



**UNIVERSIDADE ESTADUAL DA PARAÍBA
CAMPUS I
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA - CCT
CURSO DE GRADUAÇÃO EM LICENCIATURA EM QUÍMICA**

IRANILMA MACIEL NASCIMENTO

**ÓXIDOS INORGÂNICOS À BASE DE Ni^{2+} e Zn^{2+} SUPORTADOS EM BENTONITA
PARA PRODUÇÃO DE BIODIESEL**

**CAMPINA GRANDE - PB
2018**

IRANILMA MACIEL NASCIMENTO

**ÓXIDOS INORGÂNICOS À BASE DE Ni²⁺ e Zn²⁺ SUPORTADOS EM BENTONITA
PARA PRODUÇÃO DE BIODIESEL**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao curso de Licenciatura em Química da Universidade Estadual da Paraíba, como requisito parcial à obtenção do título de licenciado em Química.

Área de concentração: Química Inorgânica.

Orientador: Dr.^a Danniely de Melo Ribeiro.

Coorientador: Prof.^a Dr.^a Mary Cristina Ferreira Alves.

**CAMPINA GRANDE - PB
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.

N244o Nascimento, Iranilma Maciel.
Óxidos inorgânicos à base de Ni²⁺ e Zn²⁺ suportados em bentonita para produção de biodiesel [manuscrito] / Iranilma Maciel Nascimento. - 2018.
52 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. Danniely de Melo Ribeiro , Departamento de Química - CCT."
"Coorientação: Profa. Dra. Mary Cristina Ferreira Alves , Departamento de Química - CCT."
1. Combustível. 2. Precursores poliméricos. 3. Transesterificação. 4. Montmorilonita. 5. Biodiesel. I. Título
21. ed. CDD 662.6

IRANILMA MACIEL NASCIMENTO


ÓXIDOS INORGÂNICOS À BASE DE Ni^{2+} e Zn^{2+} SUPORTADOS EM
BENTONITA PARA PRODUÇÃO DE BIODIESEL

Trabalho de Conclusão de Curso
apresentado ao curso de Licenciatura em
Química da Universidade Estadual da
Paraíba, como requisito parcial à
obtenção do título de licenciado em
Química.

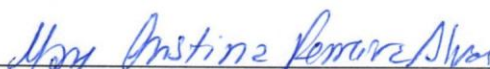
Área de concentração: Química
Inorgânica

Aprovada em: 09/11/2018.

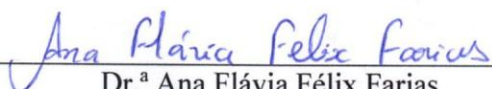
BANCA EXAMINADORA



Dr.^a Daniely de Melo Ribeiro (Orientador)
Universidade Estadual da Paraíba (UEPB)



Prof.^a Dr.^a Mary Cristina Ferreira Alves (Coorientador)
Universidade Estadual da Paraíba (UEPB)



Dr.^a Ana Flávia Félix Farias
Universidade Federal de Campina Grande (UFCG).



Prof.^a Dr.^a Maristela Alves da Silva
Universidade Estadual da Paraíba (UEPB)

*Dedico ao meu Pai celestial e criador.
A minha amada mãe, Irani;
Aos meus irmãos;
E ao meu querido e amado esposo, Neto.*

AGRADECIMENTOS

A Deus de bondade, Pai misericordioso, por me conceder toda força necessária, discernimento e saúde. Obrigada Senhor, por iluminar meus dias com seu amor colocando pessoas maravilhosas em meu caminho e por ter conseguido concluir com êxito mais um ciclo acadêmico.

A minha amada mãe, Iraní, meu exemplo de vida, mulher guerreira e batalhadora, a qual não mediu esforços para que eu alcançasse os meus objetivos. Obrigada, minha mãe, por todo ensinamento e educação os quais foram essenciais para mais uma formação.

Aos meus irmãos, Sanílma e Samuel, pelo companheirismo, paciência e amor.

Ao meu querido e amado esposo, Neto, por todo amor, paciência, cuidado, carinho e companheirismo. Obrigada por estar sempre ao meu lado, apoiando-me, incentivando-me e por nunca deixar de alegrar-me nos momentos difíceis dessa caminhada.

As orientadoras, Danniely de Melo Ribeiro e Mary Cristina Ferreira Alves, por todo apoio, amizade, incentivo, empenho, esforços e, principalmente, paciência. Agradeço mais uma vez, pela total confiança depositada em meu potencial e por todas as orientações necessárias para realização deste trabalho. Como sempre falo vocês são mais que orientadoras, são anjos que o Senhor colocou em meu caminho e sem vocês esse trabalho não teria sido realizado. Que o nosso mestre Senhor, abençoe e ilumine a vida de vocês.

Aos meus amigos e companheiros de laboratório e pesquisa, Cynthia Ribeiro, Cleber Torres, Juliana Felix, Fernanda Abrantes, Diego, Érica Alves e os demais colegas que fazem parte do grupo Química dos Materiais Nanoestruturados- GQMN.

Aos professores do departamento de Química pelos ensinamentos e contribuições repassadas ao longo do curso.

Ao Núcleo de Pesquisa e Extensão Laboratório de Combustíveis e Materiais (NPE-LACOM) pelas realizações das análises de DRX, IV, UV-Vis e os testes catalíticos.

Enfim, a todos que contribuíram diretamente e indiretamente para a conclusão deste trabalho.

Os meus sinceros agradecimentos!

“Entrega o teu caminho ao Senhor, confia nele, e ele o fará”

Salmos 37,5

RESUMO

O desenvolvimento de catalisadores sólidos à base de óxidos inorgânicos que sejam ativos em reações de transesterificação tem se tornado uma área de grande interesse pela comunidade científica. Deste modo os óxidos de níquel e zinco são materiais de uso extensivo para fins catalíticos, porém os mesmos quando atuam em processos catalíticos heterogêneos possuem uma baixa área superficial, impossibilitando uma melhor atividade catalítica. Desta forma, a fim de solucionar esse inconveniente o uso de um suporte catalítico pode ser uma alternativa bastante promissora. As argilas vêm sendo bastante estudadas como suporte catalítico, pois apresentam baixo custo, não agride ao meio ambiente, apresentam elevada porosidade e área específica e são amplamente disponíveis. Nesse contexto, o objetivo do presente trabalho foi sintetizar os óxidos ZnO, NiO, Ni_{0,95}Zn_{0,05}O e Ni_{0,90}Zn_{0,10}O pelo método dos precursores poliméricos e impregná-los em argila, com proporção fase ativa/suporte de 10/90% em massa e posteriormente avaliá-los na reação de transesterificação etanólica com óleo de soja. Os pós foram caracterizados por difração de Raios-X (DRX), espectroscopia na região do infravermelho (IV) e espectroscopia na região do UV-Visível (UV-Vis). Os testes catalíticos foram realizados em reator Parr, utilizando condições fixas: temperatura (200°C), tempo (4 horas), percentagem de catalisador de 3%, razão molar óleo: álcool de 1:12. Após a reação, os produtos foram avaliados por viscosidade cinemática. Os resultados de DRX da bentonita pura mostraram picos dos argilominerais do grupo das esmectitas, montmorilonita e nontronita, como também do quartzo e do grupo não esmectítico illita. Para os óxidos impregnados observaram-se perfis semelhantes ao da bentonita, no entanto foi possível identificar picos de baixíssima intensidade referente aos NiO e ZnO. Os espectros de IV apresentaram bandas características da bentonita. Porém, não foi possível identificar bandas referentes às ligações Ni-O e Zn-O presente nos óxidos, acredita-se que seja pelo fato de se localizarem nas mesmas regiões dos argilominerais, inviabilizando sua visualização. Nos espectros de absorção na região do UV-Visível foram observadas bandas referentes aos metais constituintes da bentonita (Fe³⁺) tanto regiões de transição de transferência de carga como na transição eletrônica. Os sistemas NiO, Ni_{0,95}Zn_{0,05}O e Ni_{0,90}Zn_{0,10}O apresentaram sutis modificações na região de transição d-d, ocasionadas pela sobreposição de bandas dos íons Fe³⁺ e Ni²⁺. Os catalisadores ZnO/bent e Ni_{0,95}Zn_{0,05}/bent promoveram os melhores resultados de redução da viscosidade cinemática, com 46,11% e 29,10%, respectivamente. O uso do dopante como também o da bentonita potencializaram o efeito catalítico do NiO, aumentando os sítios ativos e propiciando a dispersão dos óxidos. Sendo assim, esses materiais se apresentam como alternativa promissora como catalisadores em reações de transesterificação.

Palavras-Chave: Montmorilonita. Precursores Poliméricos. NiO. ZnO. Transesterificação

ABSTRACT

The development of solid catalysts based on inorganic oxides that are active in transesterification reactions has become an area of great interest for the scientific community. In this way, the oxides of nickel and zinc are materials that of extensive use for catalytic purposes, but the same when acting in heterogeneous catalytic processes have a low surface area, making impossible of a better catalytic activity. Thus, in order to solve this inconvenience the use of a catalytic support may be a promising alternative. Clays have been widely studied as a catalyst support, since they have low cost, does not harm the environment, have high porosity and specific area and are widely available. In this context, the objective of the present work is to synthesize the oxides ZnO, NiO, Ni_{0.95}Zn_{0.05}O and Ni_{0.90}Zn_{0.10}O by the method of the polymeric precursors and to impregnate them in the bentonite, with active phase/carrier ratio of 10/90% in mass and later evaluates them in the reaction of ethanolic transesterification with soybean oil. The powders were characterized by X-ray diffraction (XRD), infrared (IR) spectroscopy and spectroscopy in the UV-Visible (UV-Vis) region. The catalytic tests were carried out in a Parr reactor using fixed conditions: temperature (200°C), time (4 hours), catalyst percentage 3%, oil: alcohol molar ratio 1:12. After the reaction, the products were evaluated by kinematic viscosity. The XRD results of pure bentonite showed peaks of the clay minerals of the group of montmorillonite and nontronite smectites, as well as of the quartz and the non-smectites group illite. For the impregnated oxides, profiles similar to bentonite were observed, however, it was possible to identify very low peaks of NiO and ZnO. The IR spectra showed bands characteristic of bentonite. However, it was not possible to identify bands referring to the Ni-O and Zn-O bonds present in the oxides, believed to be because they are located in the same regions of the clay minerals, making it impossible to visualize them. In the absorption spectra in the UV-Visible region, bands related to the constituent metals of bentonite (Fe³⁺) were observed both in charge transfer transition regions and in the electronic transition. The NiO, Ni_{0.95}Zn_{0.05}O and Ni_{0.90}Zn_{0.10}O systems presented subtle modifications in the d-d transition region, caused by the overlapping of Fe³⁺ and Ni²⁺ bands. In relation to the catalytic tests, the catalysts ZnO/bent and Ni_{0.95}Zn_{0.05}/bent promoted the best kinematic viscosity reduction results, with 46.11% and 29.10%, respectively. The use of the dopant as well as of the bentonite potentiated the catalytic effect of NiO, increasing the active sites and promoting the dispersion of the oxides. Thus, these materials are presented as a promising alternative as catalysts in transesterification reactions.

Keywords: Montmorillonite. Polymeric Precursors. NiO. ZnO. Transesterification

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 3. 1 Mecanismo geral da reação da transesterificação do triacilglicerídeo.....	18
Figura 3. 2 Estrutura cristalina do óxido de níquel.	20
Figura 3. 3 Estrutura cristalina wurtzita do ZnO.	21
Figura 3. 4 Estrutura cristalina da montmorilonita.....	25
Figura 3. 5 Reações envolvidas no método dos precursores poliméricos.	28
Figura 4. 1 Procedimento experimental para obtenção dos catalisadores suportados.....	30
Figura 4. 2 Procedimento experimental para obtenção do biodiesel.....	33

LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 5. 1 Difractogramas de Raios-X: (a) bentonita e dos sistemas Zn/bent, Ni/bent, Ni _{0,95} Zn _{0,05} /bent e Ni _{0,90} Zn _{0,10} /bent (b) Ampliação na região dos picos referentes aos óxidos ZnO e NiO.	35
Gráfico 5. 2 Espectros de absorção na região do infravermelho da bentonita e dos sistemas Zn/bent, Ni/bent, Ni _{0,95} Zn _{0,05} /bent e Ni _{0,90} Zn _{0,10} /bent.	38
Gráfico 5. 3 Espectros de absorção na região do UV-Vis da bentonita e dos sistemas Zn/bent, Ni/bent, Ni _{0,95} Zn _{0,05} /bent e Ni _{0,90} Zn _{0,10} /bent.	40

LISTA DE TABELAS

Tabela 4. 1 Reagentes utilizados na obtenção dos óxidos suportados.....	29
Tabela 5. 1 Dados dos valores 2θ e espaçamento basal da bentonita e dos sistemas Zn/bent, Ni/bent, $Ni_{0,95}Zn_{0,05}$ /bent e $Ni_{0,90}Zn_{0,10}$ /bent.....	37
Tabela 5. 2 Viscosidade cinemática e índices de redução dos biodieseis obtidos a partir do óleo de soja.....	42

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ANP	Agência Nacional de Petróleo.
DAG	Diacilglicerídeo
DRX	Difração de Raios-X.
EEAG	Éster etílico de ácidos graxos
fcc	Estrutura cúbica de face centrada.
ICDD	International Centre for Diffraction Data
IV	Infravermelho
MAG	Monoacilglicerídeo
Ni/bent	Óxido de Níquel suportado na bentonita.
Ni _{0,90} Zn _{0,10} /bent	Óxido de níquel dopado com 10% de zinco suportado na bentonita.
Ni _{0,95} Zn _{0,05} /bent	Óxido de níquel dopado com 5% de zinco suportado na bentonita.
TAG	Triacilglicerídeo
UV-Vis	Ultravioleta Visível
Zn/bent	Óxido de Zinco suportado na bentonita.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	14
2. OBJETIVOS	16
2.1 Objetivo Geral	16
2.2 Objetivos Específicos	16
3 REVISÃO DE LITERATURA.....	17
3.1 BIODIESEL.....	17
3.2 ÓXIDO DE NÍQUEL DOPADO COM ZINCO	20
3.3 SUPORTE CATALÍTICO	22
3.3.1 Argila: Bentonita	23
3.4 MÉTODO DE OBTENÇÃO DOS ÓXIDOS	27
4 METODOLOGIA.....	29
4.1 SÍNTESE DOS ÓXIDOS SUPOSTADOS	29
4.2 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÕES	31
4.2.1 Difração de Raios-X (DRX)	31
4.2.2 Espectroscopia de absorção na região do Infravermelho (IV)	31
4.2.3 Espectroscopia de Absorção na região do Ultravioleta-Visível (UV-Vis).....	32
4.3 SÍNTESE DO BIODIESEL.....	32
4.4 CARACTERIZAÇÃO DO BIODIESEL	33
4.4.1 Viscosidade cinemática	34
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	35
5.1 CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES IMPREGNADOS	35
5.1.1 Difração de Raios-X	35
5.1.2 Espectroscopia de absorção na região do Infravermelho (IV)	37
5.1.3 Espectroscopia de absorção na região do Ultravioleta visível (UV-Vis)	40
5.2 TESTES CATALÍTICOS	41
5.2.1 Avaliação da transesterificação através da viscosidade cinemática	41
6 CONCLUSÃO.....	44
REFERÊNCIAS.....	45

1 INTRODUÇÃO

Com o crescimento populacional a demanda por energia renovável no setor automotivo, bem como, no âmbito industrial tem se expandindo bastante. Visto que, os recursos não renováveis acarretam um sério impacto ambiental à sociedade e ao meio ambiente, devido à emissão de gases tóxicos causando assim modificações nas condições climáticas (RAMOS *et al.*, 2017; MAHMUDUL *et al.*, 2017).

