



**UNIVERSIDADE ESTADUAL DA PARAÍBA  
CAMPUS CAMPINA GRANDE  
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**



**CLEBER DA SILVA TORRES**

**AVALIAÇÃO CATALÍTICA DO NiO SIMPLES E SULFATADO (NiO-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>)  
APLICADO NA REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO E ESTERIFICAÇÃO  
ETÍLICA**

**CAMPINA GRANDE  
2020**

**CLEBER DA SILVA TORRES**

**AVALIAÇÃO CATALÍTICA DO NiO SIMPLES E SULFATADO (NiO-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>)  
APLICADO NA REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO E ESTERIFICAÇÃO  
ETÍLICA**

Trabalho de Dissertação apresentado ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Estadual da Paraíba, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Química.

**Área de concentração:** Química Inorgânica.

**Orientadora:** Profa. Dra. Mary Cristina Ferreira Alves.

**Coorientadora:** Dra. Danniely de Melo Ribeiro

**CAMPINA GRANDE  
2020**

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.

T693a Torres, Cleber da Silva.  
Avaliação catalítica do NiO simples e sulfatado (NiO-SO<sub>4</sub>2- ) aplicado na reação de transesterificação e esterificação etílica [manuscrito] / Cleber da Silva Torres. - 2020.  
76 p. : il. colorido.  
Digitado.  
Dissertação (Mestrado em Química - Mestrado) - Universidade Estadual da Paraíba, Centro de Ciências e Tecnologia, 2020.  
"Orientação : Profa. Dra. Mary Cristina Ferreira Alves , Departamento de Química - CCT."  
"Coorientação: Profa. Dra. Danniely de Melo Ribeiro , IFPB - Instituto Federal da Paraíba"  
1. Biodiesel. 2. Catálise heterogênea. 3. Óleo de soja. 4. Óxido de níquel. I. Título  
21. ed. CDD 662.88

**CLEBER DA SILVA TORRES**

**AVALIAÇÃO CATALÍTICA DO NiO SIMPLES E SULFATADO (NiO-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>)  
APLICADO NA REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO E ESTERIFICAÇÃO  
ETÍLICA**

Trabalho de Dissertação apresentado ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Estadual da Paraíba, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Química.

**Área de concentração:** Química Inorgânica.

Aprovado em: 29/05/2020

**BANCA EXAMINADORA**

*Mary Cristina Ferreira Alves*

Prof. Dra. Mary Cristina Ferreira Alves (Orientadora)  
Universidade Estadual da Paraíba (UEPB)

*Danniely de Melo Ribeiro*

Dra. Danniely de Melo Ribeiro (Coorientadora)  
Instituto Federal da Paraíba (IFPB)

*Deoclécio Ferreira de Brito*

Prof. Dr. Deoclécio Ferreira de Brito  
Universidade Estadual da Paraíba (UEPB)

*Ana Flávia Félix Farias*

Dra. Ana Flávia Félix Farias  
Universidade Federal da Paraíba (UFCG)

A minha “big” família

*DEDICO*

## AGRADECIMENTOS

A Deus por não me desamparar. Mostrando-me sempre o caminho a ser trilhado com sabedoria e autoestima.

Aos meus pais Cícero Vitório Torres e Margarida da Silva Torres, pela boa educação, pelos ensinamentos de vida e pelo amor, e que apesar das dificuldades não mediram esforços para a minha formação.

Aos meus irmãos, que de forma unida entende a importância desta conquista. O qual não posso deixar de citar nenhum deles, Cledson, Claudemir, Clesilda, Clecir, Cláudio, Clenildo, Socorro, Claudino, Claudiano, Claudia, Claudenor, Cleidson, Claudiana, Cleiton e Crizonélia.

A professora Dr<sup>a</sup>. Mary, pela confiança depositada em mim para fazer parte do grupo de pesquisa sob sua orientação, pelos estímulos, paciência, compreensão durante os encontros, por todo conhecimento transmitido ao longo do curso e acima de tudo pela contribuição direta para o sucesso da minha carreira de vida e profissional.

A coorientadora Dr<sup>a</sup>. Danniely Melo pela sugestão do tema e ajuda na condução para a melhoria deste trabalho. Mesmo estando distante se fez presente em todas as etapas, além das mensagens de apoio proferidas.

Aos Professores do Programa de Pós-Graduação em Química, em especial Juracy, Germano, Simone, Ricardo, e Rodrigo pelos ensinamentos e contribuições ao longo do curso por meio das disciplinas e debates.

A banca examinadora, professor Dr. Deoclécio e Dr<sup>a</sup>. Ana Flávia, que se prontificaram em avaliar, trazendo suas contribuições para melhoria do trabalho tanto na qualificação quanto na defesa final.

As amigas alcançadas no LABSIQ e LAPECA Jéssica, Fabiane, Gilvan, Iranilma, Cynthia, Érica, Fernanda, Ana Zélia, Raissa, Pedro, Juliana, Diego, Luciano e Lucilane.

As amigas adquiridas ao longo de todo o curso, em especial, Rejane, Lavínia, Waldir, Anelise, Priscila, Gutemberg, Janiel, Gabriela, Patrícia, Welida, Agnis, Odilon e Mayara pelos momentos de descontração e apoio.

A Mônica por está sempre disponível e solícita, principalmente, na tradução dos textos.

A David do Programa de Pós-Graduação em Química por agir de forma inquestionável em todos os atendimentos solicitados, além das conversas de apoio.

A CAPES Pela bolsa concedida durante 12 dos 24 meses de curso.

Aos funcionários da UEPB, desde técnicos, porteiro, pessoal da limpeza, da segurança, etc. Pela presteza e atendimento quando nos foi necessário.

