síntese e Caracterização da Zeólita CuO/USY In: 31ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2008, Águas de Lindóia, SP.

**Do Petróleo a Biomassa, soluções para um mundo melhor?.** , 2008.

Palavras-chave: Zeólita, USY, óxido de cobre (II), caracterização, cristalinidade, adsorção gasosa

Áreas do conhecimento : Catálise

3. ARAÚJO, D. R., GARCIA, F.A.C., DIAS, S. C. L., DIAS, J. A.

Síntese e Caracterização de Zeólitas CeO<sub>2</sub>/USY para Aplicação em Reações de Esterificação In: 5º Congresso de Iniciação Científica do Distrito Federal/ XIV Congresso de Iniciação Científica da Universidade de Brasília, 2008, Brasília.

**5º Congresso de Iniciação Científica do Distrito Federal/ XIV Congresso de Iniciação Científica da Universidade de Brasília.** , 2008.

Palavras-chave: Zeólita USY, óxido de cério (IV), cristalinidade, MAS RMN, adsorção gasosa, sítios ácidos

Áreas do conhecimento : Química Inorgânica, Cinética Química e Catálise

### Trabalhos publicados em anais de eventos (resumo expandido)

1. GARCIA, F.A.C., ARAÚJO, D. R., SILVA, J.C.M., MACEDO, J.L., DIAS, J. A., DIAS, S. C. L.

Estudo da Cobertura de Monocamada na Zeólita CeO<sub>2</sub>/USY In: VII Encontro Norte, Nordeste e Centro Oeste de Catálise, 2008, Salvador.

**VII Encontro Norte, Nordeste e Centro Oeste de Catálise: Catálise para uma vida melhor.** , 2008.

Palavras-chave: Zeólita USY, MAS RMN de 27Al, Monocamada

Áreas do conhecimento : Cinética Química e Catálise, Química Inorgânica, Físico Química Inorgânica

### Eventos

#### Participação em eventos

1. Apresentação de Poster / Painel no(a) **33ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química**, 2010. (Congresso)

Controle do Tamanho de Cristalitos de MgO via Impregnação Úmida Incipiente em Negro de Fumo.

2. Apresentação de Poster / Painel no(a) **XXII Congresso Iberoamericano de Catálisis**, 2010. (Congresso)

Estudo da aplicação de zeólitas CuO/USY para eliminação de particulados de diesel.

3. Apresentação de Poster / Painel no(a) **1ª Semana de Química da UnB**, 2008. (Outra)

Síntese e Caracterização da Zeólita CuO/USY.

4. Apresentação de Poster / Painel no(a) **31ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química**, 2008. (Congresso)  
Síntese e Caracterização da Zeólita CuO/USY.
5. Apresentação de Poster / Painel no(a) **5º Congresso de Iniciação Científica do Distrito Federal/ XIV Congresso de Iniciação Científica da Universidade de Brasília**, 2008. (Congresso)  
Síntese e Caracterização de Zeólitas CeO<sub>2</sub>/USY para Aplicação em Reações de Esterificação.
6. Apresentação Oral no(a) **V Semana de Extensão - Universidade e Desenvolvimento Sustentável**, 2005. (Outra)  
Água: Experiências de Ciências para a Educação Básica.
7. Apresentação de Poster / Painel no(a) **III Encontro das Regiões Centro-Oeste e Norte dos grupos PET**, 2005. (Encontro)  
Atividades do grupo PET-QUI.

---

## Totais de produção

### Produção bibliográfica

Trabalhos publicados em anais de eventos..... 7

### Eventos

Participações em eventos (congresso)..... 4  
 Participações em eventos (encontro)..... 1  
 Participações em eventos (outra)..... 2

# Controle do Tamanho de Cristalitos de MgO via Impregnação Úmida Incipiente em Negro de Fumo

Daniel R. Araújo (PG)<sup>\*</sup>, Claudinei F. de Oliveira (PG), José A. Dias (PQ) e Sílvia C. L. Dias (PQ)

Universidade de Brasília, Instituto de Química, Laboratório de Catálise, Campus Darcy Ribeiro - Asa Norte, caixa postal 04478, Brasília/DF, 70904-970: E-mail: [danieliq@unb.br](mailto:danieliq@unb.br) ou [jdias@unb.br](mailto:jdias@unb.br).

