



**UNIVERSIDADE ESTADUAL DA PARAÍBA
CAMPUS CAMPINA GRANDE
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
CURSO DE LICENCIATURA QUÍMICA**

CLEBER DA SILVA TORRES

**INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA DE CRISTALIZAÇÃO DO NiO NA REAÇÃO
DE TRANSESTERIFICAÇÃO PARA OBTENÇÃO DO BIODIESEL**

**CAMPINA GRANDE
2018**

CLEBER DA SILVA TORRES

**INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA DE CRISTALIZAÇÃO DO NiO NA REAÇÃO
DE TRANSESTERIFICAÇÃO PARA OBTENÇÃO DO BIODIESEL**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Programa de Graduação em Química da Universidade Estadual da Paraíba, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de licenciado em Química.

Área de concentração: Química Inorgânica.

Orientador: Prof. Dr. Mary Cristina Ferreira Alves.

**CAMPINA GRANDE
2018**

É expressamente proibido a comercialização deste documento, tanto na forma impressa como eletrônica. Sua reprodução total ou parcial é permitida exclusivamente para fins acadêmicos e científicos, desde que na reprodução figure a identificação do autor, título, instituição e ano do trabalho.

T693i Torres, Cleber da Silva.
Influência da temperatura de cristalização do NiO na reação de transesterificação para obtenção do biodiesel [manuscrito] : / Cleber da Silva Torres. - 2018.
44 p. : il. colorido.

Digitado.
Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Química) - Universidade Estadual da Paraíba, Centro de Ciências e Tecnologia, 2018.
"Orientação : Profa. Dra. Mary Cristina Ferreira Alves, Departamento de Química - CCT."

1. Biodiesel. 2. Catálise. 3. Óxido de níquel.

21. ed. CDD 662.88

CLEBER DA SILVA TORRES

INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA DE CRISTALIZAÇÃO DO Óleo NA REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO PARA OBTENÇÃO DO BIODIESEL

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Programa de Graduação em Química da Universidade Estadual da Paraíba, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de licenciado em Química.

Área de concentração: Química Inorgânica.

Aprovado em: 25/05/2018.

BANCA EXAMINADORA


Prof. Dr. Mary Cristina Ferreira Alves (Orientador)
Universidade Estadual da Paraíba (UEPB)


Prof. M.^a Adriana Nunes dos Santos
Universidade Estadual da Paraíba (UEPB)


M.^a Iranilma Maciel Nascimento
Universidade Estadual da Paraíba (UEPB)

A minha big família
DEDICO

AGRADECIMENTOS

A Deus por não me desamparar. Mostrando sempre o caminho a ser trilhado.

Aos meus pais Cícero Vitório Torres e Margarida da Silva Torres, que apesar das dificuldades não mediram esforços para a minha formação.

Aos meus irmãos, que de forma unida entende a importância desta conquista.

À professora Mary, pela confiança depositada em mim para fazer parte do grupo de pesquisa sob sua orientação, pelos estímulos, paciência, compreensão durante os encontros e por todo conhecimento transmitido ao longo do curso.

À Iranilma Maciel pela ajuda incondicional e incentivo.

Aos professores, Antônio Nóbrega e Sara Regina, coordenador e vice-coordenadora do Curso.

Aos Professores, em especial, Betânia Hermenegildo, Rejane, Dantas, Gilberlândio, Vandeci, Antônio Augusto, Arimatéia, Juracy, Helionalda, Thiago Pereira, João Pessoa, Raissa, Sayonara, Janaina Oliveira, Elias e Janaina Scheibler, pelos ensinamentos e contribuições ao longo do curso, por meio das disciplinas e debates.

As amigadas adquiridas ao longo de todo o curso, em especial, Mylena Almeida, Simone Alves, Rejane oliveira, Maciara, Ketolly Natanne, Daniela, Ana Patrícia, Débora, Mônica, Rayana e Lissandra pelos momentos de descontração e apoio.

As amigadas alcançadas no LAPECA, Cynthia Ribeiro, Érica, Fernanda, Ana Zélia, Guga, Raissa, Pedro, Juliana, Diego, Jéssica e Fabiane.

A banca examinadora que se prontificaram em avaliar, trazendo suas contribuições para melhoria do trabalho.

A Universidade Estadual da Paraíba pela Bolsa PIBIC concedida.

Aos funcionários, Ademir e Rodolfo, pela presteza e atendimento quando nos foi necessário.

A UFPB, pelas análises realizadas no NÚCLEO de Pesquisa e Extensão - LACOM, do Departamento de Química do CCEN.

A Professora Dr. Daniely Melo por Realizar os testes catalíticos no reator PARR.

Muito Obrigado a todos que contribuíram de forma direta ou indireta para a conclusão deste trabalho.

“Não importa quanto a vida possa ser ruim, sempre existe algo que
você pode fazer e triunfar”.

Stephen Hawking

RESUMO

A preparação do biodiesel envolve tomadas de decisões que compreende diferentes áreas do conhecimento. A escolha do catalisador e da matéria-prima, por sua vez, são decisões que necessitam grande reflexão visto que, certamente impactarão todo o processo. Por esse motivo, observa-se nos últimos anos intensa atividade na academia brasileira e mundial no sentido de se buscar novas rotas catalíticas para a produção desse biocombustível. Uma das rotas utilizadas é a catálise heterogênea onde o catalisador, os reagentes e os produtos da reação se encontram, necessariamente, em fases distintas. A literatura aponta que o uso de catalisadores a base de óxidos simples e modificados em reação de transesterificação para obtenção do biodiesel é crescente devido a seletividade e ao seu papel no desenvolvimento econômico. Neste sentido, o objetivo deste trabalho foi a obtenção de um catalisador a base de óxido de níquel pelo método dos precursores poliméricos, calcinado nas temperaturas de 600, 700 e 800°C, visando avaliar a influencia das diferentes temperaturas de cristalização dos materiais na reação de transesterificação para a produção de biodiesel. Os óxidos de níquel foram caracterizados por Difração de Raios-X, Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho e Espectroscopia de Absorção na Região do UV-Vis, em seguida, os testes Catalíticos foram realizados em um reator parr, utilizando o óleo de soja comercial. As análises de difração de raios-X evidenciaram três picos bem definidos referentes a estrutura cúbica de face centrada do óxido de níquel, com grupo espacial Fm-3m, conforme a ficha cristalográfica (JCPDS N° 00-047-1049). Os espectros de absorção na região do infravermelho apresentaram pequenos deslocamentos para menores valores em função do aumento da temperatura de cristalização do material. esses deslocamentos podem está relacionados a organização estrutural do material na região dos poliedros. Em relação aos espectros de absorção na região do UV-Vis observa-se bandas bem definidas com o aumento térmico de 600 °C para 700 °C, evidenciando uma menor desordem nas regiões dos sítios tetraédricos (Ni^{3+}) e octaédricos (Ni^{2+}) dos catalisadores. Quanto aos testes catalíticos, os catalisadores tratados em diferentes temperaturas apresentaram baixa redução de viscosidade ($31\text{-}32 \text{ mm}^2/\text{s}^2$) em relação aos parâmetros da ANP ($6 \text{ mm}^2/\text{s}^2$), em adição também foi observado que o aumento da temperatura de cristalização não influenciou de forma significativa na atividade catalítica para obtenção do biodiesel. Nos acreditamos que os resultados obtidos podem está relacionados comos sítios ácidos dos catalisadores NiO, pois conforme a literaturaos óleos com alto teor de ácidos graxos livres como, por exemplo o óleo de fritura, que é o mais indicado para catalisadores ácidos. Portanto, visando a obtenção de melhores resultados, faz necessário modificações de alguns paramentos experimentais importantes nos ensaios catalíticos para obtenção do biodiesel, tais como, razão álcool e óleo, pH do meio reacional, quantidade de catalisador entre outros fatores.

Palavras-Chave: Biodiesel. Catálise. Óxido de Níquel.

ABSTRACT

The preparation of biodiesel involves decisions that comprises different areas of knowledge. The choice of catalyst and raw material, in turn, are decisions that need special attention as they will certainly impact the entire process. For this reason, it is observed in recent years intense activity in the Brazilian and World Academy to seek new catalytic routes to produce this biofuel. One of the routes used is the heterogeneous catalysis where the catalyst, reagents and reaction products are necessarily in distinct phases. The literature points out that the use of catalysts based on simple and modified oxides in transesterification reaction to obtaining biodiesel is increasing due to selectivity and its role in economic development. In this sense, the aim of this work was to obtain a catalyst based on nickel oxide by the method of polymeric precursors, it was calcined in temperatures of 600, 700 and 800 degrees Celsius, aiming to evaluate the influence of the different crystallization temperatures of the materials in the transesterification reaction for the production of biodiesel. Nickel oxides were characterized by X-ray diffraction, absorption spectroscopy in the infrared region, and absorption spectroscopy in the UV – Vis region, then the catalytic tests were carried out in a Parr reactor, using a commercial soy oil. X-ray diffraction analyses showed three well-defined peaks which referred to the cubic-centric face structure of the nickel oxide, with space group Fm-3m, according to the crystallographic plug (JCPDS No. 00-047-1049). The absorption spectra in the infrared region showed small displacements for lower values depending on the increase in the crystallization temperature of the material. These displacements may be related to the structural organization of the material in the polyhedral region. Regarding to the absorption spectra in the region of UV – Vis it is observed well-defined bands with the thermal increase of 600 °c to 700 degrees Celsius, showing a lesser disorder in the catalyst tetrahedral (Ni^{3+}) and octahedral regions site (Ni^{2+}). As for catalytic tests, catalysts treated at different temperatures showed low viscosity reduction (31-32 mm²/s²) in relation to the ANP parameters (6 mm²/s²); in addition, it was also observed that the increase in the temperature of crystallization did not significantly influence the catalytic activity to obtain biodiesel. We believe the results obtained may be related as acid sites of the catalysts, because according to the literature oils with high content of free fatty acids, such as frying oil, are the most suitable for acid catalysts. Therefore, aiming to obtain better results, it makes necessary modifications of some important experimental strides in catalytic tests to obtain biodiesel, such as, ratio alcohol and oil used during the process, pH of the reactional medium, quantity of catalyst; other parameters can still be cited.

Keywords: Biodiesel. Catalysis. Nickel Oxide.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Produção de Biodiesel no período de 2007 à 2017 no Brasil.....	19
Figura 2 – Cinética reacional com e sem o uso de catalisador.....	20
Figura 3 – Razão de Transesterificação dos triglicerídeos	21
Figura 4 – Modelo do Óxido de Níquel com estrutura Cúbica de Face Centrada.....	23
Figura 5 – Representação esquemática do método Precursor Polimérico.....	25
Figura 6 – Fluxograma de preparação do óxido de níquel.....	27
Figura 7 – Fluxograma de preparação e obtenção do biodiesel.....	28
Figura 8 – Reator modelo PARR 4848 utilizado para a transesterificação.....	30
Figura 9 – Viscosímetro, modelo V18, utilizado para as análises desta pesquisa.....	31

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Métodos de obtenção e aplicações do óxido de níquel.....	24
Tabela 2 – Reagentes utilizados na preparação do óxido de níquel com sua fórmula, a pureza e o fabricante.....	26
Tabela 3 – Largura à meia altura (FWHM) e o tamanho do cristalito do NiO nas temperaturas de 600, 700 e 800°C.....	33
Tabela 3 – Conversão do óleo em biodiesel.....	37

LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 1 – Difractogramas de Raio-x. a) NiO a 600 °C, b) NiO a 700 °C e c) NiO a 800°C	31
Gráfico 2 – Espectros de absorção na região do infravermelho do óxido de níquel nas temperaturas de 600, 700 e 800 °C por 4 horas.....	34
Gráfico 3 – Ampliação da região, entre 400 e 600 cm ⁻¹ , do espectro de absorção do infravermelho nas temperaturas de calcinação 600, 700 e 800 °C.....	35
Gráfico 4 – Espectros de absorção na região do Uv-vis do NiO calcinado a 600 e 700 °C por 4 horas.....	36