A UFPB, por abrir as portas e pelas análises realizadas no Núcleo de Pesquisa e Extensão -LACOM, do Departamento de Química do CCEN, sob supervisão da Profa. Dra. Iêda e do Dr. André.

Em especial a doutoranda Suelen Alves do LACOM por acompanhar e orientar os testes no reator Parr, pelas análises no Raman e por facilitar o meu engajamento no laboratório.

A todos que contribuíram de forma direta ou indireta para a conclusão deste trabalho, o meu muito obrigado.

O Brasil foi o último país latino-americano a ter universidade. Os primeiros cursos superiores por aqui datam da vinda da família real, no início do século 19[...] Também retardou a constituição de um plano estruturado para formação de mestres e doutores que pudessem produzir conhecimento científico, além de formar e qualificar as novas gerações – nosso primeiro Plano Nacional de Pós-Graduação é de 1975. É uma conquista notável que, em relativamente pouco tempo, o país tenha construído uma importante rede pública de universidades federais, muitas delas referências na produção científica, secundada por diversas instituições de ensino superior estaduais, que também têm destacado papel nas realidades locais. Completam o sistema as instituições de fomento que, a partir da Capes, do CNPq e a da rede Fundações de Amparo estaduais, são responsáveis pelo grosso do financiamento à pesquisa e à produção científica no país. Esse conjunto é um patrimônio de valor inestimável para os brasileiros. Os profissionais ligados a essas instituições estão presentes na descoberta de uma vacina ou fármaco capaz de curar moléstias e salvar vidas; quando se desenvolve uma nova técnica ou se fabrica um defensivo agrícola que aumenta a produtividade do agronegócio; na realização de um novo estudo sobre a formação econômica e social da nação. Esse edifício do saber, construído durante décadas e a muitas mãos, corre o risco de ruir. Seus alicerces estão sendo minados por uma política irresponsável que, por um lado, corta drasticamente o financiamento e, por outro, asfixia a democracia e a autonomia universitária[...] Quando se corta uma bolsa e se interrompe um projeto de pesquisa, ao se perder um jovem talento obrigado a sair do país para continuar sua pesquisa, o dano não é conjuntural – é um prejuízo que impactará o país por décadas. Um verdadeiro crime de lesa-pátria!

**Flávia Calé**

Não pretendemos que as coisas mudem, se sempre fazemos o mesmo. A crise é a melhor benção que pode ocorrer com as pessoas e países, porque a crise traz progressos. A criatividade nasce da angústia, como o dia nasce da noite escura. É na crise que nascem as invenções, os descobrimentos e as grandes estratégias. Quem supera a crise, supera a si mesmo sem ficar “superado”. Quem atribui à crise seus fracassos e penúrias, violenta seu próprio talento e respeita mais os problemas do que as soluções. A verdadeira crise é a crise da incompetência... Sem crise não há desafios; sem desafios, a vida é uma rotina, uma lenta agonia. Sem crise não há mérito. É na crise que se aflora o melhor de cada um...

**Albert Einstein**



## RESUMO

A literatura aponta que o uso de catalisadores à base de óxidos simples e modificados em reações de transesterificação e esterificação para obtenção do biodiesel é crescente devido, principalmente, as suas atividades e ao seu papel no desenvolvimento econômico. Nesse sentido, o objetivo deste trabalho foi a obtenção de um catalisador à base de óxido de níquel simples (NiO) e sulfatado (NiO-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) obtidos pelo método dos precursores poliméricos, calcinado à 600 e 700 °C, visando avaliar a influência das diferentes temperaturas de cristalização e a sulfatação, na produção de biodiesel via reação de transesterificação e reação de transesterificação simultânea a esterificação (TES). Os óxidos de níquel simples e sulfatados foram caracterizados por Difração de Raios-X, Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho, Espectroscopia Raman e Espectroscopia de Absorção na Região do UV-Vis, em seguida, foram realizados os testes catalíticos em um reator Parr, utilizando os óleos de soja comercial e residual de frituras, e condições reacionais: razão molar etanol:óleo 6:1; porcentagem do catalisador 3% em massa; tempo reacional de 4 h e temperatura de 200 °C. As análises de difração de raios-X evidenciaram três picos bem definidos referentes à estrutura cúbica de face centrada do NiO, com grupo espacial Fm-3m, conforme a ficha cristalográfica (ICDD-PDF N° 00-047-1049). Os espectros de absorção na região do infravermelho apresentaram bandas características do NiO e bandas características do grupo SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> na superfície do NiO, indicando a efetiva sulfatação. Os espectros Raman evidenciaram os modos, longitudinal de primeira e segunda ordem, transversal de segunda ordem e a interação de ambos, referentes ao NiO e a influência sobre esses modos causados pelo grupo sulfato. Em relação aos espectros de absorção na região do UV-Vis foram observadas bandas referentes à transição de transferência de carga ligante-metal, bandas correspondente ao Ni<sup>2+</sup> em ambiente octaédrico, que prevalecem nas amostras de NiO simples, logo, com o processo de deposição do grupo sulfato, bandas referentes ao Ni<sup>2+</sup> em ambiente tetraédricos. Quanto aos testes catalíticos, os catalisadores testados apresentaram uma atividade catalítica interessante para a produção de biodiesel. A amostra catalisada por NiO-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> calcinada à 600 °C foi a que apresentou a melhor eficiência na reação de transesterificação etílica do óleo de soja comercial, com uma redução de viscosidade de 52,40 %.