Dessa forma, a necessidade por uma geração de energia mais limpa tem-se intensificado, e os combustíveis de origem renovável são uma alternativa viável frente aos combustíveis oriundos do petróleo, devido os mesmos serem de origem natural, biodegradável e não tóxico, proporcionando assim uma maior qualidade ao meio ambiente e sociedade devido a menor emissão gases poluentes ao ar atmosférico (BASKAR; SOUMIYA, 2016; ABDULLAH *et al.*, 2017; MAHMUDUL *et al.*, 2017).

Dentre as fontes de energia renovável disponível no Brasil, o biodiesel, tem despertado grande interesse econômico e ambiental, por ser um biocombustível que pode ser produzido a partir de uma série de matéria-prima renováveis, a exemplo de: gorduras animais, óleos vegetais, residuais e até mesmo de algas marinhas (BASKAR; SOUMIYA, 2016; GORJI; GHANEI, 2014; LIN *et al.*, 2011). E segundo a ANP (2017), a cultura mais cultivada para a produção de biodiesel no Brasil é a soja, pelo fato de ser uma matéria-prima bem compatível às condições climáticas desse país.

Na perspectiva de converter o óleo em biocombustível, a reação de transesterificação é a tecnologia mais comum que visa à obtenção do biodiesel de forma simples, proporcionando propriedades similares ao óleo diesel (RAMOS *et al.*, 2011; LIN *et al.*, 2011; KAFUKU; MBARAWA, 2013). Sendo assim a reação de transesterificação constitui de um processo químico simples no qual necessita da presença de um catalisador que apresente características e propriedades que impulse o aumento da velocidade da reação, diminuindo a energia de ativação do sistema, de forma que os reagentes sejam convertidos em produtos (FARIAS, 2016).

A catálise heterogênea para a produção de biodiesel hoje tem se tornado uma área de grande interesse pela comunidade científica pelo fato das vantagens técnicas, econômicas e ambientais. Nessa perspectiva, visando à produção de catalisadores com baixo custo, e que sejam ativos como catalisador na produção de biodiesel, os óxidos metálicos provenientes de metais de transição, como o óxido de zinco e o de níquel apresentam excelente atividade catalítica como catalisadores em inúmeras reações. O uso do óxido de zinco como catalisador

na produção de biodiesel é bem mais explorado (FARIAS *et al.*, 2015; NAGVENKAR; NAIK; FERNANDES, 2015; PEREIRA, 2016; QUIRINO *et al.*, 2016), enquanto que o óxido de níquel para esta aplicação se tem poucos trabalhos relatados na literatura (TEO; RASHID; TAUFIQ-YAP, 2014; TORRES, 2018; NASCIMENTO, 2018). Apesar de esses óxidos exibirem propriedades interessantes, o seu uso tem sido limitado, pois apresentam baixa área superficial, e até mesmo para o óxido de níquel a fácil desativação causada pela deposição do carbono (LUI *et al.*, 2017). Logo uma alternativa para solucionar esse problema é o uso de suporte catalítico, cuja finalidade é aumentar a área superficial específica, melhorar a dispersão da fase ativa sobre o suporte, a fim de maximizar a presença dos sítios ativos no meio reacional (BAILÓN-GARCÍA *et al.*, 2013).

Entre os suportes catalíticos, as argilas vêm despertando interesse em função de suas propriedades estruturais, ser economicamente viável e apresentarem alta disponibilidade. Logo, sua utilização na forma natural como catalisador não apresenta resultados satisfatórios. (ALEXANDRE; DUBOIS, 2000; PAIVA; MORALES; DÍAZ, 2008; BREZA *et al.*, 2012). Porém, o uso de argila como suporte catalítico têm apresentado resultados positivos, proporcionando a fase ativa uma melhor atividade, seletividade e estabilidade térmica.

Desta forma, o presente trabalho busca desenvolver catalisadores à base de óxidos simples e mistos de níquel-zinco, pelo método dos precursores poliméricos, a fim de impregná-los na bentonita, visando aplicação em reações de transesterificação por via etílica para produção de biodiesel.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

O presente trabalho tem como objetivo investigar a atividade catalítica dos óxidos NiO, ZnO e Ni_{1-x}Zn_xO (x= 5 e 10%) impregnados na bentonita, na produção de biodiesel a partir da reação de transesterificação etílica do óleo de soja comercial.

2.2 Objetivos Específicos

- ❖ Sintetizar catalisadores à base de NiO, (Ni_{0,95}Zn_{0,05})O, (Ni_{0,90}Zn_{0,1})O e ZnO impregnados na bentonita, pelo método dos precursores poliméricos;
- ❖ Caracterizar os óxidos impregnados quanto às propriedades estruturais;
- ❖ Sintetizar o biodiesel oriundo do óleo de soja comercial, a partir da rota etílica, utilizando os catalisadores heterogêneos previamente preparados;
- ❖ Avaliar a eficiência da atividade catalítica dos catalisadores na síntese do biodiesel.

3 REVISÃO DE LITERATURA

3.1 BIODIESEL

Nos últimos anos o consumo de combustíveis nos setores automotivos e de geração de energia tem crescido bastante, com isso a intensificação de sua produção tem cada vez mais aumentado, tornando assim uma situação preocupante a sociedade, visto que parte dos combustíveis produzidos ainda são oriundos de matéria-prima não renovável como os combustíveis fósseis (RAMOS *et al.*, 2017).

A fim de minimizar os impactos ambientais e também a dependência dos combustíveis fósseis, a busca por fontes de energia renovável como estratégia para a produção de energia mais limpa tem sido interesse da comunidade científica (PAO; FU, 2013). Por esse motivo, o biodiesel surge como uma alternativa frente aos combustíveis fósseis e, conforme ANP, é tecnicamente definido como um combustível composto de alquil-ésteres de ácidos graxos de cadeia longa, produzido a partir da transesterificação e/ou esterificação de matérias graxas (ANP, 2014).

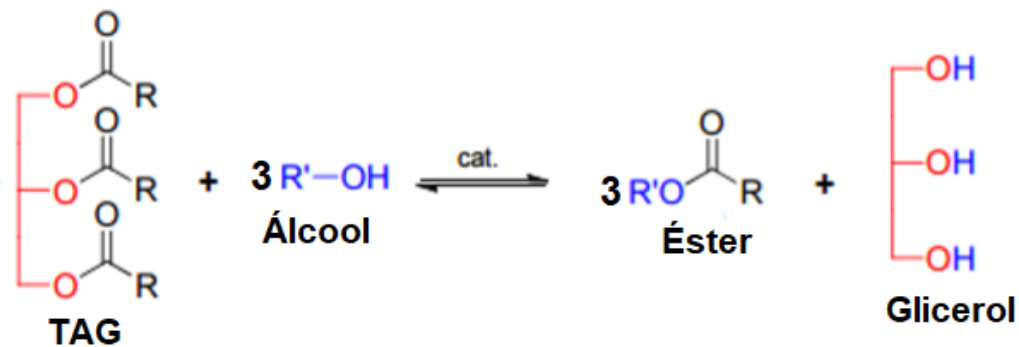
O biodiesel, entretanto, oferece várias vantagens em relação aos combustíveis derivados do petróleo. Ele pode ser produzido a partir de culturas oleaginosas comestíveis ou não comestíveis, como: gordura animal, óleos residuais de fritura ou até mesmo óleos de algas marinhas (LIN *et al.*, 2011; GORJI; GHANEI, 2014; BASKAR; SOUMIYA, 2016; ABDULLAH *et al.*, 2017; MAHMUDUL *et al.*, 2017). Além disso, são biodegradáveis, apresentam menor emissão gases que são responsáveis pelo desequilíbrio ambiental, são não tóxicos, degradam mais rápido que o petro-diesel, como também constitui de excelentes propriedades lubrificantes quando usados em motores de ignição por compressão e melhor custo benefício (ATADASHI *et al.*, 2010; BASKAR; SOUMIYA, 2016; ABDULLAH *et al.*, 2017; MAHMUDUL *et al.*, 2017).

Por apresentar similaridade frente às propriedades do diesel, o biodiesel, pode ser utilizado como aditivo ou como substituto parcial ou total do diesel. Segundo a lei federal 13.263/2016 estabelecida, desde março de 2017, o teor de biodiesel ao diesel na ordem de 8%, sofrerá alterações para 10%, até março de 2019 (BRASIL, 2016).

Conforme ANP, o Brasil, possuiu uma extensão de diversidade de oleaginosas com potencial para produção de biodiesel, mas a produção de biodiesel oriundo de óleo de soja é a campeã, tendo vista que é uma cultura bem mais estabelecida do território brasileiro (ANP, 2017).

Na produção do biodiesel, a reação de transesterificação é o processo industrial mais utilizado e consiste de uma reação orgânica de mecanismo simples, entre um triacilglicerídeo com um álcool de baixo peso molecular como metanol e etanol. Na mistura o uso do catalisador é de extrema importância, devido o mesmo proporcionar o aumento da velocidade da reação em direção à formação de ésteres de ácidos graxos e glicerol (RAMOS *et al.*, 2011; LIN *et al.*, 2011; BORGES; DIAZ, 2012; ISSARIYAKUL; DALAI, 2014; ABDULLAH *et al.*, 2017). No entanto, durante a reação de conversão são formados os diacilglicerídeos e monoacilglicerídeos respectivamente como intermediários da reação (MAHMUDUL *et al.*, 2017). A Figura 3.1 exibe a reação geral de conversão do triacilglicerídeo em ésteres de ácidos graxos e glicerol.

Figura 3. 1 Mecanismo geral da reação da transesterificação do triacilglicerídeo.



Fonte: Adaptada de PEREIRA, 2016.

A reação de transesterificação apresenta alguns parâmetros considerados essenciais, que podem interferir na conversão dos triacilglicerídeo em ésteres, como: Razão molar (triglicerídeo: álcool) o qual estar relacionado diretamente com estequiometria, favorecendo o deslocamento do equilíbrio da reação para formação dos produtos; o tipo de álcool, de preferência os álcoois de cadeias moleculares curtas; a temperatura e o tempo, pois nem sempre o aumento da temperatura e ou aumento do tempo de reação podem favorecer a conversão e o rendimento dos produtos da reação; a agitação da reação, pois estar intimamente relacionada ao favorecimento do deslocamento da reação; e a natureza e concentração de catalisador, que são fatores considerados cruciais para as reações catalisadas, por estar intimamente ligado ao processo cinético da reação (KAFUKU; MBARAWA, 2013; ISSARIYAKUL; DALAI, 2014; MUSA, 2016).

O uso de um catalisador tende a aumentar a velocidade da reação, três diferentes processos catalíticos podem ser utilizados para na conversão dos triacilglicerídeos em ésteres de ácidos graxos, os quais são: o homogêneo, heterogêneo e enzimático (RAMOS *et al.*,

2011; BASKAR; SOUMIYA, 2016). A catálise homogênea é o processo mais utilizado industrialmente na produção de biodiesel, tanto em meio ácido como alcalino. No entanto, a catálise homogênea alcalina é o processo mais requisitado, tendo em vista que, apresenta altos rendimentos, ocorre em temperaturas menores, tempo reacionais menores e cinéticas favoráveis. Porém, apresenta alguns inconvenientes como a dificuldade de recuperar e separar o catalisador dos produtos, a geração de um fluxo maior de efluentes, devido ao grande volume de água usado na purificação dos produtos, além de serem susceptíveis a reações de saponificação (ABDULLAH *et al.*, 2017).

Visando suprir as limitações citadas acima, a catálise heterogênea torna-se uma alternativa viável para a produção de biodiesel, por apresentar vantagens técnicas e ambientais frente à catálise homogênea (COSTA, 2011), como: processo de purificação simples, uma vez que, utilizam menos água na lavagem, na neutralização do produto; diminuição na geração de efluentes; facilidade na recuperação do catalisador como também a sua reutilização. Porém, este tipo de catálise apresenta como inconveniente tempo e temperaturas de reações maiores, quando comparada com a catálise homogênea (LIN *et al.*, 2011; BORGES; DIAZ, 2012; ABDULLAH *et al.*, 2017).

A fim de tornar a produção de biodiesel mais sustentável, o desenvolvimento de catalisadores sólidos tem despertado interesse por apresentar facilidade na separação das fases e purificação do biodiesel. Ao se tratar de sólidos que tenham uma atividade e seletividade como catalisador, alguns fatores são de total importância como o método de preparo do catalisador, composição química, estrutura química e até mesmo no caso de catalisadores suportados a interação entre fase ativa e suporte pode influenciar na sua atividade (PEREIRA, 2016).

Dentre os inúmeros sólidos que vêm sendo utilizados como catalisadores na produção de biodiesel, os óxidos inorgânicos, tanto na sua forma simples ou mista, são materiais promissores como catalisadores, devido os mesmos possuem sítios ácidos e ou básicos de Brønsted- Lowry ou Lewis (RAMOS *et al.*, 2011). Logo, o presente trabalho visa investigar a atividade catalítica do óxido de níquel e óxido de zinco suportado em argila, como também o NiO dopado com Zn²⁺ suportado em argila.

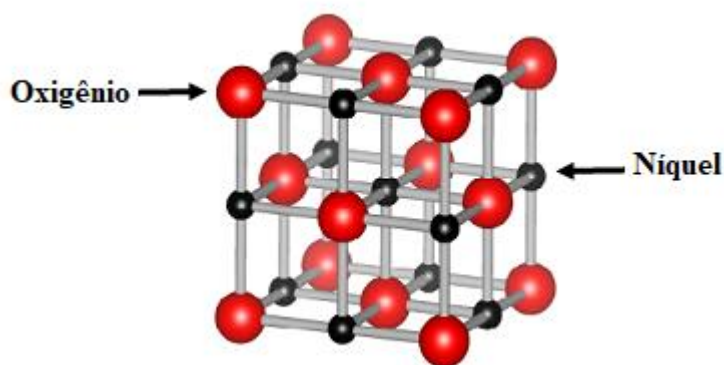
3.2 ÓXIDO DE NÍQUEL DOPADO COM ZINCO

Nas últimas décadas, a procura por materiais com características e propriedades melhoradas vem crescendo largamente, logo a possibilidade de reunir características proeminentes de dois óxidos tem sido o objeto de interesse e são comumente estudados na literatura (SHARMA; KUMAR; GHOSE, 2016).

O óxido de níquel tem atraído bastante atenção da classe científica e tecnológica por ser uma substância química que apresenta propriedades químicas, ópticas, eletrônicas, magnéticas e catalíticas (CHENG *et al.*, 2005; WU *et al.*, 2007; KORKIPLI; KAUS; MOHAMAD, 2016).