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

a.a.	Ao Ano
ABIOVE	Associação Brasileira das Indústrias de Óleos Vegetais
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ANP	Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
APROBIO	Associação dos Produtores de Biodiesel do Brasil
B100	Biodiesel puro
COVs	Compostos Orgânicos Voláteis
DOU	Diário Oficial da União
DRX	Difração de Raio-X
GEEs	Gases que intensificam o Efeito Estufa
HPAs	Hidrocarbonetos Poliaromáticos
IV	Infravermelho
JCPDS	Joint Committee on Powder Diffraction Standards
ONU	Organização das Nações Unidas
P.A	Pureza Analítica
UBRABIO	União Brasileira do Biodiesel e Bioquerosene
Uv-Vis	Ultravioleta Visível
VPO	Óxido de Vanádio e Fósforo

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	13
2	OBJETIVOS.....	15
2.1	OBJETIVO GERAL.....	15
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	15
2	REVISÃO DE LITERATURA.....	16
2.1	POLUIÇÃO DOS GASES NO MEIO AMBIENTE.....	16
2.2	BIODIESEL.....	17
2.3	ÓXIDO DE NÍQUEL: OBTENÇÃO E SUAS APLICAÇÕES.....	22
3	METODOLOGIA.....	26
3.1	PREPARAÇÃO DO ÓXIDO DE NÍQUEL.....	26
3.2	PREPARAÇÃO DO BIODIESEL.....	27
3.3	TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO.....	29
3.3.1	Difração de Raio-X.....	29
3.3.2	Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho.....	29
3.3.3	Espectroscopia de Absorção na Região do UV-Vis.....	29
3.4	TESTE CATALÍTICO.....	29
4	RESULTADOS E DISCUSÃO.....	32
4.1	DIFRAÇÃO DE RAIOS-X.....	32
4.2	ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO.....	34
4.3	ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO UV-VIS.....	35
4.4	TESTE CATALÍTICO.....	37
5	CONCLUSÃO.....	39
	REFERÊNCIAS.....	40

1 INTRODUÇÃO

A demanda por energia renovável está se expandindo radicalmente nos últimos anos, sendo amplamente acessível, favorável ao meio ambiente, tecnológica e economicamente competitiva. Considera-se fonte alternativa renovável qualquer fonte de energia capaz de se regenerar dentro do ciclo de vida de sua utilização e que possa ser utilizada pelas gerações subsequentes (SILVA, 2014). Dentre as fontes mais conhecidas podemos citar a eólica, a solar e os combustíveis renováveis.

Os combustíveis renováveis, foco do presente estudo, tem como origem os recursos naturais e a biomassa que são formados de produtos e resíduos oriundos da agricultura e da natureza. A grande vantagem dos combustíveis alternativos em relação aos fósseis é a questão ambiental, uma vez que os mesmos poluem menos trazendo menos danos ao meio ambiente (VIDAL, 2016).

Esses combustíveis renováveis, em especial o biodiesel, envolvem tomadas de decisões que compreende diferentes áreas do conhecimento, como a escolha do processo tecnológico adequado, os custos de produção, o método empregado, a síntese do catalisador, dentre outras. A escolha do catalisador e da matéria-prima, por sua vez, são decisões que necessitam grande reflexão visto que, certamente impactarão todo o processo e, portanto, devem ser realizadas com grande critério. Por esse motivo, observa-se nos últimos anos intensa atividade na academia brasileira e mundial no sentido de se buscar novas rotas catalíticas para a produção desse biocombustível (RAMOS et al. 2017; VIEIRA, 2011).

Os Processos de catálises são importantes, não só para a produção de biocombustíveis, como também para os setores de refino de petróleo, petroquímica, polímeros, aromas e fragrâncias, agroquímicos e fármacos, por acelerar o processo. Tem sido aplicado com bastante frequência para abatimento de poluentes, sobretudo na indústria automotiva, comumente envolvendo processos de catálises de fase homogênea, heterogênea ou enzimática (GUSMÃO et al, 2016).

Na literatura, o uso da catálise heterogênea na obtenção do biodiesel é crescente devido principalmente a seletividade e ao seu papel no desenvolvimento econômico no mercado mundial. Ela apresenta algumas vantagens quando comparada a catalise homogênea, como: menor desperdício de água, minimizando a geração de efluentes durante o processo; o processo de separação do biodiesel da glicerina, o qual é muito mais fácil e; a redução significativa dos custos de produção do biodiesel, colocando-o assim em um patamar de

competitividade com o diesel do ponto de vista econômico. Logo, vários óxidos metálicos têm sido estudados para a síntese de biodiesel visto que, o uso destes semicondutores em processos de catálise heterogênea vem crescendo bastante, devido as vantagens como potencialização da produção de biodiesel diminuindo os custos devido à reutilização do catalisador durante sua vida útil (GAMA, 2016).

Neste trabalho se encontra a obtenção de um catalisador óxido de níquel pelo método dos precursores poliméricos, calcinado nas temperaturas de 600, 700 e 800°C, com aplicação na reação de transesterificação para a produção de biodiesel visando a diminuição das emissões antrópicas móveis. Sendo impulsionado pela quase irrestrita não localização, nos portais de busca da internet, aplicações do óxido de níquel para este fim.

A fundamentação teórica se divide em subseções para melhor entendimento do que a literatura aponta sobre temas relevantes, como: 1) poluição dos gases no meio ambiente, mostrando as causas, o impacto deles em elevados níveis para os humanos e para o planeta, as políticas públicas que foram desenvolvidas no contexto histórico e as projeções a serem alcançadas para diminuição desses gases poluidores; 2) Biodiesel, iniciando com a sua historicidade, passando por sua denominação atual, a produção e o método de obtenção e; 3) Óxido de Níquel: obtenção e suas aplicações.

A metodologia consiste em preparação e obtenção do óxido de níquel pelo método dos precursores poliméricos e, preparação e obtenção do biodiesel, com seus respectivos fluxogramas e suas técnicas de caracterização.

Os resultados são apresentados em gráficos e tabelas para facilitar a compreensão e as discussões com base na literatura.

A conclusão está presente para justificar e enfatizar os resultados. A última seção são as referências, onde todas as fontes consultadas estão listadas por ordem alfabética.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Sintetizar e avaliar o óxido de níquel nas temperaturas de cristalização 600, 700 e 800 °C pelo método dos precursores poliméricos para aplicação na reação de transesterificação para obtenção do biodiesel a partir do óleo de soja comercial.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Caracterizar o óxido de níquel através das técnicas de difração de raios-X, espectroscopia de absorção na região do infravermelho e espectroscopia de absorção na região do UV-VIS.
- Verificar a melhor temperatura de cristalização do NiO para obtenção do biodiesel.
- Averiguar a atividade catalítica do óxido de níquel na reação de transesterificação utilizando o óleo de soja comercial.

3 REVISÃO DE LITERATURA

3.1 POLUIÇÃO DOS GASES NO MEIO AMBIENTE

A composição da atmosfera tem origem, basicamente, na emissão de gases de fontes naturais como florestas, oceanos e vulcões, no entanto, emissões de fontes não naturais, ou seja, produtos da atividade humana podem alterar as concentrações de alguns gases e trazer mudanças significativas no comportamento climático da atmosfera. As fontes emissoras antrópicas são divididas em fontes móveis e estacionárias. Fontes estacionárias são oriundas de processos industriais, geralmente chaminés de caldeiras, fornos, termoelétricas e sistemas de exaustão. As principais fontes de emissões móveis são veículos automotores como carros, caminhões, tratores dentre outros (SILVA; VIEIRA, 2017).

Essas fontes poluidoras decorrente atividade humana junto com o desenvolvimento industrial e urbano, o crescimento da frota automotiva, os atuais padrões de consumo, o desmatamento, as queimadas, entre outros, aumentam consideravelmente as concentrações de substâncias contaminantes no meio aéreo, nos materiais, nos vegetais e sua deposição no solo, sendo responsáveis por danos à saúde, por reduções importantes na produção agrícola e de uma forma geral, desequilíbrios nos ecossistemas (BRASIL, 2016).

Visando minimizar os problemas ao meio ambiente, vários países elaboraram políticas públicas em conjunto. A exemplo, o acordo do clima consolidado na capital francesa em 2015, onde 195 países se comprometeram em adotar medidas mais significativas, quando se comparado com acordos anteriores, para a redução das emissões de gases. Esses países reconhecem que as mudanças climáticas representam uma ameaça urgente e potencialmente irreversível para as sociedades humanas e para o planeta. (ONU, 2015).

Neste contexto, estudos apontam que a temperatura média do planeta aumentará em torno de 1,0 °C a 4,0 °C até 2100 caso não sejam tomadas algumas providências (CHUA, 2012). A ONU (2015) destaca as seguintes medidas: 1) o compromisso de trabalharem para que a elevação da temperatura média global neste século fique em no máximo 1,5 °C acima dos níveis pré-industriais; 2) O financiamento por países ricos em US\$ 100 bilhões por ano no que expõe as necessidades e/ou prioridades dos países em desenvolvimento com pesquisas e adequações processuais e; 3) rever o acordo a cada 5 anos. Tendo em vista os acordos, cartas, conferências e protocolos propostos pela ONU. Os combustíveis fósseis (carvão, petróleo e gás) e seus derivados, por sua vez, vão no sentido contrário. Por emitir durante a queima,

gases como o dióxido de carbono (CO₂), o monóxido de carbono (CO), os óxidos de nitrogênio (NO_x), o dióxido de enxofre (SO₂), os materiais particulados (fuligens, fragmentos metálicos e de carvão, névoas ácidas dentre outros), os compostos orgânicos voláteis (COV's) e os hidrocarbonetos poliaromáticos (HPA's) (SILVA; VIEIRA, 2017 e CASTRO; ARAÚJO; SILVA, 2013).

Nos últimos anos, a busca incessante por fontes de âmbito renováveis tem despertado o interesse de pesquisadores em todas as partes do mundo, principalmente, em virtude da instabilidade político-econômica do mercado internacional petrolífero (LOPES; MARQUES, 2015). O Brasil se destaca no cenário global como um dos países que mais diminuíram o lançamento desses gases, principalmente, devido a diminuição do desmatamento de suas florestas e por possuir uma matriz de energia limpa, de baixa toxicidade baseada no aproveitamento de fontes renováveis. Essas energias, em especial a energia hidrelétrica e os biocombustíveis, representaram mais de 40% do total da energia primária disponibilizada em 2012. Em consequência, as emissões de gases que intensificam o efeito estufa (GEEs) decorrentes da geração e do uso de energia são relativamente baixas, comparadas com as de muitos países, ficando abaixo da meta para 2020 (OECD, 2015).

Mais do que uma alternativa ambientalmente correta para países em desenvolvimento como o Brasil, a adoção de biocombustíveis proporciona um considerável nicho de desenvolvimento social e econômico para a região, uma vez que além de fornecer um novo estímulo às cadeias produtivas de oleaginosas, com a subsequente geração de milhões de empregos, proporciona uma redução gradual dos níveis de importação de derivados de petróleo, favorecendo assim o equilíbrio de balanças comerciais normalmente deficitárias (RAMOS et al, 2017).

Atualmente, o biodiesel vem ganhando espaço na matriz energética mundial como um biocombustível renovável com a intenção de substituir parcial ou total o diesel derivado do petróleo (MAPOSSA et al, 2017). Miscenco (2016) afirma que, assim como resultado dos esforços efetuados para cumprir as metas ambientais propostas para 2020 bem como para aumento da independência energética das nações, o mercado do biodiesel esteve sempre em crescimento. O tópico seguinte abordará melhor a importância do biodiesel na matriz energética.

3.2 BIODIESEL

Segundo Pinho e Suarez (2016) não se sabe ao certo a primeira vez em que os óleos e gorduras foram utilizados como combustíveis, mas provavelmente tenha a mesma idade da

dominação do fogo pelo homem. Porém, só no início do século XX em uma Exposição Mundial ocorrida em Paris, que o uso de óleo vegetal em motores a combustão interna foi apresentado, utilizando o amendoim *in natura*. Naquela época, foi visto como algo insignificante, uma vez que a biomassa deixava depósitos de carbono nos cilindros e nos injetores, provocada pela alta viscosidade, e o preço durante a sua obtenção elevado. Enquanto o petróleo era abundante, de fácil extração e de baixo custo (ENCARNAÇÃO, 2008).