**Palavras-Chave:** Biodiesel. Catálise heterogênea. Óxido de níquel. Óleo de soja. Óleo residual de frituras.

## ABSTRACT

Literature has shown the increase use of catalyst based on simple and modified oxides in transesterification and esterification for biodiesel obtention; this is due mainly to its role and economic activity development. Regarding, the objective of the present work was to obtain a simply catalyst having nickel oxide (NiO) and sulfates (NiO-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) by the polymeric precursors method, and in order to evaluate how different temperatures can influence in the crystallization and sulfation of the materials in transesterification/esterification process, temperatures of 600 and 700 °C were used. This method evaluates the biodiesel production through transesterification reaction and simultaneous transesterification and esterification (TES). Synthesized nickel oxides were characterized by X-Ray Diffraction, Infrared Absorption Spectroscopy, Raman Spectroscopy and UV-vis Spectroscopy. Catalytic tests were conducted inside a parr reaction using commercial soybean and frying residual oils under the necessary condition for the reaction: molar ration ethanol/oil (6:1), catalyst percentage of 3% mass in a reaction time of 4h and temperature of 200 °C. The X-Ray Diffraction analysis showed three well defined peaks resulting from the faced centered cubic structure of NiO, with spatial group Fm-3m, according crystallographic record (JCPDS N° 00-047-1049). For the Infrared spectrum region, it was observed the presence of characteristic bands of NiO and SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, the latter is present in the surface of the former; it is a sulfation efficiency indicator. Raman spectrum analysis showed longitudinal first and second mode order, transversal second order and the interaction between both; theses modes referred to NiO and the influence sulfates groups caused on them. In UV-vis spectroscopy region, bands for ligand-metal charge transfer (LMCT), octahedral Ni<sup>2+</sup> in simple NiO samples, and tetrahedral Ni<sup>2+</sup> were observed by disposition of sulfate groups. The tested catalysts showed an interesting catalytic activity for the production of biodiesel. With a conversion rate below 55% for soybean commercial and residual oil. For the catalyzed sample with calcinated NiO-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> (600 °C) the best efficiency was observed for the ethyl transesterification reaction of the commercial soybean oil viscosity reduction of 52,40%

**Key words:** Biodiesel. Heterogeneous Catalysis. Nickel oxide. Residual soybean. Soybean oil.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Produção de Biodiesel no período de 2010 à 2019 no Brasil.....	21
Figura 2 – Reação geral de transesterificação dos triglicerídeos.....	23
Figura 3 – Reação de esterificação de ácidos graxos livres.....	25
Figura 4 – Influência do catalisador na reação química.....	29
Figura 5 – Cinética reacional com e sem o uso de catalisador.....	29
Figura 6 – Modelo estrutural do Óxido de Níquel.....	31
Figura 7 – Representação esquemática do método Precursor Polimérico.....	34
Figura 8 – Fluxograma de preparação do óxido de níquel.....	40
Figura 9 – Fluxograma da sulfatação do NiO.....	41
Figura 10 – Reator modelo PARR 4848 utilizado para a transesterificação/esterificação..	43
Figura 11 – Fluxograma de obtenção do biodiesel.....	42
Figura 12 – Viscosímetro, modelo V18, utilizado para as análises desta pesquisa.....	46
Figura 13 – Estrutura bidentada do íon sulfato ligado a superfície do óxido de níquel.....	52
Figura 14 – Produtos do teste catalítico a partir do óleo de soja.....	57
Figura 15 – Produtos do teste catalítico a partir do óleo residual de frituras.....	59

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Trabalhos baseados em óxidos de níquel.....	33
Tabela 2 – Trabalhos baseados em vários óxidos sulfatados.....	36
Tabela 3 – Reagentes utilizados na preparação do óxido de níquel simples e sulfatado...	39
Tabela 4 – Dados da viscosidade dos produtos dos testes catalíticos a partir do óleo de soja comercial.....	58
Tabela 5 – Dados da viscosidade dos produtos dos testes catalíticos utilizando óleo residual de fritura.....	60

## LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 1 –	Difratogramas de Raio-X: a) NiO a 600°C, b) NiO-SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> a 600°C c) NiO a 700°C, d) NiO- SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> a 700°C.....	47
Gráfico 2 –	Valores de largura a meia altura (FWHM) e Tamanho de Cristalito (TC).....	48
Gráfico 3 –	Parâmetros de rede e volume da célula unitária dos óxidos simples (NiO) e sulfatados (NiOS) cristalizados em diferentes temperaturas.....	49
Gráfico 4 –	Espectros de absorção na região do infravermelho: a) NiO a 600°C, b) NiO-SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> a 600°C c) NiO a 700°C, d) NiO- SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> a 600°C.....	50
Gráfico 5 –	Espectros Raman: a) NiO a 600 °C, b) NiO-SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> a 600 °C c) NiO a 700 °C e d) NiO- SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> a 700 °C.....	53
Gráfico 6 –	Espectros de absorção na região do Uv-Vis: a) NiO a 600 °C, b) NiO-SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> a 600 °C c) NiO a 700 °C e d) NiO- SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> a 700 °C.....	55

## 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
COV's	Compostos Orgânicos Voláteis
DOU	Diário Oficial da União
DRX	Difração de Raio-X
GEEs	Gases que intensificam o Efeito Estufa
HPA's	Hidrocarbonetos Poliaromáticos
ICDD	International Center For Diffraction Data
IV	Infravermelho
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