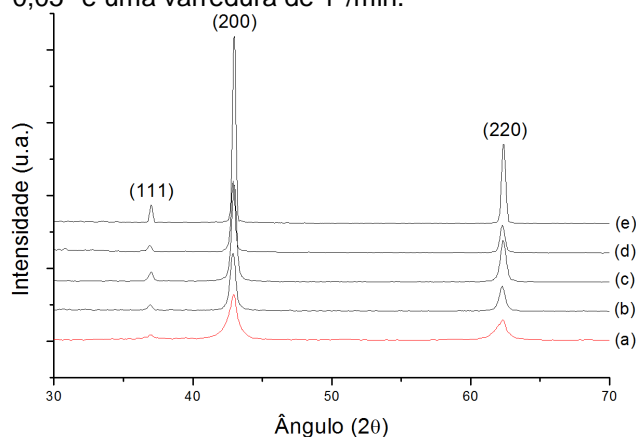
Palavras Chave: Óxido de magnésio, negro de fumo, DRX, tamanho de cristalito.

## Introdução

Negro de fumo é um material que apresenta diversas aplicações (e.g., pigmento para plásticos e agente de reforço para borrachas). Ele é constituído de partículas esféricas de carbono de tamanho coloidal (<100nm) [1]. O óxido de magnésio tem sido amplamente utilizado como material refratário na indústria, além disso, suas propriedades básicas favorecem seu uso como catalisador em diversas reações orgânicas [2]. O objetivo desse trabalho é a síntese, com tamanho controlado, de MgO através de impregnação úmida incipiente em alguns tipos de negro de fumo, seguida de uma pirólise controlada do carbono e utilizando difração de raios X (DRX) como ferramenta de caracterização.

## Resultados e Discussão

Amostras de óxido de magnésio foram preparadas com teor de 10% em massa, através do método de impregnação úmida incipiente em três tipos de negro de fumo: M-120, M-280 e M-570 (Cabot Corporation), utilizando  $MgCl_2 \cdot 6H_2O$  (Aldrich) como precursor metálico. Todo o procedimento de secagem foi realizado em um rotaevaporador a 80°C por 4 h. Os materiais foram calcinados a 550°C/6h para a pirólise do negro de fumo. Os difratogramas de raios X foram obtidos com um incremento de 0,05° e uma varredura de 1°/min.



**Figura 1.** Difratogramas de amostras de MgO: comercial (MgO-C) (a); incipiente no M-120 (MgO-120) (b); M-280 (MgO-280) (c); M-570 (MgO-570) (d) e do precursor puro calcinado (MgO-P) (e).

A Fig. 1 indica a presença de três picos principais,

com seus respectivos planos de reflexão *hkl*, referentes a uma fase pura da periclase MgO [2].

Pode-se perceber pelos difratogramas que houve uma nítida diminuição na largura da base de todos os picos, a partir do óxido comercial. Isso indica um aumento no tamanho dos cristalitos, o que pode ser confirmado pela tabela abaixo:

**Tabela 1.** Tamanho dos cristalitos de MgO<sup>\*</sup>

DRX (nm)	Amostras				
	MgO-C	MgO-120	MgO-280	MgO-570	MgO-P
(200)	16,93	20,32	23,23	36,80	42,14
(220)	16,51	26,34	20,86	26,37	61,77

\* Tamanho dos cristalitos pela Equação de Scherrer com base na largura a meia altura dos picos mais intensos nos planos (200) e (220).

De acordo com a Tabela 1, os tamanhos seguiram uma ordem crescente para o pico mais intenso, tendo como menor cristalito o do MgO-C, e como maior, o MgO-P. As amostras de negro de fumo se mostraram bem seletivas quanto ao tamanho dos cristalitos, levando a valores intermediários.

## Conclusões

Os cristalitos de MgO apresentaram uma variação no tamanho, a partir do controle com alguns tipos de negro de fumo. Esse experimento tende a ser reprodutível para outros óxidos, mantendo valores bem próximos aos encontrados e com uma distribuição bem homogênea. Isso é viável, pois a atividade catalítica depende fortemente do tamanho dos cristalitos e/ou partículas do catalisador e muitos processos convencionais de síntese ainda são limitados quanto a isso.

## Agradecimentos

UnB/DPP/IQ, CAPES, FINATEC, MCT/CNPq e à CABOT Corporation que forneceu as amostras do negro de fumo.

<sup>1</sup> Weizhong, Z.; Miser, D. E.; Chan, W.G. e Hajaligol, M. R. *Carbon* **2004**, *42*, 1841.

<sup>2</sup> Meshkani, F.; Rezaei, M. *Powder Technology* **2009**, *196*, 85.