Durante todo século XX, os biocombustíveis líquidos foram na maior parte do tempo ignorados. Somente em momentos de baixa disponibilidade de combustíveis fósseis, como a segunda guerra mundial e o embargo de 1970 é que os biocombustíveis líquidos surgiram com algum interesse (MISCENCO, 2016). Nesse sentido, a demanda por energia a curto prazo que pudesse suprir as necessidades da população crescente, era o refino de óleo do petróleo. Sendo o mais adequado e requisitado na ocasião para a substituição dos óleos vegetais e ficou conhecido como “óleo diesel”.

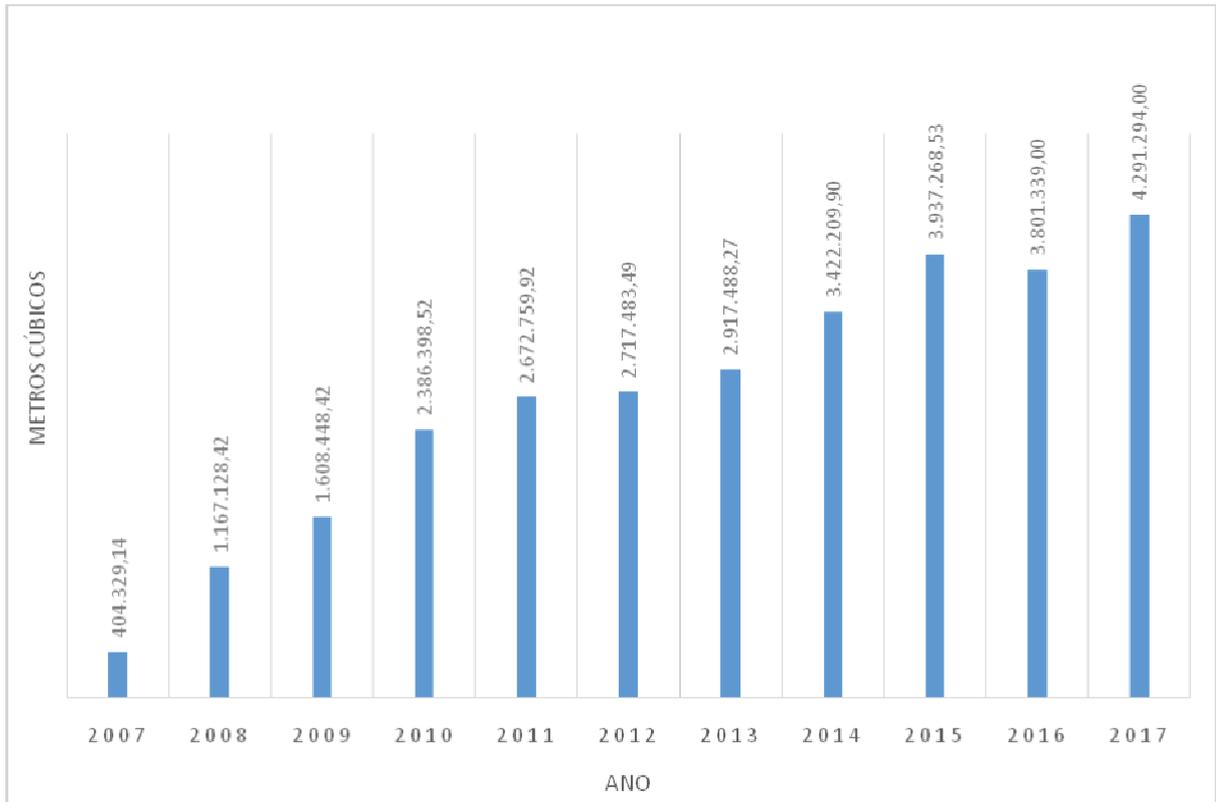
A Resolução Nº 30 de 23 de junho de 2016 da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), publicada no Diário Oficial da União (DOU) em 24 de junho de 2016 estabeleceu a definição de biodiesel para todos os efeitos legais e de controle de qualidade como

Combustível composto de alquil ésteres de ácidos carboxílicos de cadeia longa, produzido a partir da transesterificação e/ou esterificação de matérias graxas, de gorduras de origem vegetal ou animal, e que atenda a especificação contida no Regulamento Técnico nº 3/2014, parte integrante da Resolução ANP nº 45 de 25 de agosto de 2014, ou outra que venha substituí-la.

Fernandes e colaboradores (2015) considera o biodiesel como um componente essencial pressupondo como uma das energias promissoras em termos de crescimento da produção e como uma das alternativas com o intuito de promover o desenvolvimento regional, o aumento de energia final, além das melhorias nas condições de sustentabilidade econômica socioambientais. No entanto, o biodiesel oriundo de oleaginosas, bem como de óleos de fritura e de gordura animal, não pode atender sequer uma pequena parte da demanda global de biocombustíveis, uma vez que exigiria uma extensão de áreas cultiváveis ainda maior, mesmo para um país com dimensões continentais como o Brasil.

Segundo dados divulgados pela ANP (2018), a produção do biodiesel no Brasil nesses últimos 11 anos foi de 29.326.147,367 m³. A Figura 1 exhibe o crescimento na produção, com ênfase para o último ano que atingiu 4.291.294,000 m³, a maior da história até então.

Figura 1 - Produção de Biodiesel no período de 2007 à 2017 no Brasil.



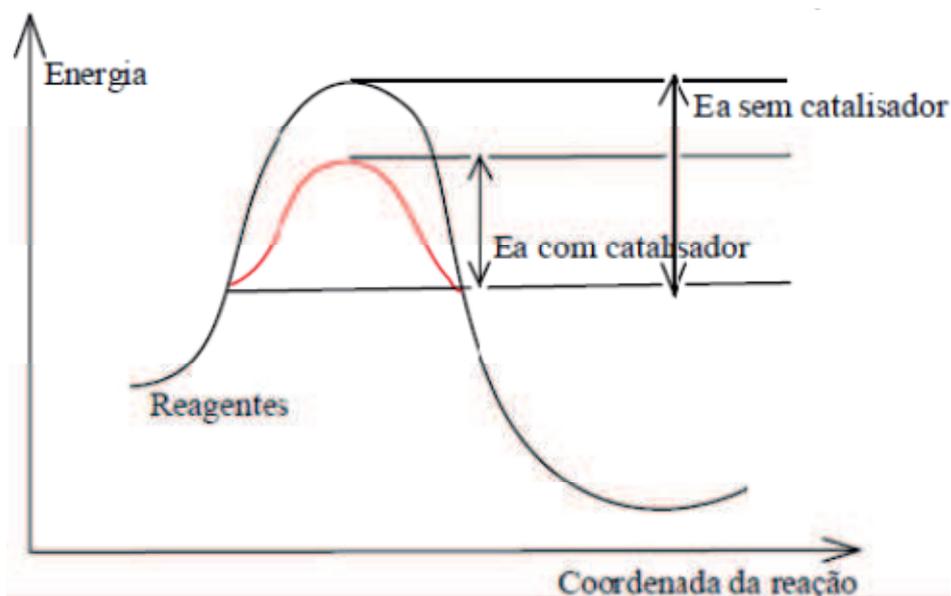
Fonte: ANP, 2018

Esse crescimento sequencial é devido a criação de leis que obriga a mistura do biodiesel puro (B100) ao óleo diesel. A primeira lei criada em 13 de janeiro de 2005 de nº 11.097, estabelecendo uma percentual de 2% (B2) em 2008 com elevação gradual até 5% (B5) em 2013. Sendo assim, nos seis primeiros meses de 2008 a mistura foi de 2%, entre julho de 2008 e junho de 2009 foi de 3% (B3), entre julho e dezembro de 2009 foi de 4% (B4). Entre julho e outubro de 2014 o teor de mistura de biodiesel ao óleo diesel foi de 6% (B6) e entre novembro de 2014 e fevereiro de 2017 foi de 7% (B7) A partir de março de 2017 a mistura passou a ser de 8% (B8), em volume, conforme Lei Nº 13.263 de 2016 (ANP, 2017).

Não obstante, a ABIOVE junto com a APROBIO e a UBRABIO, em uma análise prospectiva do mercado nacional de biodiesel, revelam as projeções a serem alcançadas para o ano de 2030. Com ampliação obrigatória mínima gradual de B10 em 2020, B15 em 2025, até atingir a meta B20 em 2030. Onde assume uma participação de 3,31% a.a. (ao ano) na matriz energética e 9% a.a. na matriz de combustíveis. Evitando a emissão de aproximadamente 34 milhões de toneladas de CO₂ equivalente por ano, o que corresponde a 250 milhões de árvores plantadas.

As projeções alcançadas e as que ainda serão exploradas no que se refere ao biodiesel é devido a dois tipos de processos, a catálise homogênea e a catálise heterogênea. Os processos de catálise foi introduzida em 1835 por Jacob Berzelius, sugerindo que pequenas quantidades de uma fonte externa poderia afetar significativamente o curso de uma reação química devido a uma força catalítica (TAVARES, 2016). Nascimento (2014) e Gusmão (2017) define os processos de catálise como a adição em pequenas quantidades de uma substância estranha que influencia a cinética de uma reação química sem por ela ser intrinsecamente consumido. A adição desta substância, chamado de catalisador, visa diminuir a energia de ativação (E_a) da reação, isto é, a energia mínima necessária para que se inicie a transformação de reagentes em produtos, diminuindo assim o caminho convencional da reação, como ilustrado na Figura 2.

Figura 2 - Cinética reacional com e sem o uso de catalisador.



Fonte: Nascimento, 2014

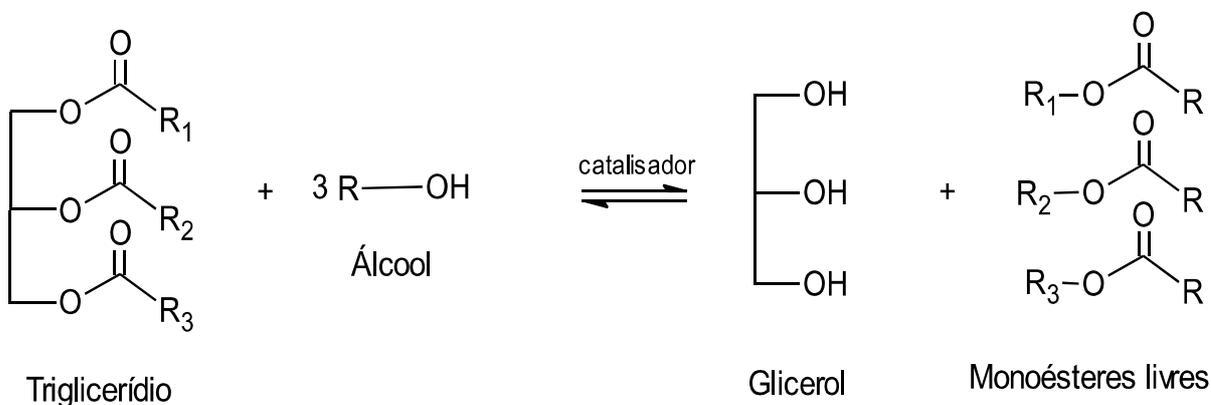
Embora este tipo de processo faça com que a reação ocorra mais rápido, o catalisador se faz presente apenas para impulsionar e acelerar, não modificando a composição do equilíbrio da reação. Em geral, os processos de catalises empregados para a produção de biodiesel são classificados quanto a fase em que os catalisadores se apresentam com os reagentes. Silveira (2015) compreende que, para a obtenção do biodiesel, o processo de catalise pode ser homogêneo ou heterogêneo. A catalise homogênea é definida como sendo aquela que ocorre quando reagentes e catalisador se encontram em uma mesma fase do sistema reacional, com exceção ou não dos produtos. Apresenta alta seletividade, alto

rendimento, ocorre em temperaturas amenas, e os parâmetros reacionais como temperatura e pressão podem ser facilmente controlados. No entanto, a separação e recuperação do catalisador dos produtos, as dificuldades durante a etapa de purificação do biodiesel, são algumas das desvantagens que este catalisador apresenta contaminando o produto final, juntamente com alguns resíduos gerados na reação, o que pode elevar os custos do processo (FRANÇA, 2016).

Na catálise heterogênea o catalisador e os reagentes encontram-se necessariamente em fases distintas (fase gasosa ou líquida e catalisador sólido). Ela prossegue através da adsorção de uma ou duas moléculas reagentes na superfície sólida, aumentando a concentração dos reagentes na superfície. Logo, apresenta algumas vantagens em relação a catalise homogênea como a separação e recuperação do catalisador por filtração ou centrifugação, a facilidade de separação e purificação do biodiesel do meio reacional, a recuperação do excesso de álcool por destilação e a separação da glicerina do biodiesel por decantação, a reutilização do catalisador e a não produção de sabão quando este é usado. (FRANÇA, 2016; ARAÚJO et al., 2015).