O NiO pode cristaliza-se na estrutura romboédrica e cúbica de face centrada (fcc) (TOUSSAINT, 1971). Porém, a estrutura fcc é mais comumente encontrada, possui um arranjo em que os ânions O^{2-} ocupam os vértices e as faces do cubo, enquanto os cátions Ni^{2+} ocupam os interstícios octaédricos, ambos os íons apresentam número de coordenação octaédrica (KORTE, 1988), como mostra na Figura 3.2.

Figura 3. 2 Estrutura cristalina do óxido de níquel.



Fonte: Adaptada de CABRAL, 2015.

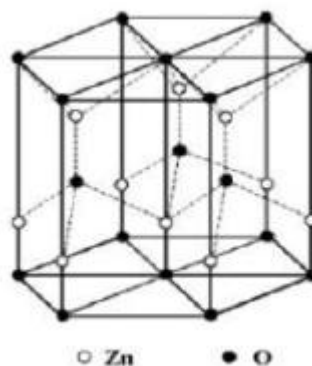
Segundo Anandan e Rajendran (2011) o NiO é bastante versátil e vem sendo explorado como sensores de gás, células solares, materiais antiferromagnéticos, baterias, capacitores e catalisadores. Como catalisador em síntese de biodiesel, o NiO tem sido pouco investigado e conforme os poucos trabalhos relatados na literatura, esse óxido não vem apresentado atividade catalítica satisfatória (TEO; RASHID; TAUFUQ-YAP, 2014; TORRES, 2018; NASCIMENTO, 2018).

O óxido de zinco (ZnO) é outro que vem recebendo grande destaque na literatura, no uso industrial, por ser um material que possui propriedades físicas, químicas, biológicas,

elétrica, ópticas, magnéticas, mecânicas e catalíticas. Além de ser de baixo custo, não tóxico, e não agride ao meio ambiente (SALAHUDDIN; EL-KEMERY; IBRAHIM, 2015).

A fase wurtzita é considerada a fase mais estável termodinamicamente para o ZnO (MAYRINCK *et al.*, 2014), com arranjo estrutural hexagonal em que os ânions oxigênios ocupam os vértices do hexágono, as bases e o centro, e os cátions zinco ocupam metade dos sítios tetraedros gerados pelos ânions, nessa estrutura ambos íons estão coordenados tetraedricamente (Figura 3. 3). De acordo com a literatura, devido ao ZnO possuir um caráter anfótero, o mesmo vem apresentando resultados promissores como catalisador sólido em reações de esterificação de ácidos graxos livres e de transesterificação de triacilglicerídeos (FARIAS *et al.*, 2015; NAGVENKAR; NAIK; FERNANDES, 2015; PEREIRA, 2016; QUIRINO *et al.*, 2016).

Figura 3. 3 Estrutura cristalina wurtzita do ZnO.



Fonte: SILVA, 2001.

Logo, a possibilidade de reunir características do óxido de níquel com o óxido zinco tem sido interesse do nosso grupo de pesquisa, uma vez que a obtenção de uma solução sólida do zinco como dopante do óxido de níquel tem se mostrado bastante promissor, devido à proximidade do raio atômico, fazendo com que a estrutura cristalina do óxido de níquel seja preservada (OLIVEIRA, 2018). Além de que a dopagem poderá proporcionar compostos com propriedades superiores e mais estáveis quando comparado ao óxido de níquel puro.

Neste contexto, poucos trabalhos são relatados na literatura utilizando o óxido de níquel dopado com zinco. Porém, existem estudos, como: sensor de gás (LONTIO FOMEKONG *et al.*, 2016), catalisador em reações de transesterificação (NASCIMENTO, 2018), camada absorvedora em célula solar (OLIVEIRA, 2018).

Lontio Fomekong *et al.* (2016) prepararam NiO, bem como sistemas $Ni_{1-x}Zn_xO$ ($x=0,01-0,04, 0,1$) pelo método da co-precipitação, e investigaram a eficiência destes na detecção

do gás CO. De acordo com os autores todos os sistemas foram obtidos monofásicos. Dentre os sistemas dopados, o que apresentou melhor resposta na detecção do gás foi com 2% de Zn^{2+} . Eles concluíram que o material dopado com Zn^{2+} absorveu mais oxigênio na superfície, que o NiO puro, pelo fato do zinco ter mais afinidade com oxigênio. Quanto aos sistemas com 4% e 10 % de Zn^{2+} apresentaram baixo desempenho na sensibilidade do gás, esse comportamento se deve a alta condutividade do NiO quando dopado nessas condições, diminuindo assim sua energia de ativação.

Oliveira (2018) sintetizou filmes de $Ni_xZn_{1-x}O$, com $x = 1, 2, 5$ ou 10% pelo método de spray pirólise, com a finalidade de aplicá-los como camada absorvedora em dispositivos fotovoltaicos. O autor avaliou as propriedades elétricas, óticas, morfológicas, como também a resistência dos filmes sintetizados quanto ao efeito da dopagem, e verificou que o filme dopado com 1% de Zn^{2+} , temperatura de deposição de $450^\circ C$, foi o que apresentou as melhores propriedades de coeficiente de absorção, band gap e resistividade para ser utilizado como camada absorvedora em células solares.

Nascimento (2018) sintetizou o óxido de níquel puro e dopado com 5 e 10% de zinco, pelo método dos precursores poliméricos e avaliou a atividade catalítica em reações de transesterificação, pela rota etílica. Seus resultados mostraram que os sistemas sintetizados foram monofásicos, com estrutura cúbica da face centrada do NiO. Quanto aos testes catalíticos, o NiO puro não apresentou uma boa redução de viscosidade (11,40%). Logo, com a inserção de Zn^{2+} na rede cristalina do NiO, a atividade catalítica foi favorecida, obtendo-se uma redução de viscosidade cinemática de 63,47% com apenas 10% do dopante, resultado esse semelhante e promissor quando comparado ao ZnO puro como catalisador.

Apesar do óxido de níquel dopado com zinco exibir resultados promissores como catalisador nas reações de transesterificação, suas propriedades podem ser ainda melhoradas, como também, seu custo de produção pode ser reduzido. Pensando nisso, os suportes catalíticos vêm despertando o interesse dos pesquisadores na busca por materiais que melhorem as propriedades intrínsecas desses óxidos, tanto na forma combinada como simples.

3.3 SUPORTE CATALÍTICO

Na busca por materiais que melhorem as propriedades estruturais, físicas e químicas dos catalisadores, os suportes catalíticos vêm ganhando atenção no mercado, pois são

materiais que sustentam a fase ativa, maximizando a área de superfície, além de proporcionar uma melhor dispersão da fase ativa sobre a superfície de outro material (BAILÓN-GARCÍA *et al.*, 2013).

Uma importante análise a ser feita é com relação à natureza do suporte, que vem a influenciar diretamente na dispersão dos componentes ativos, podendo interferir na atividade catalítica e estabilidade dos catalisadores (LUI *et al.*, 2013). Logo, o uso adequado do suporte, tenderá a resolver problemas como: a baixa resistência mecânica, área superficial, estabilidade térmica e dentre outras (KLYUSHINA *et al.*, 2015). O efeito químico do suporte no catalisador não deve ser desprezível, pois as interações podem levar a formação de centros ativos e acentuar a atividade catalítica para determinadas reações (PROFETI; HABITZHEUTER; ASSAF, 2012).

Quanto aos materiais que podem ser utilizados como suporte catalítico em diversas reações, a literatura reporta os óxidos metálicos, com elevada área superficial específica e porosidade (PROFETI; HABITZHEUTER; ASSAF, 2012), zeólitas, alumina, sílica, carbonos e dentre outros (BAILÓN-GARCÍA *et al.*, 2013)

As argilas vêm atraindo, nos últimos anos, grande interesse na comunidade científica, por ser um material de baixo custo, ambientalmente compatíveis, além de possuírem alta seletividade, estabilidade térmica e aumentar a área superficial da fase ativa (óxidos). Desta maneira, por possuírem propriedades adequadas é considerada uma alternativa promissora no âmbito das reações catalíticas e como suporte catalítico (SOUZA; MARQUES; MATTOS, 2012; TEIXEIRA-NETO; TEIXEIRA-NETO, 2009).

3.3.1 Argila: Bentonita

As argilas são materiais extremamente versáteis e de grande interesse no Brasil e no mundo, por ser um material natural de baixo custo e com ampla disponibilidade (SOUZA; MARQUES; MATTOS, 2012). Diferentes definições são encontradas na literatura sob o termo argila. Logo, pode ser conceituada como uma rocha constituída de argilominerais de origem natural com textura terrosa e granulometria reduzida, e quando umedecida com quantidades relativas de água apresentam plasticidade (COELHO; SANTOS; SANTOS, 2007; GUGGENHEIM; MARTIN, 1995; TEIXEIRA-NETO; TEIXEIRA-NETO, 2009).

As distintas classes de argilominerais são definidas de acordo com as semelhanças na estrutura cristalina e na composição química (COELHO; SANTOS; SANTOS, 2007), sendo

composto de lamelas, em que cada lamela é formada pelo arranjo de dois tipos de folhas, tetraédricas e octaédricas. Com base no arranjo estrutural, a folha tetraédrica consiste de cátions como (Si^{4+} , Al^{3+} ou Fe^{2+}) coordenado com quatro átomos de oxigênio, sendo três dos oxigênios na posição do plano basal, enquanto que o quarto oxigênio encontra-se livre para o favorecimento da união da folha octaédrica adjacente. Já a folha Octaédrica é usualmente composta por cátions do tipo Al^{3+} , Fe^{2+} , Mg^{2+} ou Fe^{3+} , os quais são coordenados com seis oxigênios, logo a junção dos octaédricos se dá por meio dos octaédricos vizinhos através do compartilhamento pela aresta (BRIGATTI, 2006).

A partir da junção dos dois tipos de folhas cristalina tetraédrica e octaédrica que se originam as lamelas (TEIXEIRA-NETO; TEIXEIRA-NETO, 2009; UDDIN, 2008). E é com base nas disposições das folhas nas lamelas que os argilominerais são classificados em classes: 1:1, 2:1 e 2:2 (KE; STROEVE, 2005), sendo que o tipo 1:1 corresponde a uma folha tetraédrica de aluminossilicatos ligados a uma folha octaédrica (T-O), o tipo 2:1 compõem de uma folha octaédrica intercalada entre as duas folhas tetraédricas formando assim um sanduiche (T-O-T) (KURIAN; KAVITHA, 2016; TEIXEIRA-NETO; TEIXEIRA-NETO, 2009). Já a classe 2:2 é composta por quatro folhas seja ela tetraédrica ou octaédrica, podendo ser alternadamente arranjadas (KE; STROEVE, 2005). As ligações das folhas provêm das ligações eletrostáticas e forças de Van Der Waals (KURIAN; KAVITHA, 2016; TEIXEIRA-NETO; TEIXEIRA-NETO, 2009; UDDIN, 2008).

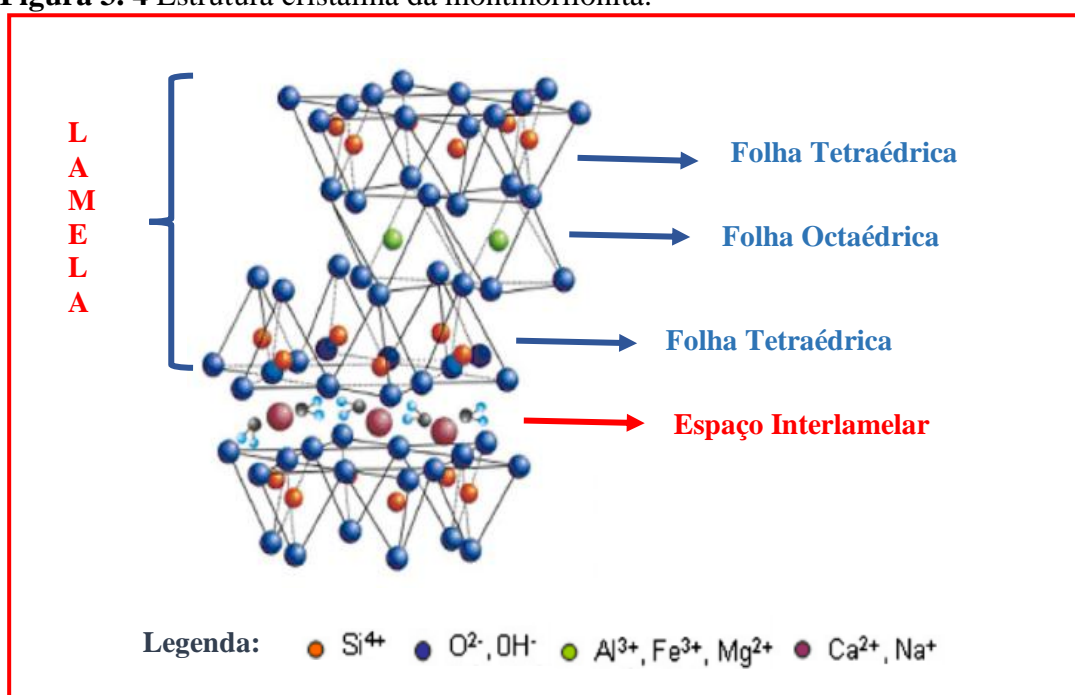
Dentre as diferentes espécies de argilominerais, a bentonita é uma argila constituída predominantemente pela montmorilonita, o argilomineral mais abundante do grupo das esmectita, contendo cerca de 60 a 95% de sua concentração. Além dessa espécie outros compostos minerais em pequenas proporções podem compor a bentonita, como: quartzo, cristobalita, feldspato, pirita, carbonatos, clorita, caulinita, mica e illita são encontrados nesse grupo. (PAIVA; MORALES; DÍAZ, 2008).

De acordo com BERGAYA e LAGALY (2006) a fórmula química geral para o argilomineral montmorilonita é ${}^{\text{IV}}(\text{Si}_4) {}^{\text{VI}}(\text{Al}_{2-y} \text{Mg})\text{O}_{10} (\text{OH})_2, y\text{M}^+. n\text{H}_2\text{O}$. Essa espécie pertence ao grupo 2:1, em que a estrutura cristalina é constituída por uma folha octaédrica intercalada entre duas folhas tetraédricas unidas entre si por átomos de oxigênio comuns a ambas as folhas (ALEXANDRE; DUBOIS, 2000). Com relação a estabilidade da junção das folhas, a mesma empilha-se por forças de Van der Waals, deixando entre si um espaço conhecido como espaço interlamelar (FARIAS, 2016).

De acordo com a literatura, a estrutura da montmorilonita pode sofrer substituição isomórfica, que consiste na substituição de cátions por outros, sem que haja modificação

química na estrutura (UDDIN, 2008). Entretanto, na folha tetraédrica há possibilidade de substituição de Si^{4+} por Al^{3+} e Fe^{3+} , enquanto que nas folhas octaédricas o cátion Al^{3+} pode ser substituído por cátions trivalentes Fe^{3+} ou cátions divalentes Mg^{2+} , Fe^{2+} , Ni^{2+} e Zn^{2+} como também cátions monovalentes Li^+ (BRIGATTI, 2006). Essas substituições podem provocar um excesso de cargas negativas na estrutura, possibilitando com isso, uma deficiência de cargas positivas, que é então contrabalanceado com cátions presente na região interlamelar a exemplo do Na^+ e Ca^{2+} (TEIXEIRA-NETO; TEIXEIRA-NETO, 2009). A Figura 3.4 apresenta a estrutura cristalina da montmorilonita.