## Preparação, Caracterização e Desempenho Catalítico de Óxidos Mistos do Tipo $Zr_xCe_{1-x}O_2$ ( $0,1 \leq x \leq 0,9$ ) na Oxidação de Particulados de Diesel

Claudinei F. Oliveira<sup>a</sup>\*, Daniel R. Araújo<sup>a</sup>, Fillipe A. C. Garcia<sup>a</sup>, Julio L. de Macedo<sup>a</sup>, Silvia C. L. Dias<sup>a</sup> e José A. Dias<sup>a</sup>\*

<sup>a</sup> Universidade de Brasília – Campus Universitário Darcy Ribeiro - Instituto de Química - Laboratório de Catálise - Caixa Postal 4478, Brasília-DF, 70904-970, Brasil

\*C. F. Oliveira ou J. A. Dias; Fax: 55-61-3368-6901, E-mail: [claud@unb.br](mailto:claud@unb.br) ou [jdias@unb.br](mailto:jdias@unb.br)

### Resumo

Óxidos mistos do tipo  $Zr_xCe_{1-x}O_2$  ( $0,1 \leq x \leq 0,9$ ), foram preparados pelo método sol-gel em solução aquosa de  $NH_3$ , usando os precursores  $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$  e  $CeCl_3 \cdot 7H_2O$ . Os catalisadores foram caracterizados por DRX, método BET, DRIFTS após adsorção de piridina e acidez (TG/DTG). Posteriormente, foram aplicados na oxidação de particulados de diesel usando Printex<sup>®</sup>-U como modelo em um sistema TG/DTG. DRX mostrou uma diminuição dos cristais nos materiais à medida que a proporção Zr/Ce se aproxima de 1, e confirmou a inserção de Zr(IV) na rede estrutural da céria. Todos os catalisadores apresentaram sítios ácidos de Lewis (absorção em  $1442\text{ cm}^{-1}$ ), onde o material mais ácido foi o catalisador  $Zr_{0,2}Ce_{0,8}O_2$  com  $0,043\text{ mmol g}^{-1}$ . A área BET mostrou valores entre  $28$  a  $32\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ . Aplicados na reação de oxidação de particulados de diesel, o  $Zr_{0,2}Ce_{0,8}O_2$  foi o que apresentou a melhor performance, deslocando a temperatura de  $622$  para  $404\text{ °C}$ . Este catalisador foi reciclado duas vezes com ótimo desempenho.

Palavras chave: zircônia; céria; óxidos mistos de zircônio-cério; método sol-gel; oxidação de particulados de diesel.

### Abstract

Mixed oxides of  $Zr_xCe_{1-x}O_2$  ( $0.1 \leq x \leq 0.9$ ) were prepared by sol-gel method in aqueous solution of  $NH_3$  using as precursors  $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$  and  $CeCl_3 \cdot 7H_2O$ . The catalysts were characterized by XRD, BET method, DRIFTS after pyridine adsorption and acidity (TG/DTG). In addition, they were applied in the oxidation of Diesel soot using Printex<sup>®</sup>-U as a model in a TG/DTG system. XRD showed a decrease of the crystal sizes with the increase of the ratio Zr/Ce closest to 1, and confirmed the insertion of Zr(IV) in the framework of ceria. All the catalysts presented Lewis acidic sites (absorption at  $1442\text{ cm}^{-1}$ ), where the strongest material was the catalyst  $Zr_{0,2}Ce_{0,8}O_2$  with  $0.043\text{ mmol g}^{-1}$ . The BET data showed values between  $28$  and  $32\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ . Applied in the reaction of Diesel soot oxidation, the catalyst  $Zr_{0,2}Ce_{0,8}O_2$  was presented the best performance, shifting the oxidation temperature from  $622$  to  $404\text{ °C}$ . This catalyst was recycled two times with excellent performance.