A ascensão desses catalisadores se adapta aos mais variados métodos de obtenção do biodiesel. Entre eles a esterificação de ácidos graxos livres, e a transesterificação, também conhecida como alcoólise, de óleos vegetais e/ou gorduras animais, mediante a utilização de um catalisador ácido, básico ou enzimático, que pode ser homogêneo ou heterogêneo de acordo com a fase que apresentam (CORDEIRO, 2011). A Figura 3 apresenta de maneira genérica a reação de transesterificação de triglicerídeos com álcool na presença de um catalisador formando a glicerina e monoésteres.

Figura 3 - Reação de Transesterificação dos triglicerídeos.



Ao término da reação de transesterificação, o biodiesel e o glicerol irão formar duas fases distintas, uma contendo o biodiesel e a outra contendo o glicerol e reagentes não consumidos. Estas fases podem ser separadas por decantação. A fase contendo biodiesel pode ser purificada por lavagem aquosa, secagem e posterior filtração para remover os traços de catalisador, o álcool e a água (TIGUMAN, 2014).

Sendo assim, a catálise heterogênea têm sido amplamente estudada por ser eficiente e passível de reciclagem, além de facilitar a purificação do biodiesel e minimizar a geração de efluentes. Entre os diferentes campos da catálise heterogênea, os óxidos inorgânicos se adéqua perfeitamente dentro da descrição e por isso vem sendo amplamente investigados na literatura para produção de biodiesel, sendo comum o uso de óxidos simples ou mistos, que podem ser obtidos pela calcinação de um sal na presença do óxido de interesse (CINTRA, 2017).

A catálise por óxidos metálicos é uma das mais importantes, pois abrange a maioria dos processos e das famílias de catalisadores utilizados industrialmente, como sílica, alumina, argilas, zeólitas, TiO_2 , ZnO , ZrO_2 , porosas e mesoporosas, polioxometalatos (POM), a família dos fosfatos (por exemplo, VPO, FePO_4 , ácido fosfórico de sílica (SPA)), óxidos mistos multicomponentes (molibdatos, antimonatos, tungstos, etc.), perovskitas, hexaaluminatos, etc. Os óxidos metálicos tornaram-se proeminentes em meados da década de 1950, quando foram utilizados para catalisar uma grande variedade de reações, em particular as de oxidação e as de ácido-base (VÉDRINE, 2017).

De todos os óxidos metálicos investigados, os de metais de transição podem apresentar sítios ácidos e básicos de lewis ou de Bronsted e tal característica, teoricamente, permite o uso deste em diversos processos catalíticos. Entre eles os de transição do bloco d, que mudam com facilidade seus estados de valência e com isso mostra bom desempenho de oxidação por causa da variável estrutura eletrônica (FRANCO, 2013). O óxido de níquel se destaca em favor de sua alta atividade catalítica em muitos processos de catálise, baixo custo e grande abundância (SEO, 2018).

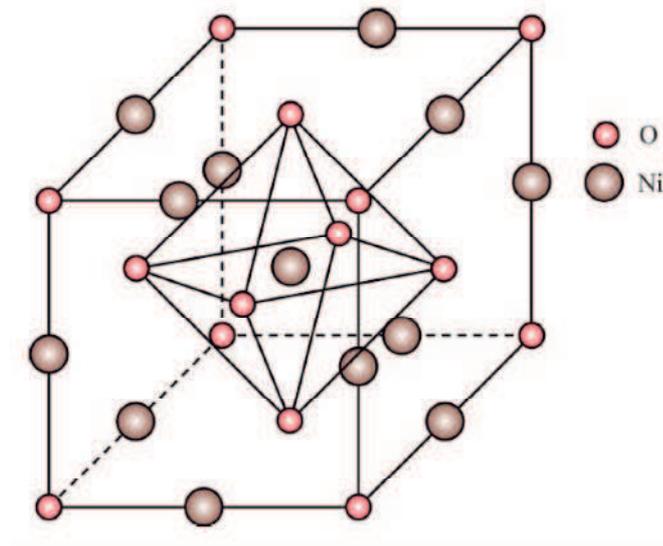
3.3 ÓXIDO DE NÍQUEL: OBTENÇÃO E SUAS APLICAÇÕES

O óxido de níquel é um importante material óxido de metal de transição por atuar como catalisador em oxidações e reduções possuindo propriedade óptica, elétrica e magnética. Além disso, é considerado um modelo de semicondutor do tipo p na condutividade de filmes,

devido a sua faixa de gap de energia que vai de 3,6 a 4,0 eV. Tem sido usado como material antiferromagnetismo e sensores químicos funcionais (CHAVES, 2009).

O NiO adota a estrutura do cloreto de sódio (NaCl), com sítios octaédricos. A estrutura conceitualmente simples é comumente conhecida como estrutura de sal de rocha (SHANO, 2014). A figura 4 ilustra a estrutura cúbica de fase centrada, onde o átomo de níquel se encontra no centro do octaedro e nas extremidades deste os oxigênios. Porém, a estrutura de empacotamento cúbica do óxido de níquel sofre uma pequena distorção devido ao maior tamanho do raio iônico do níquel em relação ao sítio octaédrico, resultando em uma rede cujos ângulos assumem valores de $90,4^\circ$ ao invés de 90° (CORDEIRO, 2015).

Figura 4 - Modelo do Óxido de Níquel com estrutura cúbica de face centrada.



Fonte: Faria, 1997

Como muitos outros óxidos metálicos, o NiO é muitas vezes não estequiométrico, o que significa que a relação Ni:O desvia de 1:1. Esta não estequiometria é acompanhada por uma mudança de cor, sendo o NiO estequiométricamente correto verde e o NiO não estequiométrico sendo preto. Os estados Ni^{2+} e O^{2-} são constituídos durante a formação do composto. Pode-se também dizer que tal redistribuição de carga resulta da forte hibridação dos estados 3D (Ni) -2p (O), os quais os átomos de níquel são capazes de doar dois elétrons e os átomos de oxigênio energeticamente preferem aceitar esses dois elétrons, tornando-se íons (HUSSEIN, 2016).

Diante das propriedades que o óxido de níquel apresenta, o mesmo vem sendo investigado na literatura, logo diferentes métodos de obtenção são descritos na Tabela 1, bem

como as temperaturas de calcinações e algumas das aplicações do óxido de níquel no vasto campo de possibilidades que este catalisador apresenta.

Tabela 1 - Métodos de obtenção e aplicações do óxido de níquel.

Seção	Autor/Ano	Método	Temperatura(°C)	Aplicações
1	CALDAS, et al./2015	Sol-gel	400 por 4h	Produção de pilhas a combustível.
2	Melo/2006	Precusores poliméricos	800 por 4h	Materiais fotoluminescentes
3	CORDEIRO/2015	Coprecipitação	600, 750 e 900 por 1h	Produção de hidrogênio
4	COUTO/2006	Poliol	900 por 30min	Obtenção de nanotubos de carbono
5	PINHEIRO	Sol-gel	500 por 1h, 400 - 600 por 2h	Produção de nanomateriais
6	Chaves/2009	Precusores poliméricos	700, 900 e 1050 por 2h	Estudo Cinético
7	Harraz, et al/2010	Sol-gel	750 por 5 h	Fotodegradação de EDTA
8	Lima e Silva/2017	Sol-gel	450 por 4 h	Desidrogenação do Etano

Fonte: Própria, 2017.

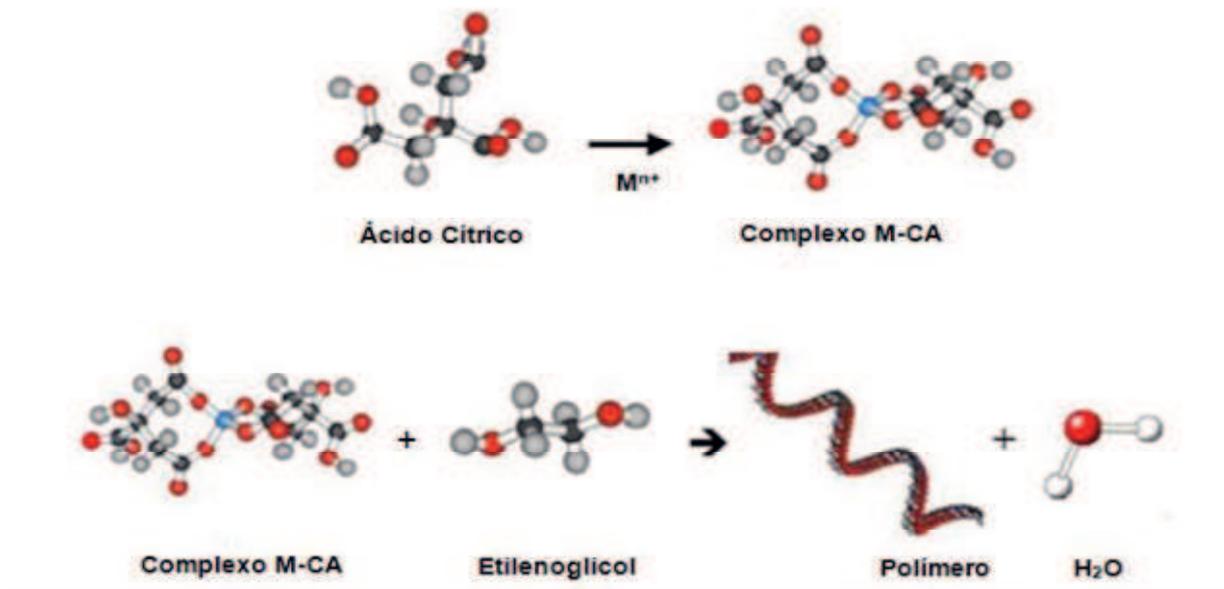
O método sol-gel observado na seção 1, 5, 7 e 8 da tabela 1 é descrito como a preparação de polímeros inorgânicos ou cerâmicas a partir da solução através de uma transformação de precursores líquidos para um sol coloidal e, finalmente, para uma estrutura de rede chamada "gel" (DANKS, 2016; SANTOS, 2016), já o método de coprecipitação, seção 3, consiste basicamente em uma reação química entre o precursor e o mineralizante sob aquecimento e agitação (CRUZ et al., 2014). O método da seção 4 consiste na redução de um sal inorgânico, por um polioliol, geralmente o etilenoglicol, a elevadas temperaturas (NAMIKUCHI, 2015).

O método dos precursores poliméricos (Figura 5), presente na seção 2 e 6, vem se destacando por seu custo-benefício, simplicidade, qualidade cristalina, alta homogeneidade e controle exato de estequiometria na síntese de filmes finos e partículas de tamanho nanométrico. Este método consiste na formação da rede polimérica a partir do poliálcool e

poliácido carboxílico, com cátions metálicos distribuídos de forma homogênea por toda a estrutura polimérica (GUALBERTO, 2018).

Para a síntese do catalisador oxido de níquel seguiu o método dos precursores poliméricos derivado do método Pechini (1967), que consiste em polimerizar uma solução de etilenoglicol, ácido cítrico, e íons metálicos na forma de nitratos, cloretos, oxalatos e acetatos com base na quelação ou complexação do metal.

Figura 5 - Representação esquemática do método Precursor Polimérico.



Fonte: Silva, 2014

4 METODOLOGIA

4.1 PREPARAÇÃO DO ÓXIDO DE NÍQUEL

Os reagentes utilizados para a preparação do óxido de níquel pelo método dos precursores poliméricos são apresentados na Tabela 1 e a Figura 6 ilustra todo o procedimento de preparação do óxido de níquel. Sendo assim, pesou-se a massa de ácido cítrico e do nitrato de níquel em uma balança analítica, diluiu-se ambas as substâncias em béqueres, contendo água destilada. Em seguida colocou-se o ácido sob agitação e aumentou-se a temperatura para 60 °C. Adicionou-se o nitrato de níquel lentamente, de preferência numa bureta onde o gotejamento é mais eficaz. Após adicionado todo o nitrato, esperou-se um determinado tempo e adicionou-se o etilenoglicol P.A numa proporção 40/60% em massa de ácido cítrico. Elevou-se a temperatura para 90 °C e deixou-se reduzir 25% a solução.