Figura 3.4 Estrutura cristalina da montmorilonita.



Fonte: (BREZA *et al.*, 2012).

As argilas do grupo esmectitas apresentam interessantes propriedades, tais como: moderada carga negativa superficial, elevada capacidade de troca de cátions, elevada área superficial específica, capacidade de inchamento em contato com a água, propriedades de intercalação de outros componentes entre camadas e resistência a temperaturas e a solventes (PAIVA; MORALES; DÍAZ, 2008). Porém, é reportado na literatura que as argilas naturais possuem uma baixa capacidade para reações catalíticas em meios polares ou não-polares (DETONI *et al.*, 2014).

Diante disto, trabalhos são desenvolvidos na literatura utilizando a argila como suportes catalíticos (TEIXEIRA-NETO; TEIXEIRA-NETO, 2009; DETONI *et al.*, 2014; NERIS *et al.*, 2015; FARIAS *et al.*, 2015), a fim de se obter materiais com alta área

específica, alta porosidade, além de melhor estabilidade térmica. Destacamos alguns trabalhos que foram desenvolvidos com argila como suporte catalítico.

Detoni *et al.* (2014) avaliaram o uso de quatro argilas diferentes (montmorilonita natural (BM), montmorilonita pilarizada (PILCBM) e duas argilas comerciais ácida K10 e KSF), como suporte catalítico para a fase ativa do paládio. Os quatro catalisadores obtidos foram testados em reação de desoxigenação de ácidos graxos livres, utilizando como matéria prima o óleo de soja para obtenção de hidrocarbonetos. Segundo os autores, os resultados obtidos são promissores, porém, o paládio suportado na argila K10 foi o que apresentou melhor resultado, uma vez que, apresentaram área superficial específica maior, propriedades texturas e ácidas mais efetivas, o que acarretou em uma maior atividade catalítica e seletividade. Os autores concluíram que a argila é um material interessante como suporte para catalisar reações de desoxigenação.

Farias *et al.* (2015) estudaram o uso da argila natural e acidificada como suporte catalítico na síntese de ZnO, CuO e CeO₂ via hidrotermal/solvotermal assistido por micro-ondas, com intuito de avaliar o efeito da impregnação na atividade catalítica, nas reações de transesterificação de óleo de soja. Os autores observaram que o catalisador de óxido de zinco suportado em argila natural obteve um aumento de 18% na área superficial específica, enquanto que o óxido de cério impregnado na argila natural teve um aumento de 122%. Com relação à atividade catalítica, os melhores catalisadores foram o óxido de zinco e de cério, ambos suportados em argila natural com uma conversão de 88% e 75%, respectivamente. Os autores concluíram que a argila como suporte para os óxidos é uma alternativa viável para as reações de transesterificação e que a natureza da argila é de extrema importância.

Neris *et al.* (2015) avaliaram o SnO₂ impregnado na argila como catalisador, para produção de biodiesel de óleo de soja, utilizando dois métodos de síntese: solvotermal assistido por micro-ondas e Pechini modificado. Eles observaram que o uso da argila pura como catalisador apresentou baixíssima atividade catalítica, apenas 8,8 % de redução de viscosidade. Os autores observaram um aumento significativo da área superficial para o sistema SnO₂/argila sintetizado pelo método de Pechini, eles acreditam que esse aumento favoreceu uma maior dispersão da fase ativa, proporcionando assim uma maior eficiência catalítica, com redução de viscosidade de 41%. Já o sistema SnO₂/argila sintetizado pelo método solvotermal assistido por micro-ondas apresentou uma redução de viscosidade de 20%. Os autores concluíram que, pelo método solvotermal assistido por micro-ondas o SnO₂ possa ter entrado na região interlamelar, dificultando a ação catalítica na reação em estudo.

Até o presente momento, o estudo da argila (bentonita) como suporte para o sistema $Ni_{1-x}Zn_xO$ ($x= 5 -10\%$) não foi relatado. Contudo, os trabalhos descritos na literatura mostram que a argila vem apresentando-se como forte candidato a suporte, fazendo com que a junção fase ativa/suporte seja melhorada, proporcionando propriedades estruturais relevantes para sistemas catalíticos.

Dentre os métodos de sínteses utilizados para preparar a fase ativa a ser impregnada na argila, o método dos precursores poliméricos vem despertando a atenção da comunidade científica por apresentar boas vantagens como ser economicamente viável e de metodologia simples.

3.4 MÉTODO DE OBTENÇÃO DOS ÓXIDOS

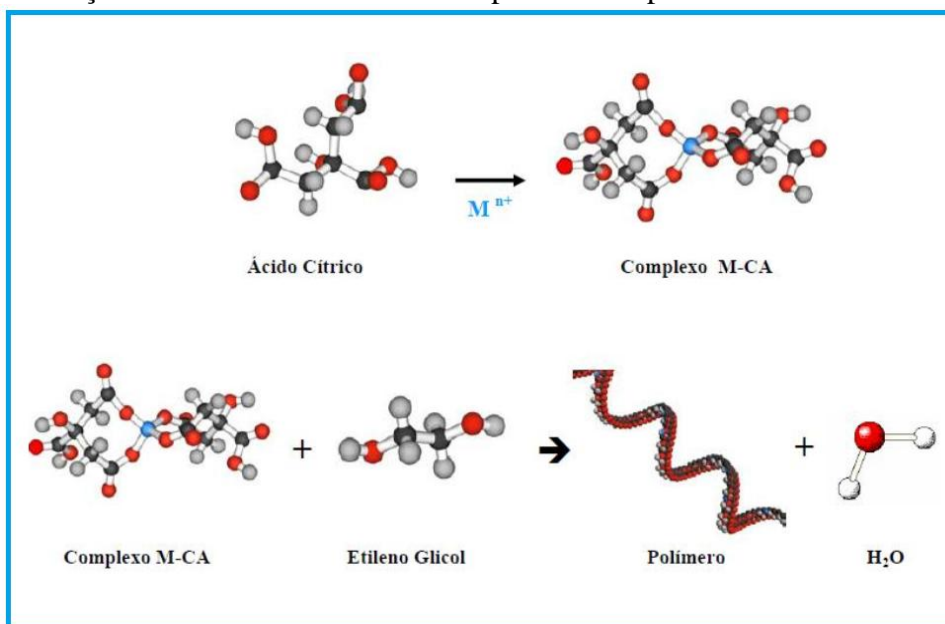
Um dos fatores chaves que poderá influenciar no sucesso de obtenção dos óxidos é a escolha do método de síntese, esse por sua vez poderá proporcionar uma melhora nas suas propriedades. Desta forma, o método dos precursores poliméricos tem se destacado dentre os métodos de via úmida, devido as inúmeras vantagens apresentadas, como: o alto controle estequiométrico, condições de preparo de composições complexas, elevado grau de pureza e homogeneidade a nível molecular, baixas temperaturas, baixo custo, flexibilidade, boa reprodutibilidade e obtenção de partículas finas de pós-cerâmicos (SANCHEZ, 2010; QUEIROZ *et al.*, 2015).

O método Pechini originou-se a partir do método sol-gel (BRAGA *et al.*, 2014), em 1967 por Maggio Pechini, que buscava preparar materiais dielétricos com elevado grau de pureza. O método desenvolvido foi proposto para preparar titanatos e niobatos, partindo de precursores à base de óxidos, hidróxidos, carbonatos bem como metais alcalinos terrosos e alcoóxido. Pechini em suas sínteses variava a proporção de ácido cítrico entre 2 a 8 moles para 1 mol do metal, posteriormente era utilizado um álcool polihidroxílico em excesso para favorecer a formação de uma resina límpida (PECHINI, 1967). Em contrapartida, a partir de alterações fixadas nas proporções dos materiais envolvidos na síntese como a razão molar de ácido cítrico: metal precursor, bem como a proporção ácido cítrico: etileno glicol o método de Pechini foi renomeado de precursores poliméricos.

A síntese pelo método dos precursores poliméricos consiste em obter uma resina polimérica por meio sequencial de duas reações químicas básicas: A primeira consiste na reação entre um cátion metálico com um ácido carboxílico em meio aquoso, cuja finalidade é

obter um complexo metálico estável. O ácido mais frequentemente utilizado nessa etapa é o ácido cítrico, por apresentar três grupos carboxílicos (-COOH) em sua estrutura para promover complexação do metal (BRAGA *et al.*, 2014). Posteriormente, o complexo quelado estável reagirá com um álcool polihidróxido, o etileno glicol, que possui dois grupos hidroxilas (-OH) para fixar o complexo metálico de forma que o metal se mantenha totalmente imobilizado na estrutura polimérica (LOPES *et al.*, 2014; BRAGA *et al.*, 2014). A resina polimérica é submetida a um tratamento térmico a 300°C para promover a quebra das cadeias poliméricas formadas. Subsequentemente o material semi-carbonizado é novamente submetido a um novo tratamento térmico, o qual é responsável pela obtenção do material com estrutura desejada (BRAGA *et al.*, 2014). A Figura 3.5 ilustra as reações envolvidas no método de precursores poliméricos.

Figura 3. 5 Reações envolvidas no método dos precursores poliméricos.



Fonte: SILVA, 2016.

4 METODOLOGIA

4.1 SÍNTESE DOS ÓXIDOS SUPORTADOS

Para a preparação dos óxidos impregnados em argila utilizou-se o método dos precursores poliméricos. Os reagentes utilizados nas respectivas sínteses estão descritos na Tabela 4.1.

Tabela 4. 1 Reagentes utilizados na obtenção dos óxidos suportados.

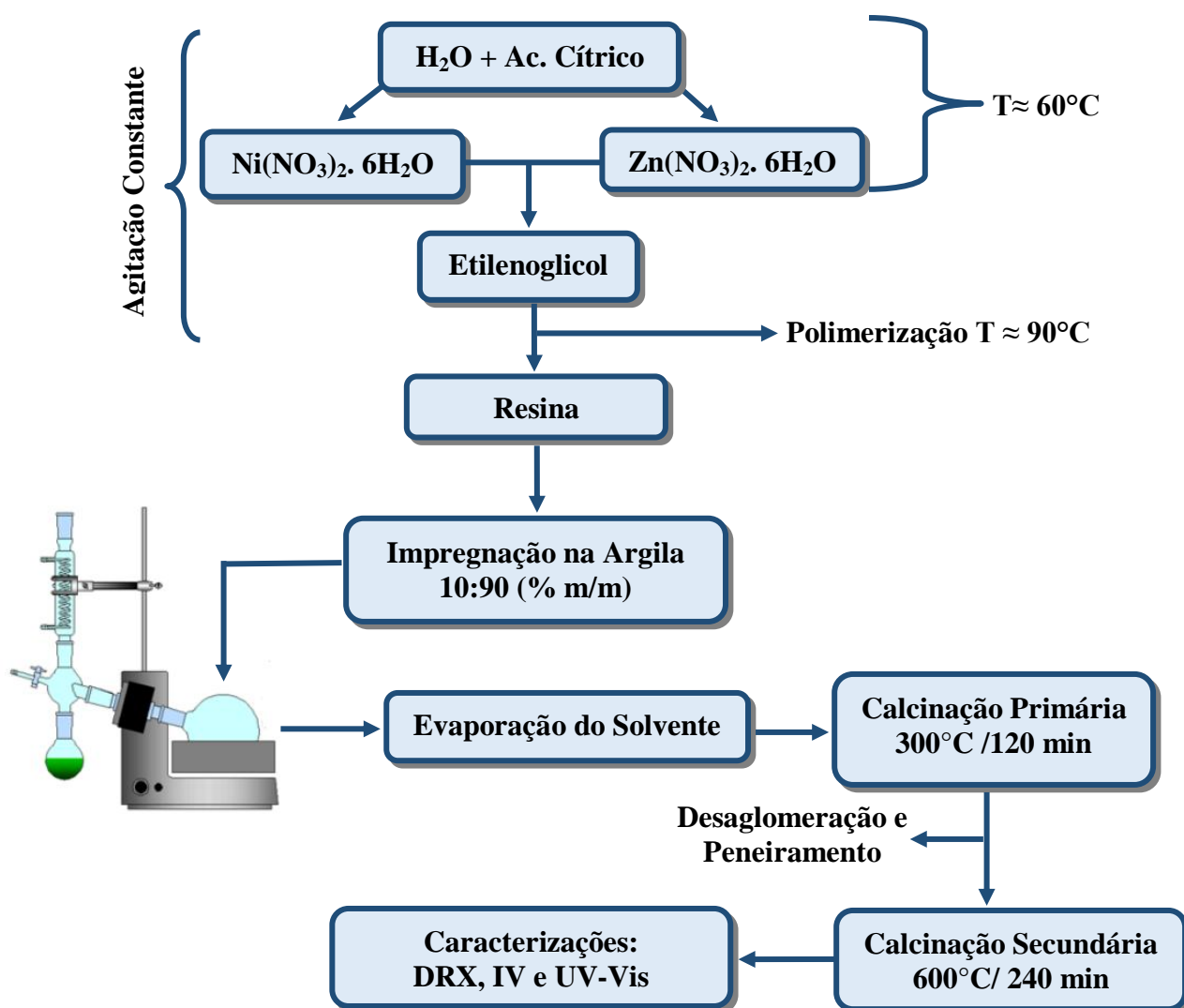
Materiais	Fórmula Química	Pureza (%)	Fornecedor
Água destilada	H ₂ O	-	-
Ácido Cítrico	C ₆ H ₈ O ₇	-	Synth
Etileno glicol	HOCH ₂ CH ₂ OH	P.A.	Synth
Nitrato de Níquel Hexahidratado	Ni(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	P.A.	Dinâmica
Nitrato de Zinco Hexahidratado	Zn(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	P.A.	Dinâmica
Bentonita	-	-	BENTONISA S.A

Fonte: Elaboração Própria.

As sínteses dos óxidos simples NiO e ZnO impregnados em argila consistiu, inicialmente, na quelação do metal, utilizando uma relação estequiométrica de 3:1 de ácido cítrico e metal precursor em água destilada a uma temperatura de 60°C sob agitação constante. Na sequência, foi adicionado o etilenoglicol na proporção 60:40 em massa (ácido cítrico: etileno glicol) juntamente de uma elevação na temperatura para 90°C, com intuito de ocorrer à polimerização, formando assim a resina polimérica viscosa. A síntese dos óxidos mistos impregnados (Ni_{0,95}Zn_{0,05})O, (Ni_{0,90}Zn_{0,1})O, deu-se inicialmente pela preparação do citrato de níquel como o citrato de zinco, utilizando as mesmas proporções (ácido cítrico : níquel e/ou zinco) conforme descrito na síntese dos óxidos NiO e ZnO. Na sequência, ambos os citratos foram misturados e submetidos ao mesmo procedimento. Uma vez formada a resina polimérica (fase ativa), em cada sistema (NiO, (Ni_{0,95}Zn_{0,05})O, (Ni_{0,90}Zn_{0,10})O e ZnO) foi adicionado a bentonita, que serviu como suporte catalítico. A proporção entre fase ativa e suporte foi na ordem de (10/90) % em massa. Em seguida, individualmente, cada sistema (fase ativa/suporte) foi submetido à evaporação em um evaporador rotativo por aproximadamente 1h, à 100°C, com intuito de reduzir o solvente e dispersar uniformemente a

fase ativa. Posteriormente o conjunto (fase ativa/suporte) foi colocado em uma mufla à temperatura de 300°C por 120 minutos, em seguida o mesmo foi desaglomerado, macerado e peneirado em uma peneira de 100 mesh. Na sequência do tratamento, o material semicarbonizado foi submetido a um tratamento térmico, com a finalidade de obter a cristalização da fase ativa (óxido) sobre o suporte (bentonita). A temperatura utilizada no tratamento térmico foi 600 °C por 4 horas, visto que é uma temperatura ideal para cristalização dos óxidos, em seguida o material foi peneirado em uma peneira de 250 mesh. Os materiais foram caracterizados por Difração de Raios X (DRX), Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho (IV) e Espectroscopia de Absorção na Região do UV – Visível (UV-vis), conforme mostra no fluxograma representado na Figura 4.1.