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO.....</b>	<b>15</b>
<b>2</b>	<b>OBJETIVOS.....</b>	<b>19</b>
2.1	OBJETIVO GERAL.....	19
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	19
<b>3</b>	<b>REVISÃO DE LITERATURA.....</b>	<b>20</b>
3.1	BIODIESEL.....	20
3.1.1	Reações de Transesterificação.....	23
3.1.2	Reações de Esterificação.....	25
3.2	CATALISADORES.....	28
3.2.1	Óxido de Níquel.....	31
3.2.2	Método dos Precursores Poliméricos.....	34
3.2.3	Óxidos Sulfatados.....	35
<b>4</b>	<b>METODOLOGIA.....</b>	<b>39</b>
4.1	PREPARAÇÃO DOS CATALISADORES.....	39
4.1.1	Síntese do catalisador NiO.....	39
4.1.2	Síntese do catalisador NiO-SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> .....	41
4.2	TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO DO NiO e NiO-SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> .....	42
4.2.1	Difração de Raio-X.....	42
4.2.2	Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho.....	42
4.2.3	Espectroscopia Raman.....	43
4.2.4	Espectroscopia de Absorção na Região do UV-Vis.....	43
4.3	TESTES CATALÍTICOS.....	43
4.4	TÉCNICA DE CARACTERIZAÇÃO DO PRODUTO FINAL DOS TESTES CATALÍTICOS.....	45
4.4.1	Viscosidade Cinemática.....	45
<b>5</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSÃO.....</b>	<b>47</b>
5.1	DIFRAÇÃO DE RAIOS-X.....	47
5.2	ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO.....	50

5.3	ESPECTROSCOPIA RAMAN.....	52
5.4	ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO UV-VIS.....	54
5.5	TESTES CATALÍTICOS.....	56
<b>6</b>	<b>CONCLUSÃO.....</b>	<b>62</b>
	<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>64</b>
	<b>APENDICE A: CURRICULUM LATTES.....</b>	<b>75</b>



## 1. INTRODUÇÃO

A atmosfera é composta, basicamente, pela liberação dos 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. Essas fontes emissoras não naturais, conhecida como 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. Já as principais fontes de emissões móveis são veículos automotores como carros, caminhões, tratores dentre outros (SILVA e VIEIRA, 2017).

Essas fontes poluidoras antrópicas 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 (MOLINA *et al.*, 2019).

Visando minimizar os impactos das fontes poluidoras no meio ambiente, vários países elaboraram políticas públicas em conjunto. A exemplo, o acordo do clima consolidado na capital francesa em 2015, onde mais de 190 países se comprometeram em adotar medidas mais significativas se comparado com acordos anteriores, para a redução das emissões de gases que intensificam o efeito estufa (GEEs). Esses países reconhecem que as mudanças climáticas representam uma ameaça urgente e potencialmente irreversível para as sociedades humanas e para o planeta (ONU, 2015).

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 (KHAN *et al.*, 2019). De acordo com o último relatório da OECD - Organization for Economic Co-operation and Development (Organização para a Cooperação e Desenvolvimento Econômico) de 2015, o Brasil se destaca no cenário global como um dos países que 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. Em consequência, as emissões de GEEs decorrentes da geração e do uso de energia são relativamente baixas, comparadas com as de muitos países, ficando dentro da

meta para 2020 (OECD, 2015). Porém, dados da nota técnica de 2019 do Instituto de Pesquisa Ambiental da Amazônia (IPAM) relata um aumento significativo do desmatamento no Brasil e mostra relação no aumento de incêndios, conseqüentemente há mais liberação de GEEs (SILVÉRIO *et al.*, 2019).

Nesse contexto, os combustíveis renováveis, foco do presente estudo, têm como origem os recursos naturais e a biomassa, que são formados por produtos e resíduos oriundos da agricultura e da natureza. A grande vantagem dos biocombustíveis em relação aos fósseis é a questão ambiental, visto que os mesmos quando queimam poluem menos trazendo menos danos ao meio ambiente (Perera, 2017).

Mais do que uma alternativa ambiental menos agressiva para o planeta, a adoção de biocombustíveis proporciona um considerável nicho de desenvolvimento socioeconômico para países em desenvolvimento como o Brasil. Pois, além de fornecer um novo estímulo às cadeias produtivas de oleaginosas, com a subseqüente geração de milhões de empregos, e proporcionando uma redução gradual dos níveis importados dos derivados de petróleo, favorecendo assim o equilíbrio de balanças comerciais normalmente deficitárias (RAMOS *et al.*, 2017).

O Brasil é um dos líderes na exportação de sementes oleaginosas e ocupa a segunda posição entre os maiores produtores do mundo, em termos de variedades é o maior produtor mundial de óleos vegetais. Cada região brasileira se destaca por uma cultura de oleaginosa distinta e coloca nosso país na dianteira no uso de combustíveis renováveis do planeta (VIEIRA *et al.*, 2018). 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 da matéria-prima e do catalisador, por sua vez, são decisões que necessitam de grande estudo, visto que, certamente impactarão todo o processo de produção de biodiesel e, portanto, devem ser realizadas com grande critério (RAMOS *et al.*, 2017). Recentemente, os óleos vegetais comestíveis é a principal matéria de partida para a produção de biodiesel, em consequência, a prospecção de novas matérias-primas tem sido atribuída, principalmente, à investigação de espécies oleaginosas para extração de óleo não comestível. Alternativamente, os resíduos lipídicos como, óleo de fritura, graxa e gordura animal têm recebido considerável atenção do setor de biodiesel, principalmente, devido ao descarte inadequado desses resíduos ao meio ambiente (HANAFI *et al.*, 2016). O óleo residual de fritura simplesmente é despejado no meio ambiente, isso causa sérios problemas ambientais,

sociais, econômicos e de saúde para a sociedade. O descarte inadequado de óleo residual em corpos d'água aumenta o nível de poluentes orgânicos na água. Isso diminui significativamente a qualidade da água e, conseqüentemente, afeta a vida dos peixes, de outros seres vivos aquáticos e da comunidade circundante. Todavia, a produção de biodiesel utilizando óleo residual de frituras é uma alternativa viável, pois recicla óleo usado, fornece energia renovável com menor poluição se comparado ao diesel derivado do petróleo e reduz o custo do gerenciamento de resíduos (DEGFIE, MAMO e MEKONNEN, 2019).