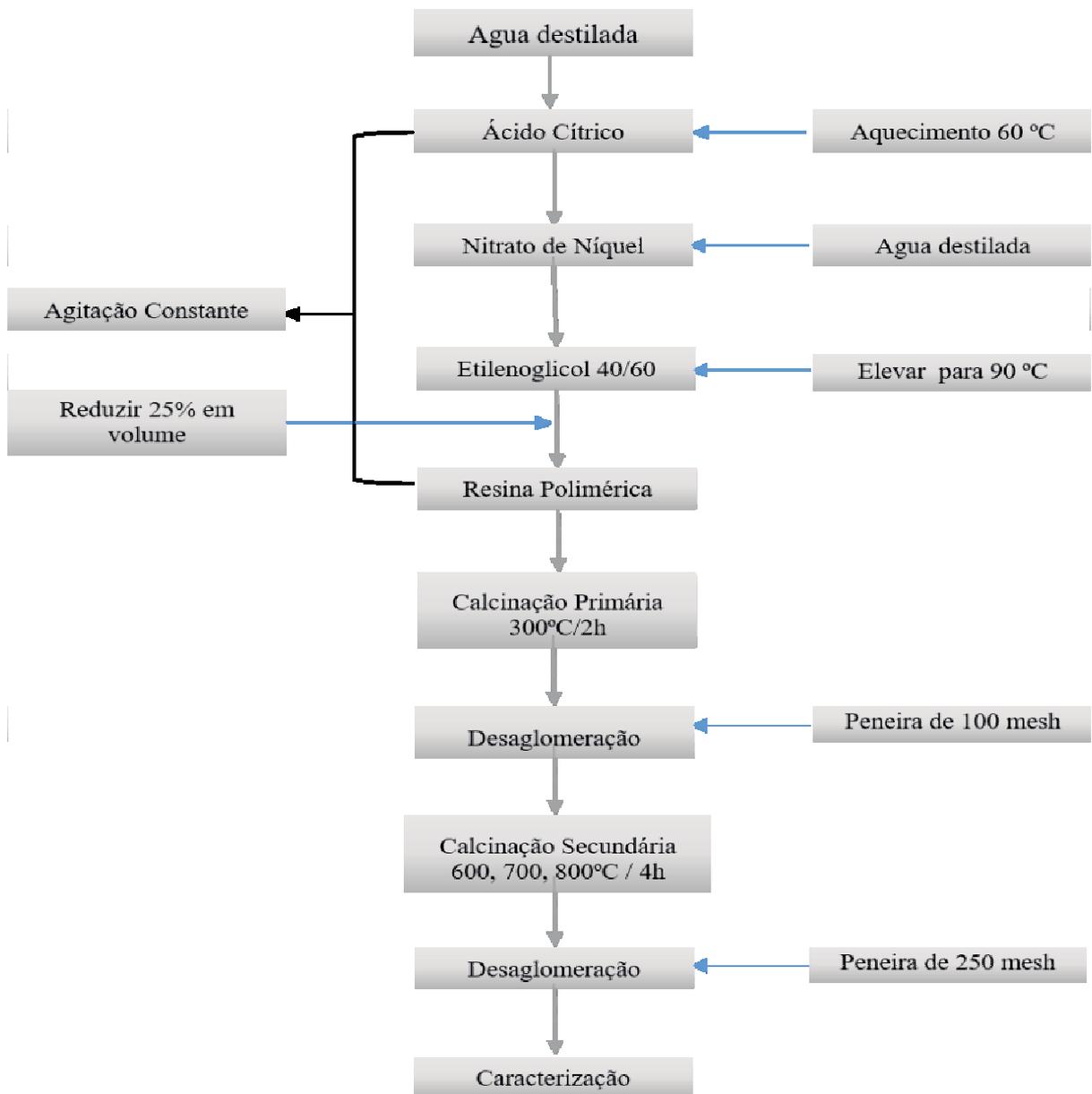
Tabela 2 - Reagentes utilizados na preparação do óxido de níquel com sua fórmula, a pureza e o fabricante.

Reagente	Fórmula	Pureza	Fabricante
Nitrato de níquel	Ni(NO ₃) ₂	99%	Dinâmica
Etilenoglicol	HOCH ₂ CH ₂ OH	99%	Synth
Ácido cítrico anidro	C ₆ H ₈ O ₇	98%	Synth

Fonte: Própria, 2017

Posteriormente, a resina polimérica viscosa foi formada e levada para uma mufla a 300 °C por 2 horas a fim de suceder a calcinação primária, onde há formação de um material esponjoso. A desagregação do material foi feita utilizando um almofariz e passando o pó em uma peneira de 100 mesh. Subsequente, coletou-se o pó preto, também conhecido como “puff”, colocou-se na mufla novamente para uma segunda calcinação nas temperaturas de 600, 700 e 800 °C por 4 horas com o objetivo de se ter a estrutura pretendida, em seguida, fez-se utensílio, outra vez, do almofariz e também da peneira, mas, dessa vez a de 250 mesh. O pó verde, supostamente com a estrutura desejada foi caracterizado por Difração de Raios-X (DRX), Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (IV) e Espectroscopia de absorção na região do Ultravioleta-Visível (UV-Vis).

Figura 6 - Fluxograma de preparação do óxido de níquel.



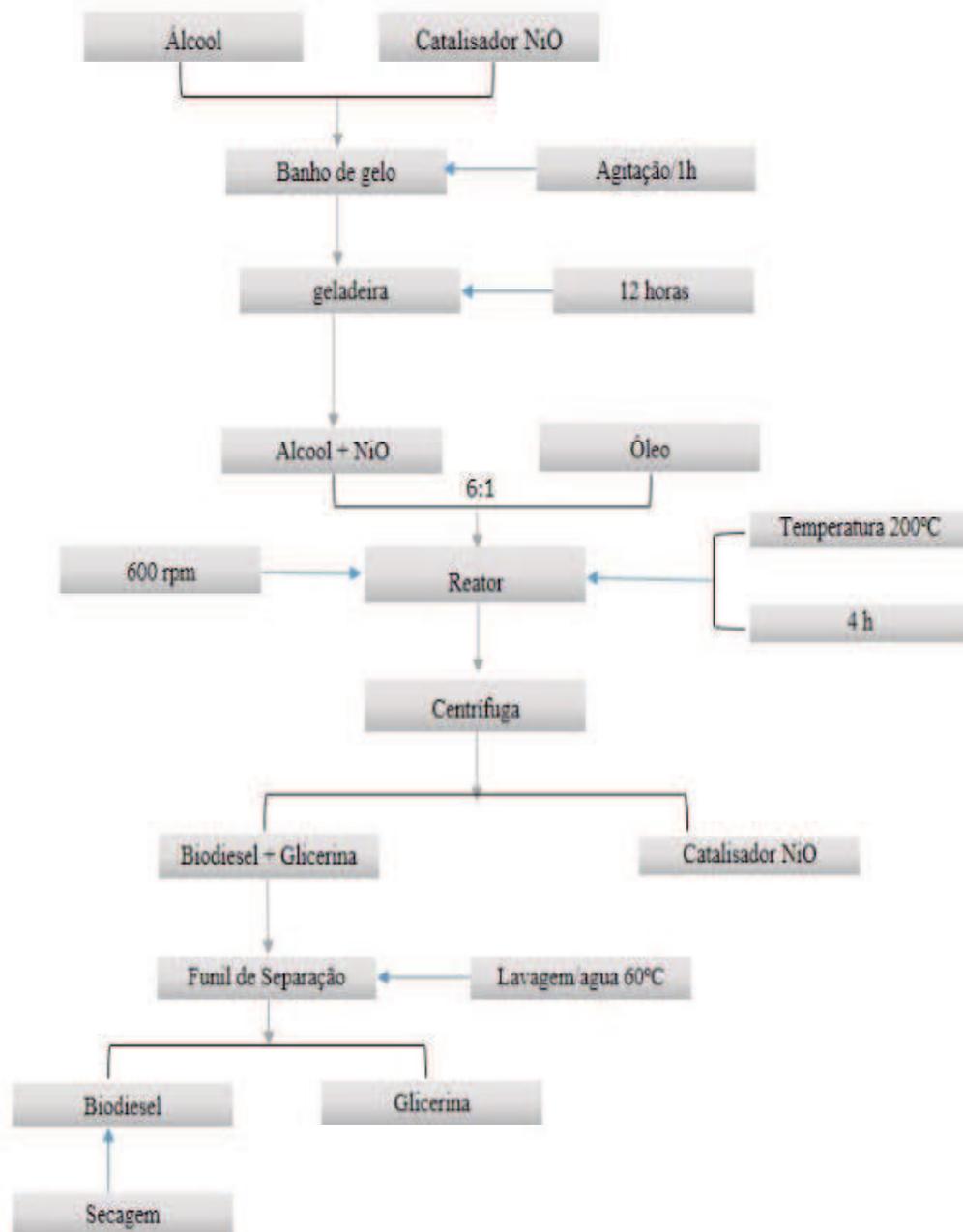
Fonte: Própria, 2017.

4.2 PREPARAÇÃO E OBTENÇÃO DO BIODIESEL

Inicialmente houve a secagem do catalisador em estufa para remover a humidade, logo após preparou-se o alcoóxido, ou seja, colocou-se em contato 5% do catalisador com o álcool etílico em banho de gelo por 1 hora com agitação. Em seguida, a mistura foi armazenada na geladeira por 12 horas. Uma vez feito isso, o catalisador foi ativado. Depois transferiu-se a mistura na proporção de 6:1 álcool/óleo para o reator juntamente com o óleo de soja

comercial controlando a temperatura, pressão e agitação. Logo, a reação foi feita em 4 horas na temperatura de 200 °C e 600 rotações por minuto (rpm). A reação só foi contabilizada quando a temperatura chegou nos 200 °C. Passando esse tempo, os produtos dos testes catalíticos centrifugados por 15 mim para separar o catalisador. Feito isso, o produto foi lavado com água morna em 60 °C três vezes no funil de separação. Uma vez retirada toda a glicerina, passou-se o biodiesel por um processo de secagem a vácuo e a banho maria para que outros resíduos fossem eliminados. A Figura 7 ilustra a preparação e obtenção do biodiesel.

Figura 7 - Fluxograma de preparação e obtenção do biodiesel.



4.3 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

As análises foram realizadas no NÚCLEO de Pesquisa e Extensão - LACOM, do Departamento de Química do CCEN na UFPB, através de uma parceria consolidada com este grupo de pesquisa.

4.3.1 Difração De Raio-X

Com o intuito de avaliarmos as fases cristalinas formadas, bem como a organização do material a longo alcance, a análise de difração das amostras foi realizada. As amostras foram analisadas em Difratorômetro de raios X (DRX), da marca SHIMADZU, DRX-6000, com potência de 2 kVA, tensão de 30 kV e corrente de 30 mA. As fendas utilizadas foram: divergência 1°, dispersão 1° e a fenda de recepção de 0,3 mm, com varreduras na faixa de $2\theta = 10-90^\circ$. Os parâmetros de rede foram calculados através do programa REDE 93 e a largura à meia altura (FWHM) foi calculado pelo programa PEAKFIT.

4.3.2 Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho

Os espectros de absorção na região do Infravermelho se faz presente para verificar os modos vibracionais. As amostras foram obtidos utilizando um Espectrômetro, da marca SHIMADZU modelo IRPRESTIGE-21. Pelo método de pastilha de KBr. Os espectros foram registrados na região de $4000-400\text{ cm}^{-1}$.

4.3.3 Espectroscopia de Absorção na Região do UV-Vis

Os espectros de absorção na região do UV-Visível para as amostras, foram obtidos utilizando um Espectrofotômetro, marca SHIMADZU, modelo UV-2550. Os espectros foram registrados na região de 900 a 190 nm.

4.4 TESTE CATALÍTICO

O teste catalítico foi realizado em um reator, modelo PARR 4848, como ilustra a Figura 8.

Figura 8 - Reator modelo PARR 4848 utilizado para a transesterificação.



Fonte: Própria, 2017.