Figura 4. 1 Procedimento experimental para obtenção dos catalisadores suportados.



Fonte: Elaboração Própria.

4.2 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÕES

A caracterização de todos os óxidos sintetizados pelo método dos precursores poliméricos foi realizada em parceria com o Núcleo de Pesquisa e Extensão Laboratório de Combustíveis e Materiais (NPE-LACOM) do Departamento de Química – CCEN da Universidade Federal da Paraíba – UFPB.

4.2.1 Difração de Raios-X (DRX)

A técnica de difração de raios-X tem como objetivo identificar as fases cristalinas, como também à organização do material a longo alcance. As medidas estruturais foram analisadas em um Difratorômetro de marca Shimadzu, de modelo DRX-6000, com potência de 2 KVA, tensão de 30 KV, corrente de 30 mA e com radiação K_{α} de cobre, por meio do método do pó. As fendas utilizadas foram: divergência 1° , dispersão 1° e a fenda de recepção de 0,3 mm, com varreduras na faixa de $2\theta = 3-75^{\circ}$, com um passo de 0,02 e um tempo de contagem de 4s por passo. Os difratogramas de raios-X obtidos foram analisados e comparados com fichas cristalográficas ICDD, para comprovações das fases cristalinas.

4.2.2 Espectroscopia de absorção na região do Infravermelho (IV)

A espectroscopia na região do infravermelho (IV) visa avaliar os modos vibracionais referentes às ligações presentes na estrutura dos materiais. A respectiva técnica, fundamenta-se na preparação de uma pastilha, misturando o material de interesse com o brometo de potássio (KBr) na proporção de 1mg do material para 99 mg de KBr, em seguida o material é misturado em um almofariz de ágata e prensado em uma prensa hidráulica a 80 Kgf para a formação da pastilha. A respectiva pastilha foi analisada na faixa de comprimento de onda de 2000- 400 cm^{-1} em um espectrômetro de marca SHIMADZU, modelo IR Prestige-21.

4.2.3 Espectroscopia de Absorção na região do Ultravioleta-Visível (UV-Vis)

Com o objetivo de avaliar as transições eletrônicas dos elementos, as medidas espectrométricas foram realizadas em um espectrofotômetro de marca SHIMADZU, modelo UV-2550 na faixa de comprimento de 190 a 900 nm.

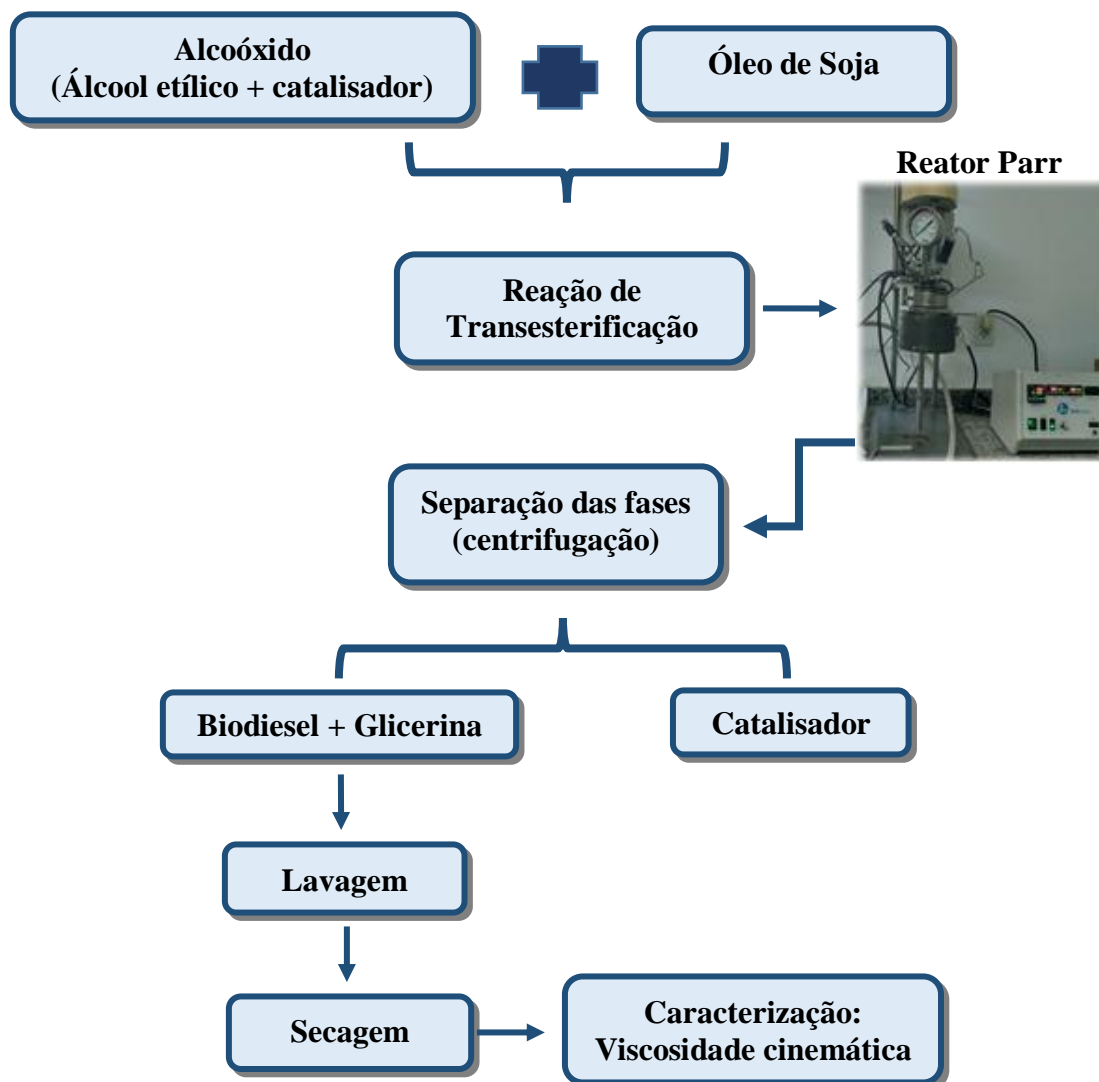
4.3 SÍNTESE DO BIODIESEL

Para a produção do biodiesel foi utilizado nos experimentos o óleo de soja comercial da marca Soya adquirido em um estabelecimento da cidade de Campina Grande. O álcool utilizado foi o álcool etílico absoluto 99,8% P.A. da marca VETEC. A conversão de óleo em biodiesel procedeu-se por meio da reação de transesterificação por rota etílica utilizando o Reator Par.

Os testes catalíticos foram realizados via mecanismo da catalise heterogênea básica. Os parâmetros adotados no presente estudo foram determinados a partir de estudos anteriores desenvolvidos pelo nosso grupo de pesquisa. Para nosso estudo, foram utilizadas as condições: razão molar (álcool: óleo) de 12:1, 3% de catalisador, temperatura de 200°C e tempo reacional de 4 horas.

O procedimento da síntese ocorreu, inicialmente, com a secagem do óxido (catalisador) na estufa de circulação de ar à 100°C por 1 hora. Em seguida, o catalisador foi adicionado ao álcool etílico e armazenado em geladeira, em média por 12 horas. Passado o tempo de ativação, a solução do alcoóxido foi adicionada ao óleo de soja e transferida para o reator PARR, a reação foi contabilizada quando a temperatura interna do reator atingiu $200 \pm 3^\circ\text{C}$, a qual permaneceu por aproximadamente 240 minutos com uma rotação de 600 rpm. Por fim, a mistura reacional foi centrifugada, cuja finalidade foi separar as fases: biodiesel + glicerina, álcool residual e catalisador. Em seguida, a mistura (biodiesel+glicerina) foi transferida para um funil de separação, lavado com água morna, aproximadamente 60°C, por três vezes consecutivas para remoção da glicerina e conseqüentemente outros resíduos presentes na mistura. Removido a glicerina formada, o produto foi filtrado e seco a vácuo sob banho maria, metodologia adaptada de Kulkarni e Dalai (2006). A esquematização da síntese do biodiesel é apresentada no fluxograma da Figura 4.2.

Figura 4. 2 Procedimento experimental para obtenção do biodiesel.



Fonte: Elaboração Própria.

4.4 CARACTERIZAÇÃO DO BIODIESEL

A análise de viscosidade cinemática dos produtos obtidos da reação de transesterificação também fora realizada no Núcleo de Pesquisa e Extensão Laboratório de Combustíveis e Materiais (NPE-LACOM) do Departamento de Química – CCEN da Universidade Federal da Paraíba – UFPB.

4.4.1 Viscosidade cinemática

A análise de viscosidade tem como objetivo avaliar a capacidade de um fluido escoar, no entanto essa análise é considerada de extrema importância para avaliar a qualidade do biodiesel produzido, uma vez que a geração de produtos com elevada viscosidade acarretará em sérios problemas relacionados as propriedades de lubrificidade. No presente trabalho, utilizamos a viscosidade cinemática para avaliar o comportamento de escoamento dos produtos das reações de transesterificações catalisadas com os óxidos previamente produzidos. Desse modo, a análise foi realizada em um viscosímetro JULABO, modelo V18. O cálculo da viscosidade cinemática foi realizado por meio da equação 1. A partir da viscosidade também foi calculado o índice de redução em percentagens.

$$v = C \times t \quad (1)$$

Onde:

v = viscosidade cinemática;

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

t = tempo de escoamento (s)

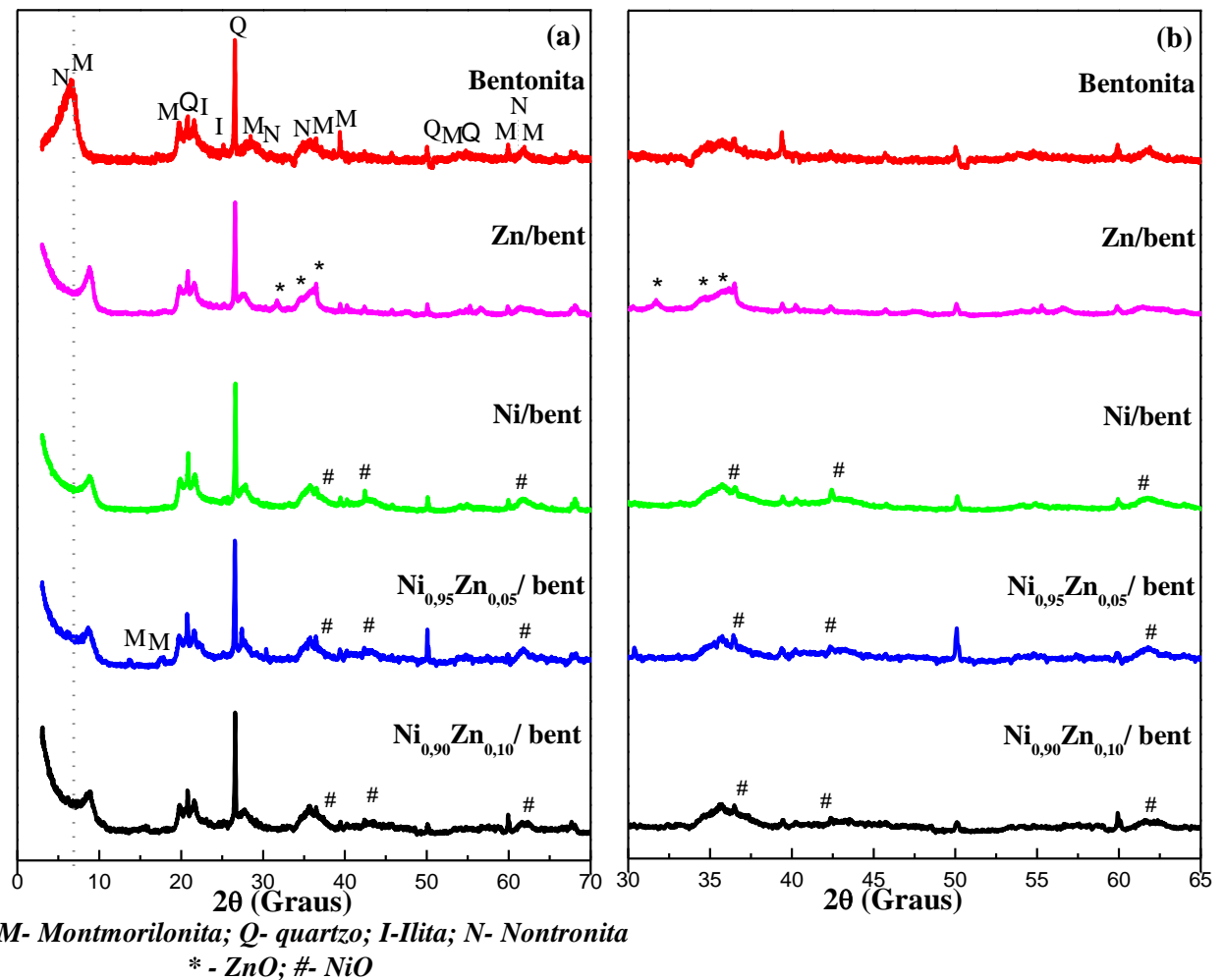
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES IMPREGNADOS

5.1.1 Difração de Raios-X

Os perfis da difração de Raios-X da bentonita e dos sistemas NiO/bentonita (Ni/bent), ZnO/bentonita (Zn/bent), Ni_{0,95}Zn_{0,05}O/bentonita (Ni_{0,95}Zn_{0,05}/bent) e Ni_{0,90}Zn_{0,10}O/bentonita (Ni_{0,90}Zn_{0,10}/bent), são apresentados no Gráfico 5.1. Cujo objetivo é avaliarmos a estrutura e a impregnação dos óxidos na estrutura da bentonita.

Gráfico 5. 1 Difrátogramas de Raios-X: (a) bentonita e dos sistemas Zn/bent, Ni/bent, Ni_{0,95}Zn_{0,05}/bent e Ni_{0,90}Zn_{0,10}/bent (b) Ampliação na região dos picos referentes aos óxidos ZnO e NiO.



Fonte: Elaboração própria.