Os óleos e gorduras, vegetais e animais, são transformadas em biodiesel, na presença de um catalisador, através de duas reações distintas: a transesterificação, que consiste na reação entre um álcool e a fonte lipídica produzindo monoésteres de ácidos graxos e glicerina (SORGATTO *et al.*, 2019), e a esterificação, que consiste na reação entre um ácido graxo livre e o álcool, obtendo como produto ésteres e água (MUEANMAS *et al.*, 2019). Em ambas as reações são utilizados, normalmente, álcoois de cadeia curta como: metanol, etanol, propanol e butanol, sendo o metanol e o etanol os mais estudados, pela maior polaridade e pela menor ocorrência de impedimento estérico na reação. Já os catalisadores utilizados para acelerar a reação impactam, diretamente, no tipo de reação empregada. Para catalisadores com sítios básicos, a obtenção de biodiesel acontece, preferencialmente, via transesterificação, uma vez que, o óleo vegetal ou animal empregado apresenta baixo teor de ácidos graxos livres. Podem ser usados também catalisadores com sítios ácidos, porém, a cinética da reação é bem mais lenta e o resultado obtido fica abaixo do esperado. Por outro lado, para a obtenção de biodiesel via esterificação os catalisadores com sítios ácidos são mais eficazes (GONDIM *et al.*, 2017).

Os catalisadores mais utilizados na produção de biodiesel são: o hidróxido de sódio e o ácido sulfúrico, em ambos os casos as reações são homogêneas, ou seja, reagentes e o catalisador se encontram em uma mesma fase do sistema reacional. A catálise heterogênea busca solucionar problemas da catálise homogênea básica e ácida. Os óxidos metálicos sulfatados têm se revelado promissores, pois conseguem resultados similares e o processo é heterogêneo, no qual os reagentes são líquidos e o catalisador sólido. Os catalisadores sólidos superácidos apresentam atividade catalítica pela formação de sítios catalíticos conhecidos como superácidos, sendo uma ótima opção para a reação de esterificação de ácidos graxos livre com álcool de cadeia curta. A utilização de catalisadores superácidos simplifica o processo de produção de biodiesel via esterificação gerando altas conversões do produto desejado, diminuindo a corrosão dos equipamentos e minimizando as reações paralelas como, por exemplo: a reação de saponificação e de emulsão. Logo, é possível desenvolver formas

viáveis para a produção do biodiesel, com o uso de catalisadores mais eficientes que produzam mais ésteres e uma menor quantidade de subprodutos (VASIĆ *et al.*, 2020).

Por esses motivos traçamos neste trabalho, em paralelo, a reação de transesterificação e a reação de transesterificação simultânea a esterificação (TES) para a obtenção de biodiesel, utilizando o óleo comercial de soja e o óleo residual de frituras. Como catalisador aplicamos o óxido de níquel (NiO) simples, sintetizado pelo método dos precursores poliméricos, e o óxido de níquel sulfatado (NiO-SO<sub>4</sub>) por imersão do NiO em H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Uma vez que, na literatura não foi encontrado relatos para esse tipo de óxido sulfatado como catalisador e nem nesse tipo de processo.

## 2. OBJETIVOS

### 2.1 OBJETIVO GERAL

Sintetizar óxidos de níquel, simples e sulfatado, em diferentes temperaturas pelo método dos precursores polimérico, visando avaliar a atividade catalítica na produção de biodiesel a partir do óleo de soja comercial e o óleo residual de frituras.

### 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Avaliar o efeito da temperatura de calcinação na cristalização dos óxidos de níquel;
- Sulfatar os óxidos obtidos em diferentes temperaturas de calcinação por imersão em ácido sulfúrico;
- Avaliar a influência da sulfatação nas propriedades estruturais do óxido de níquel;
- Testar os catalisadores sintetizados, os óxidos de níquel simples e sulfatados, na reação de transesterificação e na reação transesterificação e esterificação simultânea (TES);
- Estudar a eficiência da atividade catalítica dos óxidos na síntese do biodiesel.

### 3. REVISÃO DE LITERATURA

#### 3.1 BIODIESEL

Estudos apontam que a temperatura média do planeta aumentará em torno de 1,0 a 4,0 °C até 2100 caso não sejam tomadas algumas providências em relação à redução das emissões de gases que intensificam o efeito estufa (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 no máximo 1,5 °C acima dos níveis pré-industriais; 2) O financiamento por países ricos em U\$\$ 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, estão no sentido contrário, por emitir durante a queima, gases como: dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), monóxido de carbono (CO), óxidos de nitrogênio (NO<sub>x</sub>), dióxido de enxofre (SO<sub>2</sub>), materiais particulados (fuligens, fragmentos metálicos e de carvão, névoas ácidas dentre outros), compostos orgânicos voláteis (COV's) e hidrocarbonetos poliaromáticos (HPA's) (SILVA e VIEIRA, 2017; CASTRO, ARAÚJO e SILVA, 2013).

No início do século XX, em uma exposição mundial ocorrida em Paris foi apresentado por Rudolf Diesel o uso de óleo vegetal em motores a combustão interna, 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 na sua obtenção era elevado. Enquanto o petróleo era abundante e de baixo custo (BALASUBRAMANIAN e STEWARD, 2019).

Durante todo século XX, os biocombustíveis líquidos foram na maior parte do tempo ignorados. Nesse período, a demanda por energia a curto prazo que pudesse suprir as necessidades da população crescente era o refino de óleo do petróleo (conhecido como “óleo diesel”). 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 (ZHAO, 2019).