Keywords: zirconia; ceria; mixed oxides of zirconium-cerium; sol-gel method; diesel soot oxidation

**Estudo da aplicação de zeólitas CuO/USY para eliminação de particulados de diesel.**

**Fillipe A. C. Garcia<sup>a\*</sup>, Daniel R. Araújo<sup>a</sup>, Julio L. de Macedo<sup>a</sup>, Silvia C. L. Dias<sup>a</sup> e José A. Dias<sup>a\*</sup>.**

*Universidade de Brasília - Instituto de Química - Laboratório de Catálise*

*Caixa Postal 4478, Brasília-DF, 70904-970, Brasil*

*\*F. A. C. Garcia e J. A. Dias. Fone: 55-61-3107-3846, Fax: 55-61-3368-6901 E- mail: [Garcia.F@gmail.com](mailto:Garcia.F@gmail.com) ou [jdias@unb.br](mailto:jdias@unb.br).*

**Resumo**

Zeólitas do tipo CuO/USY contendo 2, 5, 10, 15 e 20% em massa de CuO foram preparadas, utilizando o método de impregnação aquosa, CuCl<sub>2</sub> como precursor e zeólita USY como suporte. Os catalisadores foram caracterizados por XRF/EDX, DRX, FTIR e adsorção gasosa de piridina. Posteriormente, foram aplicados na oxidação de particulados de diesel usando Printex<sup>®</sup>-U como modelo em um sistema TG/DTG. Os resultados de DRX evidenciaram a presença do CuO somente na amostra com 20% indicando uma boa dispersão da fase ativa sobre o suporte. Também foi observada uma diminuição da cristalinidade e variações na razão Si/Al com o aumento do teor de CuO. A amostra com 20% manteve  $\cong$  65% de cristalinidade e razão Si/Al igual aquela observada para a zeólita HUSY. A adsorção de piridina mostrou a neutralização gradual dos sítios de Brønsted e a formação de sítios de Lewis com o aumento dos teores. As zeólitas CuO/USY foram ativas na oxidação do Printex<sup>®</sup>-U, em especial o material contendo 20% que apresentou uma T<sub>ox</sub> = 474 °C e um decréscimo de 44% da energia de ativação em relação ao comportamento da zeólita HUSY.

Palavras chave: óxido de cobre; zeólita USY; óxidos suportados; acidez; particulados de diesel.

**Abstract**

CuO/USY zeolites containing 2, 5, 10, 15 and 20 wt% loadings of CuO were prepared using the aqueous impregnation method, CuCl<sub>2</sub> as precursor and USY as support. The catalysts were characterized by XRF/EDX, XRD, FTIR and pyridine gas adsorption. Afterwards, the materials were applied in diesel soot oxidation using Printex<sup>®</sup>-U as a model particulate and a TG/DTG system. XRD results showed that only the sample with 20 wt% displayed the peaks of CuO, indicating well dispersed species on the support. It was also observed a decrease of crystallinity and variations in Si/Al ratio with the increase of CuO loading. The sample with 20% maintained ~ 65% of crystallinity and the same Si/Al ratio observed for HUSY. The pyridine adsorption showed a gradual neutralization of Brønsted sites and simultaneous formation of Lewis sites, according to the increase of CuO loadings. The CuO/USY zeolites were active in the oxidation of Printex<sup>®</sup>-U, specially the material with 20 wt%, which have a T<sub>ox</sub> = 474 °C and a decrease of 44% in the activation energy compared to HUSY zeolite.

Keywords: copper oxide; USY zeolite; supported oxides; acidity; diesel soot particulates

## Síntese e Caracterização da Zeólita CuO/USY

Fillipe A. C. Garcia(IC)<sup>\*</sup>, Daniel R. Araújo(IC), Júnia C.M. Silva(IC), Julio L. de Macedo(PQ), Sílvia C. L. Dias(PQ) e José A. Dias(PQ).

Universidade de Brasília, Instituto de Química, Laboratório de Catálise, Campus Darcy Ribeiro - Asa Norte, caixa postal 04478, Brasília/DF, 70904-970: E-mail: [Garcia.F@gmail.com](mailto:Garcia.F@gmail.com) ou [jdias@unb.br](mailto:jdias@unb.br).

Palavras Chave: Zeólita, USY, óxido de cobre (II), caracterização, cristalinidade, adsorção gasosa.

### Introdução

Zeólitas são materiais microporosos que possuem várias aplicações industriais devido a sua alta área superficial e seletividade [1]. A modificação de zeólitas envolve a incorporação de íons metálicos para aumentar sua atividade [2]. O objetivo desse trabalho foi a síntese e caracterização da zeólita CuO/USY utilizando DRX, FTIR e adsorção gasosa de piridina.

### Resultados e Discussão

Os catalisadores contendo CuO/USY foram preparados nos teores de 2, 5, 10, 15 e 25% em massa através da impregnação aquosa do  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (Vetec) na zeólita USY (Zeolyst). As soluções foram evaporadas a  $80^\circ\text{C}$ , e os sólidos calcinados a  $550^\circ\text{C}/8\text{h}$ . Os difratogramas de raios-x foram obtidos nas amostras com 15% de Si elementar como padrão interno. A adsorção gasosa de Py foi feita após secagem das amostras a  $300^\circ\text{C}$  por 1h.