O padrão de raios-X da bentonita apresentou picos característicos da estrutura de argilominerais do grupo da esmectita. Porém, a presença dos picos da montmorilonita e da

nontronita foi observada com intensidade significativa, a montmorilonita é o principal argilomineral que compõem o grupo da esmectita, e a nontronita é a montmorilonita com rico teor de ferro (ARANHA *et al.*, 2007). O principal pico, em $6,53^\circ$ e $5,98^\circ$, são referentes aos planos (0 0 1) e (0 0 1) e correspondem a montmorilonita e a nontronita, respectivamente. Outros picos da montmorilonita foram observados em aproximadamente $19,81^\circ$, $27,36^\circ$, $36,02^\circ$, $39,38^\circ$, $54,11^\circ$, $59,97^\circ$, $61,89^\circ$ referentes aos planos (003), (1 1 3), (2 0 2), (2 2 0), (3 1 2), (-3 0 4) e (0 0 9), respectivamente, de acordo com a ficha ICDD 00-060-0318 e a nontronita em aproximadamente em $2\theta = 29,27^\circ$, $35,01^\circ$, $61,40^\circ$ referentes aos planos cristalográficos (1 1 1), (1 1 8), conforme a ficha ICDD 00-029-1497. Também foram observados picos referentes ao mineral não argiloso, quartzo, de acordo com a ficha ICDD 00-046-1045. E em menores intensidades os picos referentes ao argilomineral não esmectítico, à illita (ICDD 00-029-1496).

Para os sistemas Ni/bent, Zn/bent, $\text{Ni}_{0,95}\text{Zn}_{0,05}$ /bent e $\text{Ni}_{0,90}\text{Zn}_{0,10}$ /bent (Gráfico 5.1 (a)) foi observado que os padrões do DRX foram semelhantes ao da bentonita. Porém, foi observada uma diminuição na intensidade do pico principal referentes à montmorilonita e nontronita. Mesmo com uma pequena quantidade de óxidos suportados na superfície da bentonita e também com a sobreposição de picos foi possível identificar picos de baixíssima intensidade referente aos óxidos simples, conforme mostrou o Gráfico 5.1 (b). Nos sistemas Ni/bent, $\text{Ni}_{0,90}\text{Zn}_{0,10}$ /bent e $\text{Ni}_{0,95}\text{Zn}_{0,05}$ /bent foram observados picos em aproximadamente $2\theta = 36,50^\circ$; $42,52^\circ$ e $61,80^\circ$ aos referentes planos ($h k l$), (1 1 1), (2 0 0), (2 2 0) que de acordo com a ficha cristalográfica ICDD (00-047-1049) é referente a estrutura cristalina cúbica de face centrada (fcc) do NiO. Já no sistema Zn/bent foi observado picos em $2\theta = 31,76^\circ$; $34,42^\circ$ e $36,25^\circ$ correspondentes aos planos ($h k l$), (1 0 0), (0 0 2), (1 0 1) referentes a estrutura hexagonal wurtzita do ZnO, conforme a ficha cristalografia ICDD (00-036-1451). Acredita-se que o pico em $36,25^\circ$, mesmo sendo na mesma região do pico da bentonita, seja referente a ambas as estruturas, bentonita e óxido, pois se observa uma melhor definição desse pico com a impregnação do óxido na bentonita. Apenas para o sistema $\text{Ni}_{0,95}\text{Zn}_{0,05}$ /bent foram observados picos em aproximadamente $13,70^\circ$ e $17,47^\circ$, os quais correspondem a montmorilonita, conforme a ficha cristalográfica ICDD (00-060-0318).

Com intuito de avaliarmos a impregnação dos óxidos na superfície da bentonita, ao observamos a região referente ao pico 2θ em $6,53^\circ$ do plano (001) da bentonita na gráfico 5.1 (a), o mesmo sofreu um deslocamento para ângulos maiores, quando o óxido foi impregnado, e conseqüentemente uma diminuição no espaçamento basal $d(\text{Å})$. Acredita-se que esse comportamento possa estar relacionado com: a presença dos óxidos na região interlamelar,

processo de desidroxilação o qual as hidroxilas ligadas ao Al tenham reduzidos, preparação das amostras, segregação dos óxidos paralelamente as lamelas, como também eliminação de moléculas de água na região interlamelar (NERIS *et al.*, 2015; FARIAS, 2016). Logo, uma melhor avaliação poderá ser feita, com o intuito de verificar se houve a intercalação dos óxidos nas lamelas da bentonita. A tabela 5.1 apresenta os valores do deslocamento para cada sistema em análise.

Tabela 5. 1 Dados dos valores 2θ e espaçamento basal da bentonita e dos sistemas Zn/bent, Ni/bent, $\text{Ni}_{0,95}\text{Zn}_{0,05}$ /bent e $\text{Ni}_{0,90}\text{Zn}_{0,10}$ /bent

Amostras	Ângulo 2θ ($^{\circ}$)	Espaçamento basal (Å)
Bentonita	6,53	13,52
Zn/bent	8,79	10,05
Ni/bent	8,90	9,92
$\text{Ni}_{0,95}\text{Zn}_{0,05}$ /bent	8,71	10,14
$\text{Ni}_{0,90}\text{Zn}_{0,10}$ /bent	8,87	9,96

Fonte: Elaboração própria.

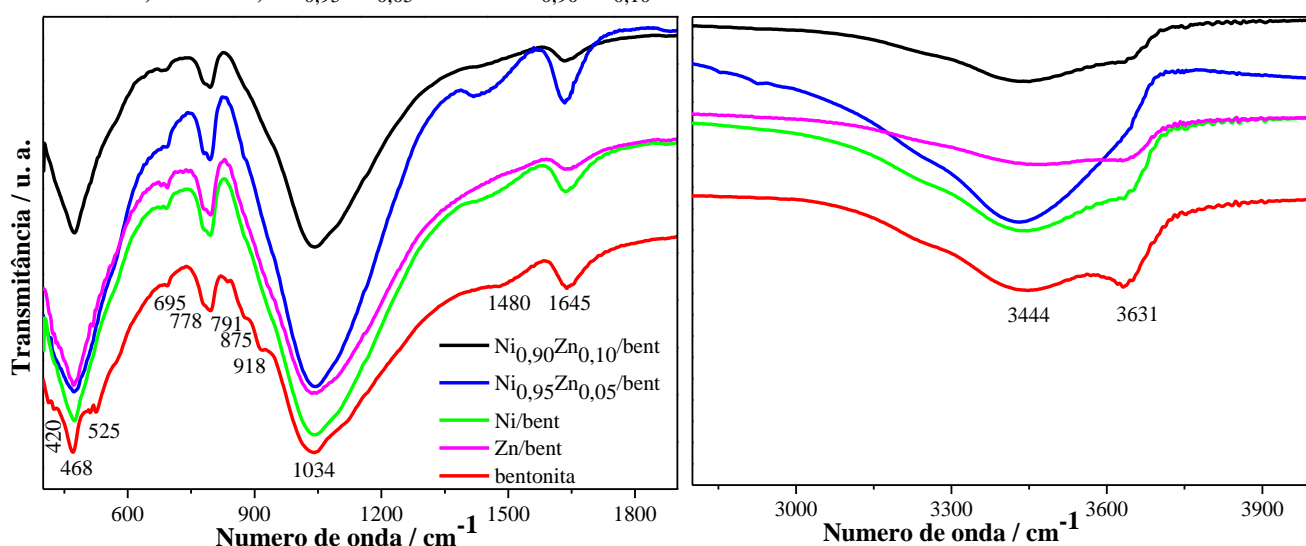
5.1.2 Espectroscopia de absorção na região do Infravermelho (IV)

A espectroscopia é uma técnica que fornece informações qualitativas de certos grupos funcionais e tipos de ligações, o que pode auxiliar no entendimento da estrutura do material. Os espectros de infravermelho da bentonita e dos óxidos impregnados, Ni/bent, Zn/bent, $\text{Ni}_{0,95}\text{Zn}_{0,05}$ /bent e $\text{Ni}_{0,90}\text{Zn}_{0,10}$ /bent, foram registrados e analisados na região entre 400-4000 cm^{-1} , conforme apresentados no Gráfico 5.2.

Nos espectros de infravermelho da bentonita são observadas as bandas principais, correspondentes às vibrações das unidades constituintes esperadas, como: os grupos hidroxilas, tetraedros SiO_4 e octaedros AlO_6 . As frequências mais prováveis nos espectros dos silicatos são verificadas em: vibrações de estiramentos de deformação angular do grupo OH ligados ao Al são situados na região 3500-3700 cm^{-1} e 800-950 cm^{-1} , respectivamente; vibração de estiramento e vibração angular da ligação Si-O-Si e Si-O-M (M= Fe, Mg ou Al) são situadas nas regiões 950-1200 cm^{-1} e 400-700 cm^{-1} , respectivamente (ARANHA *et al.*, 2007).

No espectro da bentonita (Gráfico 5.2) observou-se uma banda alargada na região entre 830–1381 cm^{-1} , com maior intensidade em 1034 cm^{-1} referente ao estiramento da ligação Si-O da folha tetraédrica, em aproximadamente 420 e 468 cm^{-1} também foi observada uma banda associada à vibração angular da ligação Si-O-Si (FARIAS, 2016; EISAZADEH; KASSIM; NUR, 2012; NERIS *et al.*, 2015). Também foram observadas as bandas em 525 e 695 cm^{-1} referentes à deformação angular Al-O-Si, e mostra a substituição de Al por Si nos sítios tetraedros. (ARANHA *et al.*, 2007; NERIS *et al.*, 2015).

Gráfico 5. 2 Espectros de absorção na região do infravermelho da bentonita e dos sistemas Zn/bent, Ni/bent, $\text{Ni}_{0,95}\text{Zn}_{0,05}$ /bent e $\text{Ni}_{0,90}\text{Zn}_{0,10}$ /bent.



Fonte: Elaboração própria.

Ainda foram observadas bandas em aproximadamente 3631 cm^{-1} e 918 cm^{-1} que estão relacionadas às vibrações de estiramento e angular das hidroxilas estruturais ligadas ao Al^{3+} (Al-Al-OH), respectivamente. A banda em 3631 cm^{-1} é característica do mineral esmectita cuja quantidade de Al^{3+} no sítio octaédrico é elevada (FARIAS, 2016; IKHTIYAROVA *et al.*, 2012). Nessa região, também foi observada a banda em 875 cm^{-1} relacionada à vibração angular das hidroxilas estruturais ligadas ao Fe^{3+} (Al-Fe-OH), a banda referente ao estiramento dessa ligação é observada em 3556-3581 cm^{-1} , acredita-se que essa banda esteja sobreposta com a banda referente ao estiramento da ligação Al-Al-OH, o qual ocorre próximo a essa região (CARRERA; VARAJÃO; GONÇALVES, 2008). De acordo com a literatura, a montmorilonita, o constituinte de maior proporção da bentonita, apresenta bandas característica em torno de 916 cm^{-1} referente à vibração angular do grupo OH ligado ao Al^{3+} (Al-Al-OH) (GUIMARÃES *et al.*, 2009). Por outro lado, segundo Eisazadeh, Kassim e Nur (2012) duas bandas são observadas, uma em 913 cm^{-1} referente ao grupo OH (Al-Al-OH) e a

outra em 885 cm^{-1} referente à substituição parcial do Al^{3+} octaedral pelo Fe^{3+} (Al-Fe-OH) em argilas do tipo bentonita. Logo, esse resultado corrobora com o DRX, em que foi observada a presença da nontronita, a montmorilonita com elevada teor de ferro. De acordo com Carrera, Varajão e Gonçalves. (2008) as bentonitas da Paraíba apresentam maiores teores de ferro comparadas as bentonitas de outras regiões.

Também foi observado bandas em 778 e 791 cm^{-1} referentes ao quartzo (SiO_2) (EISAZADEH; KASSIM; NUR, 2012). Em todos os sistemas analisados, observou-se a banda referente ao estiramento grupo OH da água de hidratação, em aproximadamente 3444 cm^{-1} , e a banda em 1645 cm^{-1} referente à vibração angular da ligação do grupo H-O-H (EISAZADEH; KASSIM; NUR, 2012). Ainda foi observada uma banda em 1480 cm^{-1} referente à vibração Na-O, característica da bentonita sódica, uma vez que, difere da bentonita cálcica que não apresenta essa banda (FERREIRA, 2011).

Os espectros dos sistemas suportados apresentaram comportamento semelhante ao espectro da bentonita, assim como de acordo com dados da literatura (GUIMARÃES *et al.*, 2009; IKHTIYAROVA *et al.*, 2012; EISAZADEH; KASSIM; NUR, 2012; HILDEBRANDO *et al.*, 2014). Esse resultado mostrou que não ocorreram mudanças significativas nas bandas referentes às ligações metal-oxigênio, metal-hidroxila nas amostras suportadas, isso indica que o processo de impregnação não modificou a organização a curto alcance da bentonita. Porém, foi observado que a banda em 3631 cm^{-1} diminui de intensidade com a impregnação dos óxidos e com tratamento térmico a 600°C , acredita-se que seja devido ao processo de desidroxilação, ou seja, a redução das hidroxilas estruturais ligadas ao Al^{3+} (LIU *et al.*, 2011; NERIS *et al.*, 2015).

De acordo com Elilarassi e Chandrasekaran (2010), normalmente, as bandas de absorção de materiais inorgânicos são observadas em frequências menores que 1000 cm^{-1} (ELILARASSI; CHANDRASEKARAN, 2010). Deste modo, nos espectros dos óxidos suportados na bentonita não foi possível observar bandas referentes aos óxidos (ZnO ou NiO), acredita-se que seja pelo fato da bentonita apresentar bandas alargadas na mesma região que os óxidos, ocasionando assim a sobreposição de bandas e inviabilizando sua visualização. No entanto, nessa região foi possível observar que a banda centrada em 468 cm^{-1} sofreu um pequeno deslocamento para número de onda maior, 473 cm^{-1} , assim como o desaparecimento da banda em 525 cm^{-1} , acredita-se que esse comportamento seja um indicativo que houve a impregnação dos óxidos na bentonita.

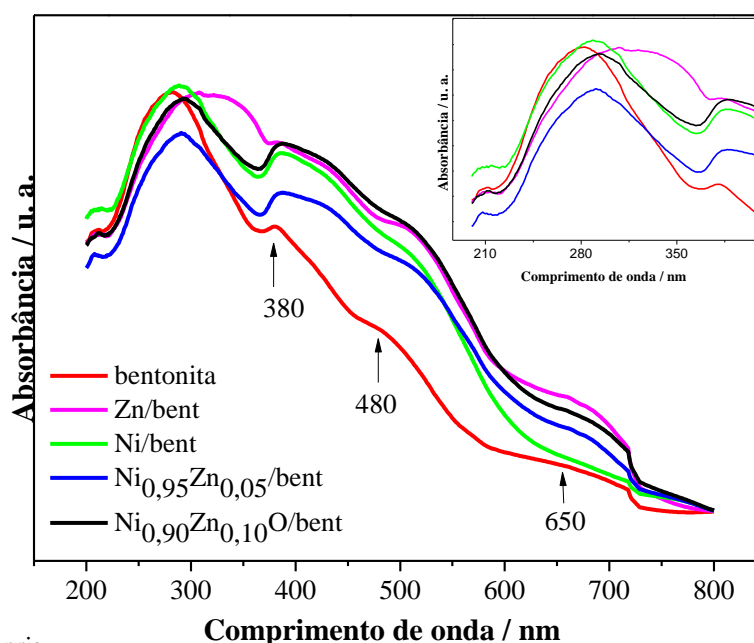
Desta maneira, esse resultado corrobora com o resultado de DRX, confirmando a presença do pico referente à argila do grupo esmectitas, bem como picos característicos do mineral quartzo e pequenos picos de NiO ou ZnO em meio aos picos da argila.