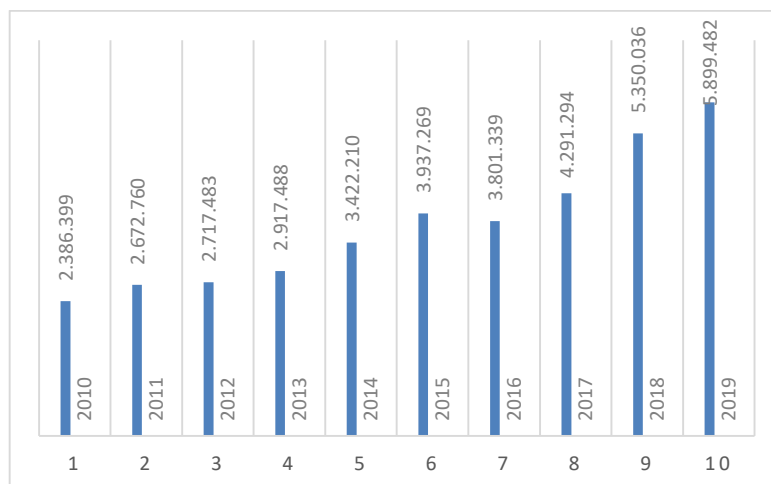
Um dos biocombustíveis de bastante interesse é o biodiesel, na qual a Resolução N° 30 (ANP, 2016) estabelece a sua definição para todos os efeitos legais e de controle de qualidade como:

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 (ANP, 2016).

Owusu e Asumadu-Sarkodie (2016) referem-se ao biodiesel como um componente essencial pressupondo como uma das energias promissoras em termos de crescimento da produção e como uma das alternativas para promover o desenvolvimento regional, o aumento de energia final, além das melhorias nas condições de sustentabilidade econômica socioambientais. O biodiesel pode ser produzido a partir de gorduras animais e espécies vegetais como soja, palma, girassol, babaçu, amendoim, mamona e pinhão-manso, No Brasil, a soja é a principal matéria-prima utilizada (ANP, 2020a). O biodiesel oriundo dessas oleaginosas pode não atender a grande demanda global de biocombustíveis, uma vez que exigiria uma extensão de áreas cultiváveis muito maiores, mesmo para um país com dimensões continentais como o Brasil. Uma alternativa viável é o uso de óleos de fritura para a produção de biodiesel, por apresentarem vantagens como: não precisa de processo de extração do óleo; evita o descarte inadequado do óleo no meio ambiente e matéria prima de baixo custo (BUMBA et al., 2014). A reciclagem do óleo residual possui aspectos importantes, como: educacionais, culturais, sanitários, ambientais, econômicos, sociais, políticos e institucionais (MODESTO et al., 2018).

Segundo dados divulgados pela ANP em 2020, a produção do biodiesel no Brasil nesses últimos 10 anos foi de 37.397.382 m<sup>3</sup>. A Figura 1 exibe o crescimento na produção de 2010 a 2019, com ênfase para o último ano que atingiu 5.899.482 m<sup>3</sup>, a maior da história até então.

**Figura 1 - Produção de Biodiesel no período de 2010 à 2019 no Brasil.**



Esse crescimento sequencial (com exceção de 2016 que culminou no ápice da crise política e econômica) é devido a criação de leis que obriga a mistura do biodiesel puro ao óleo diesel. Sendo essa mistura identificada por intermédio da nomenclatura BX, onde B significa biodiesel e X a proporção desse combustível empregado na mistura. Esse incremento do biodiesel ao diesel fóssil teve início em 2004, em caráter experimental e, entre 2005 e 2007 a comercialização passou a ser voluntária, com teor de 2% (ANP, 2016).

A primeira lei criada em 13 de janeiro de 2005 de nº 11.097, estabeleceu um 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), 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, 2018).

Não obstante, a ABIOVE (Associação Brasileira das Indústrias de óleos Vegetais) junto com a APROBIO (Associação dos Produtores de Biodiesel do Brasil) e a UBRABIO (União Brasileira de Biodiesel e Bioquerosene) (2016), em uma análise prospectiva do mercado nacional de biodiesel, revelaram 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. Em que 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 CO<sub>2</sub> equivalente por ano, o que corresponde a 250 milhões de árvores plantadas. Com o amadurecimento do mercado brasileiro, esse percentual foi, sucessivamente, ampliado pelo CNPE (Conselho Nacional de Política Energética), ligado ao Ministério de Minas e Energia, até atingir o atual percentual (março de 2020) de 12% (CNPE, 2018).

O biodiesel é composto de ésteres de ácidos graxos, e pode ser obtido através de dois tipos de processo, que são a esterificação de ácidos graxos livres e a transesterificação, também conhecida como alcoólise, de óleos vegetais e/ou gordura animal, mediante a utilização de um catalisador ácido, básico ou enzimático, que pode ser homogêneo ou heterogêneo. (CORDEIRO *et al.*, 2011; MUSA, 2016).

A estrutura química e as propriedades físico-químicas intrínsecas na matéria-prima são refletidas no produto final. Uma das propriedades é a acidez, que consiste na quantidade de grupos de ácidos carboxílicos em um composto químico tal como o ácido graxo ou uma mistura de compostos. O valor do índice de acidez é a massa de KOH em miligrama que é necessário para neutralizar 1 g de uma substância química. Quando o percentual de ácido

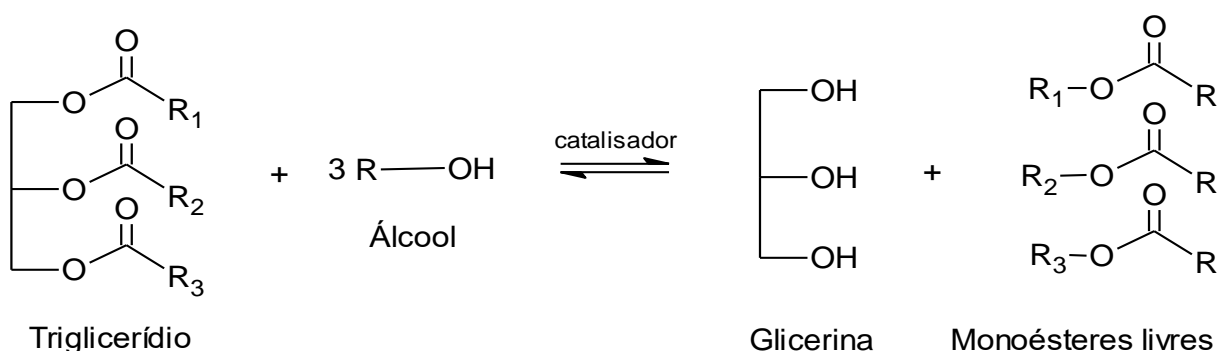


graxos livres é abaixo de 3% o melhor processo é a transesterificação. Para valores superiores a 3%, essa acidez provoca problemas operacionais, tais como a corrosão, entupimento na bomba e formação de depósitos (PEREIRA, 2017). Esses problemas podem ser amenizados pela reação de esterificação.