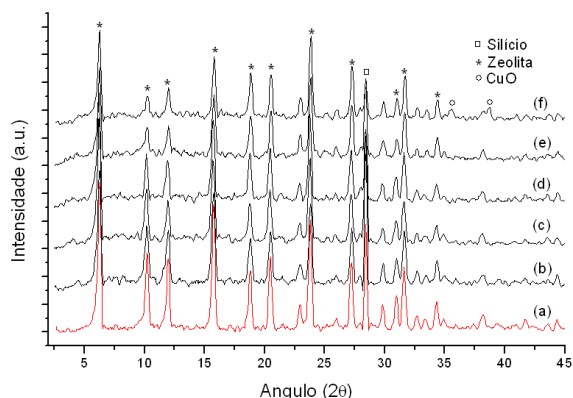


Figura 1. Difratogramas da USY (a) e CuO/USY com: 2 (b), 5 (c), 10 (d), 15 (e) e 25 (f).

Os difratogramas da CuO/USY evidenciaram uma nítida diminuição na intensidade dos picos referentes ao suporte (Figura 1). Esta diminuição está relacionada a uma perda de cristalinidade dos materiais com a incorporação de CuO e à absorção da radiação pelas espécies de cobre devido ao seu alto coeficiente de absorção de raios-X [2]. Também foram observados dois picos em  $2\theta \cong 35,5^\circ$  e  $37,8^\circ$  característicos do CuO na amostra de 25%, o que indica uma boa dispersão das espécies de CuO em

31ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química

todas as amostras, especialmente naquelas com teores menores.

Os espectros de FTIR do CuO/USY apresentaram bandas em  $1050$ ,  $740$  e  $455\text{ cm}^{-1}$  associadas as vibrações internas dos tetraedros  $\text{TO}_4$  ( $\text{T}=\text{Si}$ ,  $\text{Al}$ ) e em  $1180$ ,  $816$  e  $590\text{ cm}^{-1}$  às ligações externas entre os  $\text{TO}_4$  [2].

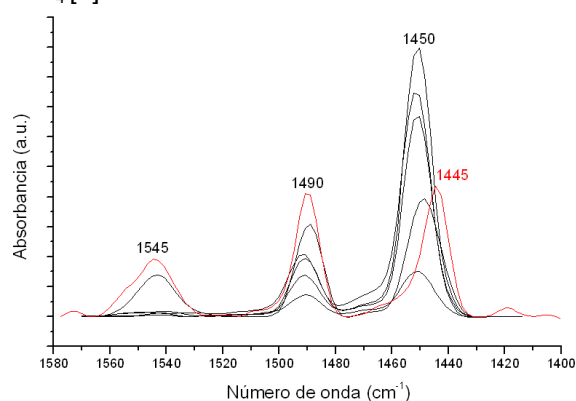


Figura 2. Espectros de FTIR da CuO/USY após adsorção de piridina. O espectro da USY é apresentado em vermelho.

Os espectros de FTIR da CuO/USY após adsorção gasosa de piridina apresentaram bandas em  $1545$ ,  $1490$  e  $1450\text{ cm}^{-1}$  associadas a sítios de Brönsted, uma combinação de Brönsted e Lewis e de Lewis, respectivamente (Figura 2). A zeólita pura apresentou uma banda em  $1445\text{ cm}^{-1}$  relacionada com a piridina interagindo por ligações de hidrogênio. Observou-se um aumento gradual dos sítios de Lewis e a diminuição dos de Brönsted com o aumento do teor de Cu, indicando que a interação com o suporte se dá pelos sítios de Brönsted.

### Conclusões

As zeólitas CuO/USY preparadas apresentaram boa dispersão das espécies de cobre, diminuição da cristalinidade e substituição de sítios de Brönsted por sítios de Lewis com o aumento do teor de CuO.

### Agradecimentos

UnB/IQ, FINATEC, MCT/CNPq, FINEP/CTPetro.

<sup>1</sup> Pang, X.; Zhang, L.; Sun, S.; Liu, T. e Gao, X. *Catal. Today* **2007**, *125*, 173.

<sup>2</sup> El-Bahy, Z. M. *Mater. Res. Bull.* **2007**, *42*, 2170.