5.1.3 Espectroscopia de absorção na região do Ultravioleta visível (UV-Vis)

Minerais argilosos podem conter traços de vários metais de transição, mas nos sistemas estudados, as transições que conduzem à absorção de luz na região do ultravioleta e visível são devidas, basicamente, a presença de ferro (III).

O gráfico 5.3 apresenta os espectros de refletância difusa da bentonita e dos óxidos suportados, Zn/bent, Ni/bent, Ni_{0,95}Zn_{0,05}/bent e Ni_{0,90}Zn_{0,10}O/bent. Foi possível identificar no espectro da bentonita a presença de bandas na região entre 230-330 nm, acredita-se que seja referente à transição de transferência de carga ligante metal (O-Fe (III) em coordenação octaédrica) do argilomineral, montmorilonita e nontronita. Pois, de acordo com Karickhoff e Bailey, 1973, os argilominerais, montmorilonita e nontronita, apresentam bandas de absorção na região 230-260 e 200-262 nm, referentes à transição de transferência de carga do íon Fe (III), respectivamente. Foi observado ainda bandas em 380, 480 e 650 nm referentes às transição d-d do íon Fe (III), característico de argilas montmorilonita e nontronita (KARICKHOFF; BAILLEY, 1973).

Gráfico 5. 3 Espectros de absorção na região do UV-Vis da bentonita e dos sistemas Zn/bent, Ni/bent, Ni_{0,95}Zn_{0,05}/bent e Ni_{0,90}Zn_{0,10}/bent.



Fonte: Elaboração própria.

Para o sistema Zn/bent foi possível observar que o espectro foi semelhante ao da bentonita. Entretanto, foi observado que a banda entre 230-330 nm tornou-se mais alargada (230-380 nm) como mostra nos insert do gráfico 5.3. Acredita-se que esse comportamento seja uma sobreposição de bandas uma vez que o semicondutor ZnO absorve nessa região de 300-380 nm (XU *et al.*, 2014; SANTOS, 2017).

Já os sistemas Ni/bent, Ni_{0,95}Zn_{0,05}/bent e Ni_{0,90}Zn_{0,10}/bent, apresentaram na região 200-350 nm (região de transferência de carga) espectros com perfis semelhantes ao da bentonita. Logo, como o íon Ni²⁺ apresenta uma configuração eletrônica d⁸, possibilitando a ocorrência de transições d-d, foi possível observar uma sutil modificação no perfil dos espectros na região de transições eletrônicas. Logo, observou-se que as bandas em 380, 480 e 650 nm tornam-se mais intensas e um pouco deslocadas acredita-se que seja referente às transições d-d do íon Ni²⁺ em ambiente octaédrico. Acredita-se que essa sutil modificação seja proveniente da baixa proporção da fase ativa, como também da sobreposição de bandas referente a transição d-d do íon Fe (III) da nontronita, que mascararam a visualização. Dessa forma, acredita-se que esse comportamento pode ser um indicativo que houve a impregnação dos óxidos na superfície da bentonita. De acordo Vasileva *et al.* (2012) o íon Ni²⁺ pode apresentar transições d-d nas regiões próximas de 416, 770 nm, as quais são referentes ao Ni²⁺ em coordenação octaédrica. Como também em 445 nm que consiste de uma superposição de bandas, relacionadas ao Ni³⁺ em coordenação octaédrica.

5.2 TESTES CATALÍTICOS

5.2.1 Avaliação da transesterificação através da viscosidade cinemática

Com intuito de investigarmos o comportamento reacional dos produtos obtidos da reação de transesterificação do óleo de soja foi realizada a análise de viscosidade cinemática. Os resultados obtidos são mostrados na Tabela 5.2.

Tabela 5. 2 Viscosidade cinemática e índices de redução dos biodieseis obtidos a partir do óleo de soja.

Catalisador	Razão molar (Óleo: álcool)	Viscosidade cinemática a 40 °C (mm ² /s)	Índice de Redução (%)
Bentonita	1:12	30,17	7,76
Ni/bent	1:12	30,73	6,05
Zn/bent	1:12	17,63	46,11
Ni_{0,95}Zn_{0,05}/bent	1:12	23,20	29,10
Ni_{0,90}Zn_{0,10}/bent	1:12	29,28	10,49

* Óleo de Soja viscosidade cinemática de 32,71 mm²/s

Fonte: Elaboração própria.

Ao avaliarmos os catalisadores sintetizados pelo método dos precursores poliméricos, quanto à eficiência na redução da viscosidade, o Ni/bent como catalisador apresentou uma pequena redução na viscosidade, resultado esse não satisfatório. Uma vez que, essa redução é praticamente a mesma redução quando se foi utilizado a bentonita como catalisador. Mostrando assim que o Ni/bent não apresenta uma boa atividade catalítica para essa aplicação. E conforme relatado por Teo, Rashid e Taufiq-Yap (2014), o NiO mássico não possui atividade catalítica em reações de conversão de triacilglicerídeo em ésteres etílicos de ácido graxos. Acredita-se que a não efetividade do sistema Ni/bent seja pelo fato do próprio NiO não apresentar sítios catalíticos disponíveis e com isso o uso do suporte não favoreceu sua exposição.

Já ao analisarmos o produto da reação, utilizando o Zn/bent como catalisador, observou-se uma maior redução da viscosidade (46,11%). De acordo com a literatura, esse resultado é um indicativo que a conversão dos triacilglicerídeos em ésteres etílicos não foi completa, ou seja, ainda existe a presença residual dos triacilglicerídeo, diacilglicerídeos e monoacilglicerídeos (FARIAS, 2016; PEREIRA, 2016). Seguido do sistema Ni_{0,95}Zn_{0,05}/bent que apresentou uma redução da viscosidade de 29,10 %, esse resultado também é bastante satisfatório, uma vez que, o NiO puro não apresentou atividade catalítica, e com apenas 5% de Zn²⁺ no sistema conseguiu uma atividade relevante, levando-se em consideração a pequena porcentagem de dopagem e a pequena proporção fase ativa/suporte. Esse comportamento pode estar relacionado com a geração de sítios ativos no NiO proporcionado pelo ZnO, como também uma maior exposição desses sítios devido a impregnação na bentonita. Logo, esses

resultados são bastante satisfatórios, pois o suporte (bentonita) potencializou o efeito dos óxidos, pois apenas 10% de ZnO ou $\text{Ni}_{0,95}\text{Zn}_{0,05}$ foi impregnado na bentonita.

De acordo com estudos realizados por Nascimento (2018) ao avaliar a atividade catalítica do ZnO mássico, sintetizado pelo método dos precursores polimérico, na reação de transesterificação do óleo de soja. O autor retratou que o ZnO puro promoveu uma redução na viscosidade cinemática de 63,47%. No entanto, o óxido impregnado na bentonita é mais viável economicamente, mesmo com uma redução menor (46,11%), pois apenas 10% do óxido foi impregnado em 90 % do suporte, mostrando uma boa eficiência, além do mais o suporte é um material em abundância em nossa região.

Já o catalisador $\text{Ni}_{0,90}\text{Zn}_{0,10}$ /bent promoveu uma redução na viscosidade de 10,49%, uma pequena melhora da atividade catalítica em relação ao Ni/bent, porém menor que do sistema $\text{Ni}_{0,95}\text{Zn}_{0,05}$ /bent. Acredita-se que a menor atividade, em relação ao sistema $\text{Ni}_{0,95}\text{Zn}_{0,05}$ /bent, seja devido a uma maior quantidade de óxido na região interlamelar e, conseqüentemente, menor na superfície, ou pelo fato da segregação dos óxidos na região paralela as lamelas, impossibilitando assim uma melhor atividade. No entanto faz-se necessário uma melhor avaliação para verificar o que de fato aconteceu estruturalmente nos sistemas $\text{Ni}_{0,95}\text{Zn}_{0,05}$ /bent e $\text{Ni}_{0,90}\text{Zn}_{0,10}$ /bent.

6 CONCLUSÃO

Os sistemas Zn/bent, Ni/bent, Ni_{0,95}Zn_{0,05}/bent e Ni_{0,90}Zn_{0,10}/bent foram obtidos com sucesso pelo método dos precursores poliméricos. A análise de difração de Raios-X comprovou a efetividade do método, mesmo com baixa proporção de fase ativa (10%) foi possível verificar os picos principais referentes ao suporte (bentonita), como também picos referentes aos óxidos (fase ativa) nos perfis de DRX. Acredita-se que o aumento da proporção melhore a detecção dos picos dos óxidos, assim como a melhora nas suas propriedades.

A análise de infravermelho para todos os sistemas suportados contribuiu para constatar a presença de bandas características de argilas do grupo esmectita, logo, não foi possível observar bandas referentes aos óxidos, apenas pequenos deslocamentos nas bandas em regiões de mesma localização dos argilominerais e dos óxidos, corroborando assim com o resultado apresentado no DRX.

O resultado de UV-visível permitiu identificar bandas correspondentes aos metais constituintes da bentonita (Fe³⁺). Os sistemas suportados (Ni/bent, Ni_{0,95}Zn_{0,05}/bent e Ni_{0,90}Zn_{0,10}/bent) apresentaram sutis modificações na região de transição d-d, devido as transições do íon Ni²⁺ ocorrem nas mesmas regiões do íon Fe³⁺.

Os sistemas Zn/bent e Ni_{0,95}Zn_{0,05}/bent promoveram os melhores resultados de redução da viscosidade cinemática. O Ni_{0,95}Zn_{0,05}/bent proporcionou um resultado bastante promissor, uma redução na viscosidade de 29,10 %, mesmo com uma pequena dopagem do Zn²⁺ e uma pequena quantidade de óxido impregnado na bentonita (10:90 em massa; óxido: bentonita). O uso do dopante e do suporte catalítico (bentonita) potencializaram o efeito catalítico do NiO na reação de transesterificação do óleo de soja. A bentonita como suporte catalítico é viável economicamente, pois é um material em abundância em nossa região. Desta forma, ambos os sistemas Zn/bent e Ni_{0,95}Zn_{0,05}/bent apresentam-se como alternativa promissora como catalisador no processo de conversão de triacilglicerídeo em ésteres etílicos de ácidos graxos.

REFERÊNCIAS

ABDULLAH, S. H. Y. S.; HANAPI, N. H. M.; AZID, A.; UMAR, R.; JUAHIR, H.; KHATOON, H.; ENDUT, A. A review of biomass-derived heterogeneous catalyst for a sustainable biodiesel production. **Renewable and Energy Reviews**, v. 70, p. 1040-1043, 2017.

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCMBUSTÍVEIS – ANP. **Resolução ANP n.45, de 25/08/2014**. Diário Oficial –DO, 26 de agosto de 2014.

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCMBUSTÍVEIS - ANP. **Boletim mensal do biodiesel: Superintendência de Refino, Processamento de Gás Natural e Produção de Biocombustíveis**. Brasília, DF, 2017.

ANANDAN, K. and RAJENDRAN, V. Morphological and size effects of NiO nanoparticles via solvothermal process and their optical properties. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v. 14, p. 43, 2011.

ALEXANDRE, M.; DUBOIS, P. Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials. **Materials Science and Engineering**, v.28, p.1-63, 2000.

ARANHA, I. B.; OLIVEIRA, C. H. de; NEUMANN, R.; NETO, A. A.; MUNAYCO, P.; SCORZELLI, R. B.; SAN GIL, R. A. S. Caracterização mineralógica de uma Bentonita da Mina Bravo, Boa Vista, Paraíba. **Arquivos do Museu Nacional**. Rio de Janeiro, v.65, n. 2, p.228-234, 2007.

ATADASHI, I. M.; AROUA, M. K.; ABDUL AZIZ, A. High quality biodiesel and its diesel engine application: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 14, p. 1999-2008, 2010.

BAILÓN-GARCÍA, E.; MALDONADO-HÓDAR, F. J.; PERÉZ- CADENAS, A.F. CARRASCO-MARÍN, F. Catalysts supported on carbon materials for the selective hydrogenation of citral. **Catalysts**, v. 3, p. 861, 2013.

BASKAR, G and SOUMIYA, S. Production of biodiesel from castor oil using iron (II) doped zinc oxide nanocatalyst. **Renewable Energy**, v. p. 1-7, 2016.

BERGAYA, L.; LAGALY, G. General Introduction: clays, clay minerals and clay Science. In: **Handbook of Clay Science**, v. 1, Elsevier, cap. 1, p. 1-18, 2006.

BRAGA, A. N. S.; DUARTE-NETO, J. F.; MENEZES, R. R.; LIRA, H. L.; NEVES, G.A. Síntese de mulita pelo processo sol-gel: uma revisão da literatura. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 9, n.2, p.60-73, 2014.

BRASIL. **Lei 13.263, 23 de março do 2016**. Dispõe sobre os percentuais de adição de biodiesel ao óleo diesel comercializado no território nacional. Disponível em: http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2015-2018/2016/lei/L13263.htm>. Acesso em: 24 agosto de 2018.

BREZA, J.; PASTORKOVÁ, K.; KEDLECÍKOVÁ, M.; JESENÁK, K.; CAPLOVICOVÁ, M.; KOLMACKA, M.; LAZIST'AN, F. Synthesis of nanocomposites based on nanotubes and silicates. **Applied Surface Science**, v. 258, n. 7y, p. 2540-2543, 2012.

BRIGATTI, M. F.; GALAN, E.; THENGE, B. K. G. Structures and Mineralogy of Clay Minerals. In: **Handbook of Clay Science**. v. 1. Elsevier, cap. 2, p.19, 2006.

BORGES, M. L; DÍAZ, L. Recent developments on heterogeneous catalysts for biodiesel production by oil esterification and transesterification reactions: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 16, p. 2829-2849, 2012.

CABRAL, A. J. F. **Manganita de Níquel (NiMn₂O₄) e o Compósito NiO/NiMn₂O₄: Síntese, Caracterização Estrutural e Propriedades Magnéticas**. Tese de Doutorado – Programa de Pós-Graduação em Física. Universidade Federal do Pará, Belém-Pará, 2015.

CARRERA, M. M.; VARAJÃO, A. F. D. C.; GONÇALVES, M. A. Caracterização Mineralógica das Argilas da Península de Santa Elena, Equador. **Revista Escola de Minas**, v. 61, p.97-105, 2008.

CHENG, H. L.; LU, Y. M.; WU, J.Y.; HWANG, W. S. Effects substrate temperature and oxygen pressure on crystallographic orientations of sputtered nickel oxide films. **Materials Transactions**, v. 46, n. 11, p. 2530-2535, 2005.

COSTA, P. P.K.G. Catalisadores químicas utilizados na síntese e biodiesel. Brasília, DF: Embrapa Agroenergia, p. 26, **Documento 07**, 2011.