### 3.1.1 Reação de transesterificação

A reação de transesterificação é o processo mais utilizado, atualmente, para produção de biodiesel e pode empregar diversos tipos de álcoois, preferencialmente, os de baixo peso molecular como: metanol, etanol, propanol e butanol, sendo os mais estudados os álcoois metílico e etílico por possuírem uma cadeia curta fazendo com que o impedimento estérico seja menor (SORGATTO *et al.*, 2019). A Figura 2 apresenta de maneira genérica a reação de transesterificação de triglicerídeos com álcool na presença de um catalisador formando a glicerina e monoésteres de ácidos graxos.

**Figura 2 - Reação geral de transesterificação dos triglicerídeos.**



Fonte: Adaptada de AYAS *et al.*, 2018.

Essa reação se processa comumente na presença de um catalisador de caráter básico para gerar biodiesel e glicerina. Como a reação de transesterificação é reversível, o álcool, em geral, é adicionado em excesso para deslocar o equilíbrio para direção dos produtos e garantir maior rendimento (VIEIRA *et al.*, 2018). Ao término da reação de transesterificação, o biodiesel e a glicerina irão formar duas fases distintas e os reagentes não consumidos. Essas fases podem ser separadas por decantação. A fase contendo biodiesel pode ser purificada por lavagem, secagem e posterior filtração para remover os traços de catalisador, o álcool residual e a água (RODRIGUES, BORDADO e SANTOS, 2017).

Esse tipo processo reacional vem sendo base de várias pesquisas com diferentes matérias-primas. Hatrooshi, Eze e Harvey (2020) produziram biodiesel a partir de óleo de fígado de tubarão via transesterificação metílica, utilizando o ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ) e o hidróxido de sódio (NaOH) como catalisadores. Devido aos altos níveis de ácidos graxos livres, a transesterificação catalisada por NaOH foi menos efetiva resultando em conversão de 12% após 60 min. Enquanto o processo catalisado pelo ácido apresentou uma conversão de 40%, depois de 15 min, em ésteres metílicos de ácidos graxos. A transesterificação catalisada por  $H_2SO_4$  converteu 99% de óleo residual de fígado de tubarão em biodiesel após 6,5 h.

Benedicto e colaboradores (2019) fizeram uso da transesterificação metílica para converter óleo de girassol em ésteres metílicos, biodiesel, na presença de óxido de magnésio (MgO) e óxido de magnésio dopado com potássio ( $K^+ / MgO$ ). Para o sistema empregando MgO a conversão, após 15 horas de reação, foi de 45%, já para o sistema utilizando  $K^+ / MgO$  a conversão alcançou 98% em 30 minutos de reação. Em seguida houve a recuperação do catalisador  $K^+ / MgO$  e a reutilização em um novo processo de transesterificação, obtendo um percentual de conversão de 50% em 120 minutos, essa desativação foi justificada em termos de lixiviação do  $K^+$ .

Mohamad *et al.* (2018) realizaram o estudo da transesterificação do óleo de palma em biodiesel utilizando o metanol e catalisando a reação com o óxido de cálcio (CaO) e óxido de cálcio impregnado com dióxido de titânio (CaO-TiO<sub>2</sub>) na proporção de 1:1. O maior rendimento foi observado aos 150 minutos de reação, que foram 90% para o CaO e 93,33% para o CaO-TiO<sub>2</sub>. A adição do TiO<sub>2</sub> ao CaO melhorou a propriedade catalítica, aumentando a área superficial e a resistência dos sítios básicos, aumentando assim o desempenho catalítico do CaO-TiO<sub>2</sub>.

Son *et al.* (2018) produziram biodiesel a partir de borras de café úmidas com metanol supercrítico sem qualquer processo de pré-secagem. O metanol em condição extrema de temperatura e pressão substituiu o uso de catalisador e produziu, efetivamente, biodiesel via transesterificação *in situ* induzindo a borras de café mais porosas e aumentando a eficiência da extração e conversão de lipídios. O melhor resultado de conversão, 86,33%, foi obtido em condições reacionais de 270 °C, no tempo de 20 min e na razão molar álcool:óleo de 5:1.

Rocha, Oliveira e Franca (2019) utilizaram carvão ativado sulfonado, produzido a partir de sabugo de milho, como material precursor na reação de transesterificação etílica assistida por micro-ondas de óleo de soja. Em condições operacionais: razão molar álcool:óleo de 6:1, tempo de reação de 20 minutos, e resultando em uma fase de biodiesel com rendimento de 88,7%. Como o processo foi através de catalise heterogênea, isso permitiu

a recuperação e reutilização do catalisador. Sendo, o catalisador recuperado por centrifugação e lavado com acetona para remover reagentes e produtos aderentes não reagidos, e utilizado em outros cinco ciclos de reação de transesterificação subsequentes sem perda de sua atividade catalítica. Para os cinco ciclos, nas mesmas condições operacionais, o rendimento do éster permaneceu constante no valor médio de  $88 \pm 0,9\%$ .