A análise da viscosidade do biodiesel foi realizada em um viscosímetro da marca JULABO, modelo V18 (Figura 9). O cálculo para a viscosidade cinemática foi realizado por meio da equação 1.

$$\mathbf{v = C \times t} \quad (\text{eq. 1})$$

Onde:

v é a viscosidade cinemática;

C é a constante capilar do viscosímetro ($0,03301 \text{ mm}^2\text{s}^{-2}$) correspondente a temperatura de 40°C e;

t é o tempo de escoamento (s).

Figura 9 – Viscosímetro, modelo V18, utilizado para as análises desta pesquisa.



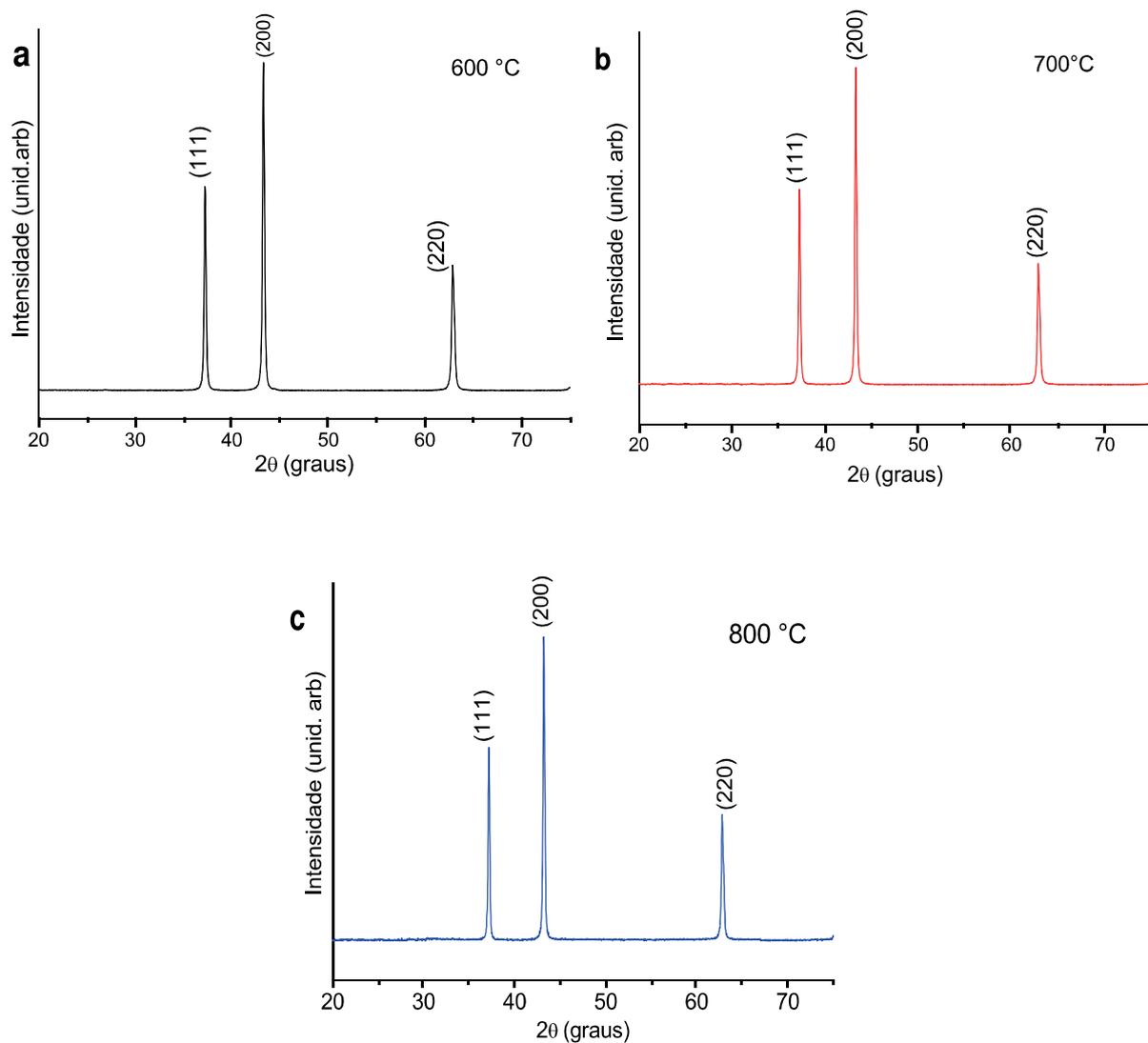
Fonte: Própria, 2017.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

Os resultados dos padrões de DRX do sistema NiO calcinado a 600, 700 e 800°C por 4 h são apresentados no Gráfico 1.

Gráfico 1- Difratogramas de Raio-X: a) NiO a 600 °C, b) NiO a 700 °C e c) NiO a 800 °C.



A análise de difração de raio-X para o NiO na temperatura de 600 °C apresentou-se monofásica e com boa cristalinidade. Foram observados três picos bem definidos referentes

aos planos cristalográficos (111), (200) e (220) os quais estão localizados em 2θ nos valores correspondente a $37,24^\circ$; $43,28^\circ$ e $62,86^\circ$; respectivamente. Esses picos são referentes a estrutura cúbica de face centrada do óxido de níquel com grupo espacial Fm-3m, em conformidade com a ficha JCPDS N° 00-047-1049. Com o aumento do tratamento térmico, 700 e 800 °C, os picos tornaram-se mais intensos e definidos, aumentando a cristalinidade do material. Com o intuito de avaliarmos a ordem e desordem da estrutura cristalina do óxido de níquel, a largura à meia altura (FWHM) e tamanho de cristalito foram calculados a partir do pico principal, referente ao plano (200), conforme apresentado na Tabela 2.

Tabela 3 - Largura à meia altura (FWHM) e o tamanho do cristalito (T. Crist.) do NiO nas temperaturas de 600, 700 e 800 °C.

Óxido	Temperatura(°C)	FWHM (Graus)	T. Crist. nm
NiO	600	0,21	46,27
	700	0.20	49.58
	800	0.18	58,21

Fonte 1: Própria, 2017.

A partir da Tabela 2 é possível dizer que os valores de FWHM diminuem em função do aumento da temperatura. Em contrapartida, o tamanho do cristalito, calculado através da equação (2) de Scherrer (D_c), é inversamente proporcional a FWHM. Esse aumento do cristalito melhora a organização estrutural do sistema.

$$D_c = \frac{0,9 \lambda}{\beta \cos \theta} \quad (\text{Eq. 2})$$

Em que:

λ é o comprimento de onda da radiação eletromagnética aplicada;

θ é o ângulo de Bragg ou ângulo de difração e;

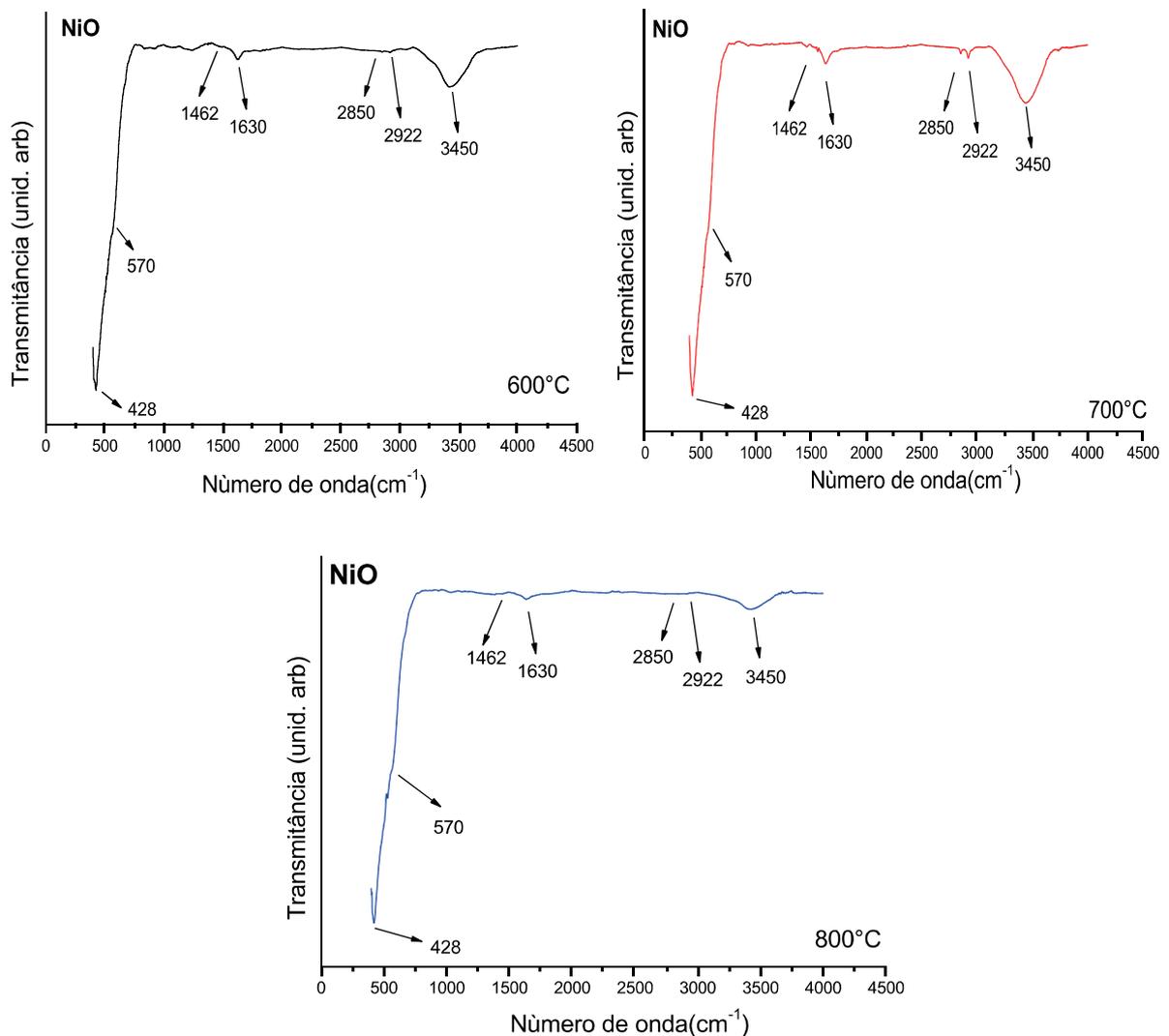
β é a largura à meia altura do pico mais intenso.

A razão é que, quanto mais alta for a temperatura de calcinação, maiores serão os tamanhos dos cristalitos formados, o que pode ser atribuído a sinterização dos cristais promovido pelo tratamento térmico.

5.2 ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO

O espectro de absorção do infravermelho, para o NiO calcinado nas temperaturas de 600, 700 e 800 °C por 4 horas encontra-se representado no Gráfico 2. Esta análise foi realizada para comparar, avaliar e identificar os grupos vibracionais existentes e a ordenação estrutural.

Gráfico 2 - Espectros de absorção na região do infravermelho do NiO nas temperaturas de 600, 700 e 800 °C por 4 horas.



Fonte: Própria, 2017.

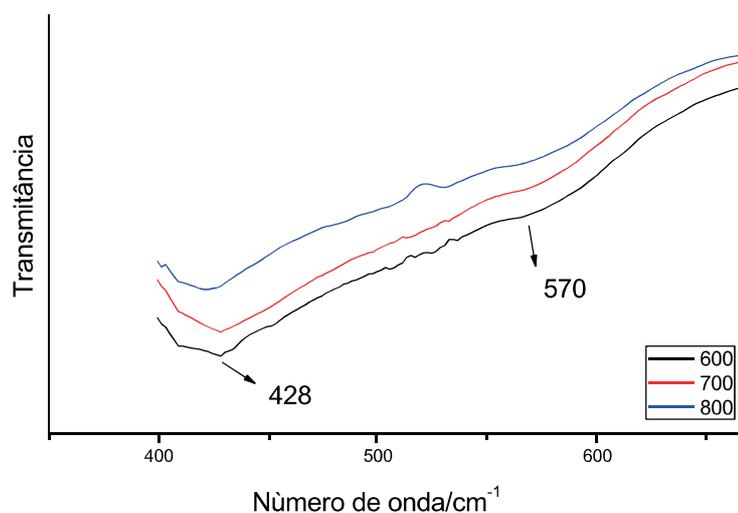
Observa-se como ilustrado no gráfico a 600°C bandas localizadas em torno de 428, 570, 1462, 1630, 1850, 2922 e 3450 cm⁻¹. A banda de absorção localizado na região 3450 cm⁻¹ do espectro corresponde ao modo vibracional da ligação O-H e em 1630 cm⁻¹

corresponde a modos vibracionais do H-O-H (água) (SHEENA, 2014). Pequenas bandas em torno de 2850 e 2922 cm^{-1} também foram observadas. Neiva (2012) relaciona essas bandas aos estiramentos da ligação C-H, e em 1462 cm^{-1} atribui a deformação angular do C-H.