COELHO, A. C. V.; SANTOS, P. S.; SANTOS, H. S. Argilas Especiais: O que são, caracterização e propriedades. **Química Nova**, v. 30, n. 1, p. 146-152, 2007.

DETONI, C.; BERTALLA, F., SOUZA, M. M. V.; PERGHER, S. B.C.; ARANDA, D. A. G. Palladium supported on clays to catalytic deoxygenation of soybean fatty acids. **Applied Clay Science**, v. 95, p. 388-395, 2014.

EISAZADEH, A.; KASSIM, K. A.; NUR, H. Solid-state NMR and FTIR studies of lime stabilized montmorillonitic and lateritic clays. **Applied. Clay Science**, v. 67, p. 5-10, 2012.

ELILARASSI, R.; CHANDRASEKARAN, G. Structural, optical and magnetic properties of nanoparticles of ZnO: Ni—DMS prepared by sol–gel method. **Materials Chemistry and Physic**, v. 123, p. 451-453, 2010

FARIAS, A. F. F.; MOURA, K. F.; SOUZA, J. K.D.; LIMA, R. O.; NASCOMENTO, J. D.S.S.; CUTRIM, A. A.; LONGO, E.; ARAUJO, A. S.; CARVALHO-FILHO, J.R. SOUZA, A.G.; SANTOS, I. M.G. Biodiesel obtained by ethylic transesterification using CuO, ZnO and CeO supported on bentonite. **Fuel**, v.160, p.357-365, 2015.

FARIAS, A. F. F. **Bentonitas modificadas com óxidos metálicos de Zn, Ce e Cu aplicadas para produção de biodiesel**. Tese de Doutorado- Programa de Pós-Graduação em Química. Universidade Federal da Paraíba-UEPB. João Pessoa, 2016.

FERREIRA, J.do N. **Caracterização de Bentonitas modificadas quimicamente com Cloropropil e aplicação em processo de remoção de Pb²⁺ em meio aquoso**. Trabalho de Conclusão de Curso (Parcial) - Programa de Pós-Graduação em Geociências. Instituto de Ciências Exatas da Terra (ICET) da Universidade Federal do Mato Grosso. Cuiabá-MT, 2011.

GORJI, A. CHANEI, R. A review on catalytic biodiesel production. **Journal of Biodiversity and Environmental Science**, v. 5, n. 4, p. 48-59, 2014.

GUGGENHEIM, S.; MARTIN, R. T. Definition of clay and clay mineral: joint report of the AIPEA nomenclature and CMS nomenclature committees. **Clay and Clay Minerals**, v.43, n. 2, p. 255-256, 1995.

GUIMARÃES, A. de M. F.; CIMINELLI, V. S. T. VASCONCELOS. W. L. Smectite organofunctionalized with thiol groups for adsorption of heavy metal ions. **Applied Clay Science**, v. 42, p. 410-414, 2009.

HILDEBRANDO, E. A.; S-VALENZUELA, M. G.; NEVES, R. F. and V-DIAZ, F. R. Síntese e caracterização de argila esmectita Zn-estevensita. **Cerâmica**, 60, 273-278, 2014.

IKHTIYAROVA, G. A.; ÖZCAN, A. S.; GÖK, Ö.; ÖZCAN, A. Characterization of natural- and organobentonite by XRD, SEM, FT-IR and thermal analysis techniques and its adsorption behaviour in aqueous solutions. **Clay Minerals**, v. 47, p. 31-44, 2012.

ISSARIYAKUL, T.; DALAI, A. K. Biodiesel from vegetable oils. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 31, p. 446-471, 2014.

KAFUKU, G.; MBARAWA, M. Influence of Fatty Acid Profiles during Supercritical Transesterification of Conventional and Non-Conventional Feedstocks: A Review. **American Journal of Analytical Chemistry**, v. 4, p. 469-475, 2013.

KARICKHOFF, S. W.; BAILEY, G. W. Optical absorption spectra of clay minerals. **Clays and Clay Minerals**, v.21, p.59-70, 1973.

KE, Y. C.; STROEVE, P. Chapter 1: Background on polymer-layered silicate and silica nanocomposites. In: Polymer-layered silicate and silica nanocomposites. **Elsevier**, p 1-67, 2005.

KORKIPLI, N. N. M.; KAUS, N. H. M.; MOHAMAD, A. A. Synthesis of nickel oxide nanoparticles by sol gel method. **Procedia Chemistry**, v. 19, p. 626, 2016.

KORTE, P. H. M. de. **The influence of the Ni/Al ratio on the properties of coprecipitated nickel/alumina catalysts**. p. 13, 1998.

KURIAN, M.; KAVITHA, S. A review on the importance of pillared interlayered clays in green chemical catalysis. **Journal of Applied Chemistry**, p. 47-54, 2016.

KULKARNI, M. G.; DALAI, A. K. Waste cooking oil - An economical source for biodiesel: A Review. **Industrial & Engineering. Chemistry Research**, 45, 2901-2913, 2006.

KLYUSHINA, A.; PACULTOVÁ, K.; KREJCOVÁ, S.; SLOWIK, G.; JIRÁTOVÁ, K.; KOVANDA, F.; RYCZKOWSKI, J. OBALOVÁ, L. Advantages of stainless steel sieves as support for catalytic N₂O decomposition over k-doped Co₃O₄. **Catalysis Today**, v. 257, p. 3, 2015.

LIN, L.; CUNSHAN, Z.; VITTAYAPADUNG, S.; XIANGQIAN, S.; MINGDONG, D. Opportunities and challenges for biodiesel fuel. **Applied Energy**, v. 88, p. 1024, 2011.

LIU, D.; YUAN, P.; LIU, H.; CAI, J.; QIN, Z.; TAN, D.; ZHOU, Q.; HE, H.; ZHU, J. Influence of heating on the solid acidity of montmorillonite: A combined study by DRIFT and Hammett indicators. **Applied Clay Science**, v. 52, p. 538-363, 2011.

LONTIO FOMEKONG, R.; LAHEM, D.; DEBLIQUY, M.; DUPONT, V.; LAMBI NGOLUI, J.; DELCORTE, A. Co-precipitation synthesis by malonate route, structural characterization and gas sensing properties of Zn-doped NiO. **Materials Today: Proceedings**, v. 3, p. 586-591, 2016.

LOPES, O. F.; DE MENDONÇA, V. R.; SILVA, F. B. F.; PARIS, E. C.; RIBEIRO, C. ÓXIDOS DE NÍOBIO: Uma revisão sobre a síntese de Nb₂O₅ e sua aplicação em fotocatalise heterogênea. **Química Nova**, v. XY, p.4, 2014.

LUI, J. LI, X. ZHAO, Q. ZHANG, D., NDOKOYE, P. The selective catalytic reduction of NiO with propene over Cu-supported Ti-Ce mixed oxide catalysts: Promotional effect of ceria. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 378, p.116, 2013.

LUI, H.; COSTA, P. de; TAIEF, H. B.H.; BENZINA, M.; GALVEZ, M. H. Ceria and zirconia modified natural clay based nickel catalysts for dry reforming of methane. **International Journal of Hydrogen Energy**, v.42, p.23509, 2017.

MAHMUDUL, H. M.; HAGOS, F. Y.; MAMAT, R.; ABDUL ADAM, A.; ISHAK, W. F. W.; ALENEZI, R. Production, characterization and performance of biodiesel as an alternative fuel in diesel engines: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 72, p. 497-509, 2017.

MAYRINCK, C.; RAPHAEL, E.; FERRARI, J. L.; SCHIAVON, M. A. Síntese, propriedades e aplicações de óxido de zinco nanoestruturado. **Revista Virtual de Química**, v. 6, n. 5, p. 1185-1204, 2014.

MUSA, I. A. The effects of alcohol to oil molar ratios and the type of alcohol on biodiesel production using transesterification process: Review. **Egyptian Journal of Petroleum**, v. 25, p. 21-31, 2016.

NASCIMENTO, I. M. **Catalisadores á base de NiO-ZnO obtidos pelo método dos precursores poliméricos para síntese de biodiesel**. Dissertação de Mestrado- Programa de Pós-graduação em Química. Universidade Estadual da Paraíba- UEPB. Campina Grande-PB, 2018.

NAGVENKAR, A.; NAIK, S.; FERNANDES, J. Zinc oxide as a solid acid catalyst for esterification reaction. **Catalysis Communications**, v.65, p. 20-23, 2015.

NERIS, A. M. ARAUJO, D.; CAVALCANTE, Y.; FARIAS, A. A. F.; MOURA, K.F.; CUTRIN, A. A.; NASCIMENTO, J. D. S. S.; LONGO, E.; SOUZA, A. G.; SANTOS, I. M. G. Avaliação de argilas pura e impregnada com SnO₂ como catalisador para a produção de biodiesel. **Cerâmica**, v. 61, p. 323-327, 2015.

OLIVEIRA, H. R. F. **Produção e caracterização de filmes de Ni_xZn_{1-x}O depositados por spray-pirólise**. Dissertação de Mestrado- Programa de Pós-graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais. Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro- UENF. Campos dos Goytacazes- RJ, 2018.

PAIVA, L. B. de; MORALES, A. R.; DÍAZ, F. R. Argilas Organofílicas: características, metodologias de preparação, compostos de intercalação e técnicas de caracterização. **Cerâmica**, v. 58, p. 213-226, 2008.

PAO, H-T.; FU, H-C.; Renewable energy, non-renewable energy and economic growth in Brazil. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, n. 25, p. 381-392, 2013.

PECHINI, M. P. **Method of preparing lead and alkaline earth titanates and niobates and coating methods using the same to form a capacitor**. U. S. Patent 3,330,697, July 11, 1967.

PEREIRA, M. de F. **Óxido de zinco dopado para produção de biodiesel**. Tese de Doutorado- Programa de Pós-Graduação em Química. Universidade Federal da Paraíba- UFPB. João Pessoa- PB, 2016.

PROFETI, L. P. R.; HABITZHEUTER, F.; ASSAF, E. M. Efeito da adição de lantânio em catalisadores de Ni/ZrO₂ aplicados na reação de reforma vapor de etanol. **Química Nova**, v.35, n.3, p. 511, 2012.

QUEIROZ, R. M.; COELHO, T. L.; QUEIROZ, I. M.; PIRES, L. H. O.; SANTOS, IM. G.; ZAMIAN, J. R.; DA ROCHA FILHO, G. N.; DA COSTA, C. E. F. Structural and thermal characterization of Ni_xZn_{1-x}Al₂O₄ synthesized by the polymeric precursor method. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, 2015.

QUIRINO, M. R.; OLIVEIRA, M. J. C.; KEYSON, D.; LUCENA, G. L.; OLIVEIRA, J. B. L.; GAMA, L. Synthesis of zinc oxide by microwave hydrothermal method for application to transesterification of soybean oil (biodiesel). **Materials Chemistry and Physics**, v. 185, p. 24-30, 2016.

RAMOS, L.P.; SILVA, F. R. MANGRICH, A. S. CORDEIRO, C. S. Tecnologias de produção de biodiesel. **Revista Virtual de Química**, v. 3, n. 5, p. 391-397, 2011.

RAMOS, L. P.; KOTHE, V.; CÉSAR-OLIVEIRA, M. A. F.; MUNIZ-WYPYCH, A. S.; NAKAGAKI, S.; KRIEGER, N.; WYPYCH, F.; CORDEIRO, C. S. Biodiesel: Matérias-primas, tecnologias de produção e propriedades combustíveis. **Revista Virtual de Química**, v.9, n. 1, p. 327, 2017.

SALAHUDDIN, N. A.; EL-KEMERY, M.; IBRAHIM, E. M. Synthesis and Characterization of ZnO Nanoparticles via Precipitation Method: Effect of Annealing Temperature on Particle Size. **Nanoscience and Nanotechnology**, p. 82-88, 2015.

SANCHEZ, C.; DORIA, J; PAUCAR, C; HERNANDEZ, M.; MÓSQUERA, A; RODRÍGUEZ, J. E.; GÓMEZ, A; BACA, E. and MORÁN, O. Nanocystaldule ZnO films prepared via polymeric precursor method (Pechini). **Physica B**, 405, p.3679-3684, 2010.

SANTOS, Y. H. **Síntese e caracterização de nanocristais de ZnO suportados e não suportados em diatomita e aplicação fotocatalítica**. Dissertação de mestrado- Programa de Pós-Graduação em Química. Universidade Federal de Sergipe. Sergipe- Al, 2017.

SILVA, R. F. **Filmes de óxido de zinco dopado com alumínio ou európio: preparação e caracterização**. Tese de Doutorado – Universidade de São Paulo, Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto, Ribeirão Preto-SP, 2001.

SILVA, S. A. L. **Perovskitas $\text{SrSnO}_3:\text{Cu}^{2+}$ impregnadas sobre suportes à base de $\text{SnO}_2\text{-ZrO}_2$ aplicadas na descoloração fotocatalítica de um azo corante**. Dissertação de Mestrado-Programa de Pós-Graduação em Química. Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2016.

SHARMA, R. K.; KUMAR, D.; GHOSE, R. Synthesis of nanocrystalline ZnO-NiO mixed metal oxide powder by homogeneous precipitation method. **Ceramics International**, v. 42, p.4090-4098, 2016.

SOUZA, S. P. L.; MARQUES, M. R. C.; MATOS, M. C. S. Desenvolvimento sustentável e pensamento complexo- estudo de caso: uso de argilas como catalisadores. **Química Nova**, v.35, n. 9, p. 1892-1893, 2012.

TEIXEIRA-NETO, E.; TEIXEIRA-NETO, A. A. Modificação química de argilas: Desafios científicos e tecnológicos para a obtenção de novos produtos com maior valor agregado. **Química Nova**, v.32, n. 3, p. 809-817, 2009.

TEO, S.H.; RASHID, U.; TAUFIQ-YAP, Y.H. Biodiesel production from crude Jatropha Curcas oil using calcium based mixed oxide catalysts. **Fuel**, v.136, p.244-252, 2014.

TORRES, C. S. **Influência da temperatura do óxido de níquel na reação de transesterificação para obtenção do biodiesel**. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) -Universidade Estadual da Paraíba, Campina Grande, 2018.

TOUSSAINT, C.J. A high temperature X-ray diffraction study of the NiO-Li₂O system. **Journal of Applied Crystallography**, v. 4, p. 293-295, 1971.

UDDIN, F. Clays, nanoclays and montmorillonite minerals. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 39 A, p. 2804-2813, 2008.

VASILEVA, N.V.; GERUS, P. A.; SOKOLOV, V. O.; PLOTNICHENKO, V. G. Optical absorption of Ni²⁺ and Ni³⁺ ions in gadolinium gallium garnet epitaxial films. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v.45, 2012.

XU, H.; YU, T. LIU, J. Photo-degradation of Acid Yellow 11 in aqueous on nano-ZnO/Bentonite under ultraviolet and visible light irradiation. **Materials Letters**, v. 117, p. 264, 2014.

WU, Y.; HE, Y.; WU, T.; CHEN, T.; WENG, W.; WAN, H. Influence of some parameters on the synthesis of nanosized NiO material by modified sol-gel method. **Materials Letters**, v. 61, p. 3174-3178, 2007.