Às bandas localizadas em torno de 428 cm^{-1} correspondem aos modos de estiramento vibracional Ni-O, o que caracteriza a formação do NiO, corroborando com os resultados de DRX. El-Kemary (2013) encontrou a mesma banda de ligação na região do espectro em torno de 425 cm^{-1} .

Com a finalidade de comparar as bandas Ni-O do espectro nas temperaturas de 600, 700 e 800°C observa-se, como ilustrado no gráfico 3, pequenos deslocamentos para menores valores de comprimento de onda no espectro do infravermelho quando se aumenta a temperatura de calcinação. Esses deslocamentos estão relacionados a organização estrutural do material.

Gráfico 3 – Ampliação da região, entre 400 e 600 cm^{-1} , do espectro de absorção do infravermelho nas temperaturas de calcinação 600, 700 e 800 °C.



Fonte: Própria, 2017.

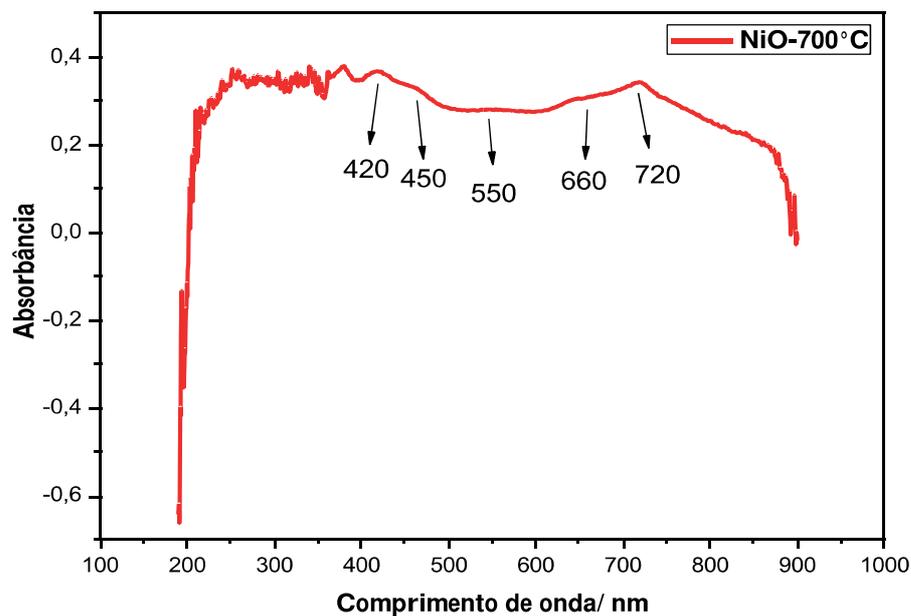
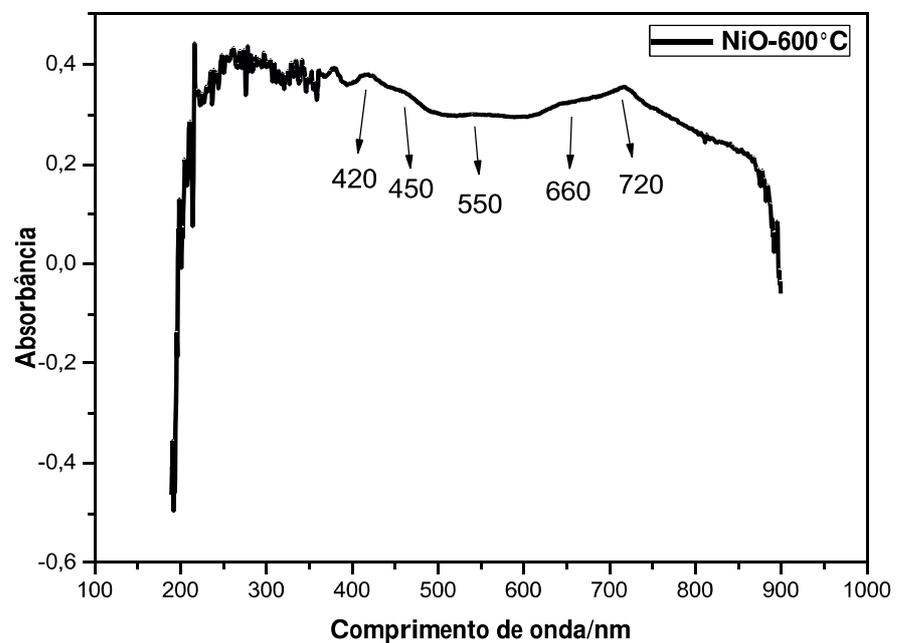
Com essa ampliação da região é notório um ombro em torno de 570 cm^{-1} atribuído ao alongamento Ni-O.

5.3 ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO UV-VISÍVEL

As curvas de absorbância versus comprimento de onda no ultravioleta visível do NiO tratadas nas temperaturas de 600 e 700 °C são apresentadas no Gráfico 4.

De acordo com o gráfico de absorção do Uv-vis referente ao NiO calcinado a 600 °C, foi possível observar uma banda próximo a 420 nm correspondente ao Ni²⁺ octaédrico. Outras bandas característica do óxido de níquel também foram observadas. Bandas essas localizados em torno de 450, 550, 660, e 720 nm. Vasileva e colaboradores (2012), em um estudo sobre a absorção óptica de filmes epitaxial, compreende que a região 450 nm está em conformidade com o Ni²⁺ octaédrico e Ni³⁺ tetraédrico e octaédrico, enquanto que a região 550 e 660 nm indica correlação com o Ni²⁺ tetraédrico.

Gráfico 4 – Espectros de absorção na região do Uv-Vis do NiO calcinado a 600 e 700 °C por 4 horas.



Fonte: Própria, 2017.

Com o aumento térmico de 600 °C para 700 °C observa-se bandas mais definidas, evidenciando um favorecimento na diminuição da desordem dos tetraédricos e dos octaédricos em curto alcance. Observa-se, também, pequenos deslocamentos para maiores valores de comprimentos de onda.

Não foi possível obter o *Band Gap* devido à alta absorção, provavelmente, ocasionada pelas transições eletrônicas.

5.4 TESTE CATALÍTICO

Segundo Teixeira, Colaço e Caldeira (2013) quanto maior a viscosidade, maior o tamanho médio das gotas do spray combustível na câmara de combustão, isso influencia diretamente na otimização. Em decorrência, maiores gotas resultam em misturas piores e de queima mais lenta, prejudicando a ignição e a eficiência da combustão. Portanto, o aumento da viscosidade aumenta o atraso na ignição em motores ciclo diesel.

A especificação da viscosidade cinemática a 40 °C para o biodiesel no Brasil, segundo a Resolução N° 45 da ANP publicado no DOU dia 26 de agosto de 2014, não pode ultrapassar de 6 mm²/s². A tabela 3 indica valores 5 vezes maiores que o permitido. Havendo uma pequena diminuição da viscosidade com o tratamento térmico de 600 °C para 700 °C, mas nada significativo. A temperatura de calcinação à 800 °C foi a menos efetiva devido possivelmente ao envenenamento por substâncias estranhas como água ou monóxido de carbono ou ao envelhecimento originado pela recristalização ou a sinterização, bloqueando/desativando o sítio do catalisador e conseqüentemente provocando a perda da estabilidade.

Tabela 4 - Conversão do óleo em biodiesel.

	Tempo (s)	Viscosidade (mm².s⁻²)	Conversão (%)
Óleo de Soja	991	32,71	0
NiO-600°C	942	31,10	4,34
NiO-700°C	935	30,86	5,64
NiO-800°C	970	32,02	2,11

Fonte: Própria, 2017.

Santos (2017) afirma que para obter bons resultados de conversão na reação de transesterificação é interessante que o catalisador possua sítios básicos. Porém, o catalisador

NiO utilizado apresenta sítios ácidos, e por isso o teste catalítico foi realizado por meio básico, uma vez que, estudos na literatura afirma que este tipo de mecanismo é o mais eficiente. No entanto, o resultado apresentado não foi satisfatório. Um dos fatores da baixa eficiência apresentada pode estar associado a escolha do óleo, pois, o óleo utilizado na transesterificação foi o comercial. Segundo Gama (2016), quando se tem um catalisador com sítios ácidos o interessante é que se utilize óleo com alto teor de ácidos graxos livres ou matérias-primas de triglicerídeos de baixa qualidade, ou seja, o interessante é que se utilize, neste caso, óleos vegetais não refinados, resíduos industriais e domésticos e óleos de fritura ricos em triglicerídeos.

Outro fator que deve ser levado em consideração é a razão molar álcool/óleo. Visto que, a transformação de óleo em biodiesel via catalise ácida, apresenta baixa conversão quando se usa pequenas quantidades da relação álcool/óleo (LOFRANO, 2008). Talvez se essa razão, em vez de 6/1, fosse maior (12/1) poderia ter sido obtida uma melhor redução.

Outro modo de aumentar a atividade catalítica do óxido de níquel seria a dispersão de suas partículas sobre um suporte inorgânico (ROSSI et al, 2017). E esta pesquisa encontrar-se em execução por outros membros do Grupo de Química dos Materiais Nanoestruturados (GQMN).

6 CONCLUSÃO

A síntese do óxido de níquel via método dos precursores poliméricos proporcionou um sólido altamente cristalino, com fase bem definida sem a presença de fases secundárias como mostrado nos difratogramas de raios X. A diminuição dos valores de FWHM, quando se fez a análise para a temperatura de 800 °C, foi eminente e conseqüentemente o tamanho do cristalito ajudou na organização estrutural do óxido de níquel.

Por meio da técnica de espectroscopia de infravermelho foi possível observar os modos vibracionais referente a ligação de estiramento do Ni-O, corroborando assim com a análise de Raios-X. De acordo com a espectroscopia de Ultravioleta Visível foi possível observar que em função do aumento do tratamento térmico o material apresentou uma menor desordem a curto alcance.

O catalisador tratado a diferentes temperaturas apresentou baixa, ou quase nenhuma, atividade catalítica para a produção de biodiesel. Com isso, a mudança na rota, como por exemplo a troca do óleo comercial por óleo de fritura ou aumentar a razão álcool/óleo pode vir a melhorar a redução da viscosidade do biodiesel, ou ainda a mudança de aplicação para outros sistemas de catálise ou de fotocatálise é visto com bons olhos para uma melhor atividade, tendo em vistas as propriedades apresentadas na literatura para este material.

REFERÊNCIAS

- ABIOVE; APROBIO; UBRABIO. *Biodiesel: oportunidades e desafios no longo prazo*. Brasília, 2016. Disponível em 07102016-131231-07_10_2016_n-_cenario_para_o_biodiesel_em_2030(2).pdf. Acesso em: 02/10 2017.
- SHANO, A. M. *Effect of Aqueous Solution Molarity on Structural and Optical Properties of Nickel- Cobalt Oxide Thin Films Prepared by Chemical Spray Pyrolysis Method*. Masters Dissertation, College of Science, University of Diyala, 131p. 2014.
- ARAÚJO, N. O. et al. Síntese de ferrita do tipo $Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$ e utilização como catalisador em reação de esterificação do óleo de soja para obtenção de biodiesel. *Congresso Nacional de Engenharia de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis*, Campina Grande, 2015.
- BRASIL. Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis –ANP. *Resolução ANP Nº 30, De 23.06.2016 - Dou 24.06.2016*. Disponível em www.anp.gov.br/wwwanp/?dw=81898 Acesso em 07/03/2018.
- BRASIL. Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis –ANP. *Biodiesel*. Disponível em <http://www.anp.gov.br/wwwanp/biocombustiveis/biodiesel> Acesso em 02/10/2017.
- BRASIL. Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis –ANP. *Resolução nº 45*, Brasília, DF, 2014. Disponível em <http://www.anp.gov.br/wwwanp/biocombustiveis/biodiesel> Acesso em 02/10/2017
- BRASIL, Ministério do Meio Ambiente, *Programa Nacional de Controle de Qualidade do Ar*, PRONAR, 2016. Disponível em: www.mma.gov.br/estruturas/163/_arquivos/pronar_163.pdf Acesso em: 02/10/2017.
- CALDAS, F. R. R. Efeito de óxidos de níquel na sinterização de nanopartículas de óxido de cério dopado com samário (SDC) para aplicação em pilhas a combustível. *Revista Matéria*, v. 20, n. 2, p. 491-500, 2015.
- CASTRO, A. H. S.; ARAÚJO, R. S.; SILVA; G. M. M. Qualidade do ar-parâmetros de controle e efeitos na saúde humana – uma breve revisão. *Holos*, v. 5, n. 29, p. 107-121, 2013.
- CHAVES, A. C.. *Síntese, estudo cinético e análise microestrutural do sistema cério-níquel obtido pelo método pechini*. 2009. 97p. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal.
- CHUA, T.H. Modelling the effect of temperature change on the extrinsic incubation period and reproductive number of Plasmodium falciparum in Malaysia. *Tropical Biomedicine*, v. 1, n. 29, p. 121–128, 2012.
- COUTO, G. G. *Nanopartículas de níquel: síntese, caracterização, propriedades e estudo de sua utilização como catalisadores na obtenção de nanotubos de carbono*. 2006. 127p. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal do Paraná, Santa Catarina.

CORDEIRO, C. S. et al: Catalisadores Heterogêneos para a Produção de Monoésteres Graxos (Biodiesel). *Revista Química Nova*, v. 34, n. 3, p. 477-486, 2011.

CORDEIRO, G. L. *Estudo de síntese de catalisadores de níquel suportados em alumina-lantânio para aplicação na produção de hidrogênio a partir da reforma a vapor do etanol*. 2015. 110p. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Pesquisa Energéticas e Nucleares.

CINTRA J. S. A. et al. Influência do Tempo de Reação na Produção de Biodiesel Via Catálise Heterogênea. *HOLOS*, v. 33, n. 1, 2017.

CRUZ, L.S. et al. *Síntese por coprecipitação de nanopartículas de hidroxiapatita e óxido cúprico para aplicação no agronegócio*. Simpósio Nacional de Instrumentação Agronegócio-SIAGRO, 2014.

DANKS, A. E.; HALLB S. R.; SCHNEPP Z. The evolution of ‘sol–gel’ chemistry as a technique for materials synthesis. *Materials Horizons*, v. 3, p. 91-112, 2016.

EL-KEMARY, M.; NAGY, N.; EL-MEHASSEB, I. Nickel oxide nanoparticles: Synthesis and spectral studies of interactions with glucose. *Materials science in semiconductor processing*, v. 16, p. 1747-1752, 2013.

ENCARNAÇÃO, A. P. G. *Geração de Biodiesel pelos Processos de Transesterificação e Hidroesterificação, Uma Avaliação Econômica*. Escola de Química - EQ Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2008.

FARIA, I. C. *Eletrocromismo em filmes finos de óxido de níquel*. 1997. Tese (Doutorado em Química) – Universidade de Campinas, São Paulo.

FERNANDES, F. M. et al. *Biodiesel no Mundo e no Brasil: Situação Atual e Cenários Futuros*. In: 10º AGRENER GD 2015, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2015.

FRANÇA, f. C. *Desenvolvimento de um catalisador à base de óxido de cobalto aplicado no craqueamento de óleo de soja: uma alternativa à reciclagem de baterias de telefonia celular e à produção de combustíveis*. 2016. Dissertação (Mestrado) – Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, Belo Horizonte.

FRANCO, R. L. M. *Desenvolvimento de catalisadores de óxidos de metais de transição suportados em MCM-41 para a dessulfurização oxidativa de dibenzotiofeno*. 2013. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão.

GAMA, J. R. *Modificação da zeólita USY com zircônia para aplicação na reação de transesterificação*. 2016. Monografia (Curso de Graduação em Engenharia de Energia) – Universidade de Brasília Faculdade do Gama, Brasília.

GUSMÃO, K. B. et al. Um panorama da catálise no Brasil nos últimos 40 anos. *Revista Química Nova*, v. 40, n. 6, p. 650-655, 2017.

- HARRAZ, F.A. et al. Composition and phase control of Ni/NiO nanoparticles for photocatalytic degradation of EDTA. *Journal of Alloys and Compounds*, n. 508, p. 133–140, 2010.
- HUSSEIN, M. A. M. *Effect of Magnetization on Ferrromagnetic and Antiferromagnetic for NiO Properties Using Quantum ESPRESSO Package*. College of Graduate Studies, Sudan University of Science and Technology (SUST), 2016.
- LIMA, L. S.; SILVA, M. L. A. *Síntese e caracterização de catalisadores de óxido de níquel e cério utilizados na reação de desidrogenação catalítica oxidativa do etano*. XVI SEPA - Seminário Estudantil de Produção Acadêmica, UNIFACS, 2017.
- LOFRANO, R. C. Z. Uma revisão sobre biodiesel. *Revista Científica do UNIFAE*, v. 2, n. 2, p. 83-89, 2008.
- LOPES, A. C. O; MARQUES, L. M. F.; *Utilização do Catalisador Heterogêneo Níquel Metálico na Produção de Biodiesel de Canola*. In: XXXV Encontro Nacional de Engenharia de Produção, ENEGEP, Fortaleza, Brasil, 2015.
- MAPOSSA, A. B. et al. Síntese e caracterização do ferrospinel Ni_{0,7}Zn_{0,3}Fe₂O₄: avaliação de desempenho na esterificação metílica e etílica. *Cerâmica*, v. 63, p. 223-232, 2017.
- MELO, D. M. A. et al. Síntese, caracterização e propriedades de sistemas contendo óxidos de lantânio, cério e níquel obtidos pelo método dos precursores poliméricos. *Cerâmica*. v. 52, p. 245-248, 2006.
- MISCENCO, D. *Recuperação e valorização de glicerol bruto da produção de biodiesel a partir de Óleos Alimentares Usados*. 2016. 139p. Tese (Doutorado em Química) – Universidade De Coimbra, Portugal.
- NASCIMENTO, J. C. *Utilização de catalisadores heterogêneos do tipo MCM-41 para obtenção de biodiesel via transesterificação de óleo de fritura*. 2016. Monografia (Curso de Engenharia de Energia) – Universidade de Brasília, Brasília.
- NEIVA, E. G. C. *Nanopartículas de níquel com diferentes estruturas cristalinas: preparação, caracterização e aplicação em sensores eletroquímicos*. 2012. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba.
- NAMIKUCHI, E. A. *Preparação pelo método poliol modificado, caracterização estrutural e espectroscópica de nanopós de niobato de potássio e neodímio e de suas soluções sólidas dopadas com európio*. 2015. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Estadual Paulista, São José do Rio Preto.
- OCDE - Organização de Cooperação e Desenvolvimento Econômico. O econômico Consequências da poluição do ar exterior. Paris: *Organização de Cooperação e Desenvolvimento Econômico*. 2016. Disponível em: <https://www.oecd.org/environment/indicators-modelling-outlooks/Policy-HighlightsEconomic-consequences-of-outdoor-air-pollution-web.pdf>. Acesso em: 02/10/2017

OECD. *Environmental Performance Reviews: Brazil 2015*, OECD Publishing, Paris, 2015
Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1787/9789264240094-en>. Acesso em: 02/10/2017.

ONU – ORGANIZAÇÃO DAS NAÇÕES UNIDAS. *Adoção do Acordo de Paris*. 2015.
Disponível em: <https://nacoesunidas.org/wp-content/uploads/2016/04/Acordo-de-Paris.pdf>.
Acesso em: 02/10 2017

PECHINI, M. P. *United States Patent Office*, Nº 3.330.697. Julho, 1967.

PINHEIRO, M. D. B. et al. *Síntese e caracterização de óxidos simples e mistos de níquel e zinco*. Projeto de Pesquisa, Departamento de Química – Universidade Federal do Pará, Belém

PINHO, D. M. M.; SUAREZ, P. A. Z. Do Óleo de Amendoim ao Biodiesel - Histórico e Política Brasileira para o Uso Energético de Óleos e Gorduras. *Revista Virtual de Química*, v. 9, n. 1, 2016.

RAMOS, L. P. et al. Biodiesel: Matérias-Primas, Tecnologias de Produção e Propriedades Combustíveis. *Revista Virtual de Química*, v. 9, n. 1, p. 317-369, 2017.

ROSSI, M. A. L. S. et al. Síntese de catalisador Redox a base de óxido de ferro magnético suportado em sílica utilizando níquel como promotor. *ForScience*, v. 5, nº. 2, 2017

SANTOS, M. F. V. Produção de biodiesel por transesterificação utilizando catalisador heterogêneo (KOH/Al₂O₃). *HOLOS*, n. 33, v. 01, 2017.

SANTOS, P. T. S. *Síntese de alumina pelo método sol-gel empregando se diferentes álcoois e aplicação da ozonólise do negro de eriocromo T*. 2016. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de São João del-Rei, Ouro Branco.

SEO, H. O. Recent scientific srogress on developing supported Ni catalysts for dry (CO₂) reforming of methane. *Journal of Catalysis*, v. 8, p. 1-18, 2018

SHEENA, et al. Effect of Calcination Temperature on the Structural and Optical Properties of Nickel Oxide Nanoparticles. *Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics*, v. 5, n. 3, P. 44 – 449, 2014.

SILVA, A. F.; VIEIRA, C. A. Aspectos da poluição atmosférica: uma reflexão sobre a qualidade do ar nas cidades brasileiras. *Ciência e Sustentabilidade*, v. 3, n. 1, p. 166-189, 2017.

SILVA, A. S. B. *Síntese e caracterização de KNbO₃ aplicado na fotodegradação de Remazol amarelo ouro em solução aquosa*. Dissertação de Mestrado - Programa de Pós-Graduação em Química. Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2014.

SILVA, F. M. N. *Avaliação do catalisador MoO₃-NiO/Al-MCM-41 na reação de craqueamento termocatalítico do óleo de soja*, Universidade Estadual da Paraíba, Campina Grande, 2014.

SILVEIRA, E. V. *Otimização do processo de transesterificação metílica via catálise alcalina do óleo de crambe (Crambe abyssinica Hochst)*. 2015. Dissertação (Mestrado) – Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia Goiano, Rio Verde, 2015.

TAVARES, M. S. *Estudo da degradação térmica e termocatalítica de petróleo leve na presença da zeólita H-Beta e avaliação dos produtos por YP - CG/MS*. 2016. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal.

TEIXEIRA, C. V.; COLAÇO, M. J.; CALDEIRA, A. B. *Viscosidade e desempenho de misturas diesel / biodiesel em um motor monocilíndrico*. CIT, 2013.

TIGUMAN, K. T. *Estudo da síntese, caracterização e aplicação do aluminato de zinco na transesterificação de óleos de soja e residual de fritura para produção de biodiesel*. 2014. 66p Dissertação (Mestrado em engenharia em Química) –Escola de Engenharia de Lorena, São Paulo.

UCHOA, Antônia Flávia Justino; *Síntese de Biodiesel por Transesterificação do Óleo da Amêndoa da Castanha do Caju Utilizando Catálise Heterogênea*. 2017. Dissertação (Mestrado em química) – Universidade Federal do Ceará, Fortaleza.

VASILEVA, N. V. et al. Optical absorption of Ni²⁺ and Ni³⁺ ions in gadolinium gallium garnet epitaxial films. *Journal of Physics D Applied Physics*, v. 45, 8 p. 2012.

VÉDRINE, J. C. Heterogeneous Catalysis on Metal Oxides. *Journal of Catalysis*, v. 7, p. 1-25, 2017.

VIEIRA, S. S. Produção de biodiesel via esterificação de ácidos graxos livres utilizando catalisadores heterogêneos ácidos. 2011. Dissertação (Mestrado em Agroquímica) – Universidade Federal de Lavras, Lavras.

VIDAL, R. S. *Extração de óleo de dendê e produção de biodiesel em processo integrado a alta pressão: estudo do efeito das variáveis de processo*. 2016. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processos) – Universidade Tiradentes, Aracaju.