### 3.1.2 Reação de esterificação

O processo de obtenção de ésteres a partir da substituição da hidroxila ( $-OH$ ) de um ácido carboxílico por um radical alcoxila ( $-OR$ ), proveniente do álcool, e geralmente, na presença do catalisador, é chamado de esterificação. Nessa reação, os ácidos carboxílicos reagem com álcoois para formar ésteres através de uma reação de condensação catalisada por ácido, orgânico ou inorgânico, forte como ilustrado na Figura 3 (ČEBULAR, BOŽIĆ e STAVBER, 2019). A esterificação vem sendo considerada uma rota promissora para a obtenção do biodiesel. São aplicados nesse tipo de processo, de uma forma geral, apenas álcoois de cadeia curta, como o metanol e o etanol. Isso acontece porque estes álcoois apresentam uma maior reatividade química e uma menor possibilidade de prejudicar a velocidade da reação por impedimento estérico, já que os grupos grandes, próximos a área de reação, reduzem a reatividade dos reagentes devido ao grande volume que as moléculas ocupam (OSATIASHTIANI *et al.*, 2016).

**Figura 3: Reação de esterificação de ácidos graxos livres**



Fonte: Adaptada de PEREIRA *et al.*, 2014.

A literatura reporta, nos últimos anos, pesquisas no âmbito da reação de esterificação direta com ácidos ou compostos químicos acidificados sem precisar transesterificar. Mueanmas *et al.* (2019) em uma investigação sobre produção de biodiesel via esterificação metílica, utilizando o óleo extraído do bagaço de café como matéria-prima e  $\text{H}_2\text{SO}_4$  como catalisador, alcançaram rendimento reacional acima de 95% na temperatura de  $65\text{ }^\circ\text{C}$ , no

tempo de 97 min e razão álcool:óleo 9:1. Como já relatado, a catalise homogênea apresenta suas desvantagens em relação a heterogênea o que faz com que catalisadores desse tipo seja difícil de remover do meio reacional.

Akinfalabi *et al.* (2019) realizaram o procedimento de esterificação direta para converter óleo de palma nas seguintes condições: tempo de reação de 90 min, temperatura de 65 °C, razão molar metanol:óleo de 10:1. Obtendo rendimento superior a 97% de ésteres metílico de ácido graxos, determinado pelo método analítico potenciométrico AOCS Ca 5a-40, que consiste na porcentagem em peso de ácidos graxos livres em relação ao ácido graxo predominante antes da conversão.

Reis *et al.* (2015) numa avaliação da resina sulfônica Amberlyst-35 como catalisador em reações de esterificação para a obtenção de biodiesel, utilizaram vários ácidos graxos (palmítico, oleico, esteárico e láurico) provenientes da destilação dos óleos vegetais de soja, coco e palma, assim como utilizaram diferentes álcoois metílico, etílico e butílico. Os melhores resultados de conversão em biodiesel foram obtidos na reação com butanol (láurico 100%, palmítico 97%, esteárico 100% e oleico 95%), seguido do metanol (láurico 97%, palmítico 93%, esteárico 90% e oleico 93%) e por último a reação com o etanol (láurico 87%, palmítico 86%, esteárico 90% e oleico 78%). As condições reacionais consistiram em relação álcool/ácido de 10:1, quantidade de catalisador de 5% (m/m, em relação ao ácido), sob agitação magnética por 6 h. As temperaturas das reações foram distintas para cada tipo de álcool, levando em consideração o ponto de ebulição de cada álcool no meio reacional, para o metanol a temperatura foi de 90 °C, no caso do etanol foi de 120 °C e no caso do butanol foi de 140 °C. Os autores afirmaram que o resultado da reação com butanol foi melhor, devido, provavelmente, a maior temperatura de reação, comparada com a dos demais álcoois testados.

Wang *et al.* (2019) conseguiram resultados consideráveis na reação de esterificação metílica do ácido palmítico, com 92% de conversão, catalisado por ácido fosfotúngstico (heteropoliácido a base de fosforo e tungstênio) à temperatura de 65 °C, proporção molar álcool:óleo 18:1 e no tempo reacional de 8 h.

O óleo de buriti (extraído do fruto da palmeira) serviu como base de pesquisa para Pantoja *et al.* (2019). Os autores conseguiram converter o óleo em ésteres metílicos via esterificação, usando o H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> como catalisador, e o melhor resultado obtido foi de 96,6% de conversão, sob condições experimentais: temperatura 50 °C, no tempo de 14 h, relação molar álcool:óleo de 18:1. Como já relatado, a catalise homogênea apresenta suas desvantagens em relação a heterogênea o que faz com que catalisadores desse tipo seja difícil de remover do meio reacional.

Farabi *et al.* (2019) sintetizaram carvão em pó a partir da pirólise da casca de palmeira e bambu, separadamente. O carvão em pó foi submetido a um processo de ativação via sulfonação por tratamento térmico com ácido clorosulfônico concentrado e aplicado na reação de esterificação metílica. Nas condições, metanol:óleo de palma de 15:1, temperatura de 65 °C e tempo de reação de 2 h. O resultado na conversão de óleo de palma em ésteres foi de 95% e 97%, usando o pó de carbono da casca de bambu e da casca de palmeira respectivamente.

Pozzo *et al.* (2019) avaliaram a atividade catalítica da Zeólita, na forma de prótons (HY 80), na síntese dos ésteres metílico de óleo de soja por reação de esterificação. Observaram a conversão de ácidos graxos livres em torno de 95% após 6 horas de reação, sob condições de temperatura de 68 °C, e proporção molar álcool:óleo 6:1. Os autores sugerem que a síntese de ésteres (biodiesel) a partir de matérias-primas com alta acidez pode ser realizada usando uma esterificação de pré-tratamento catalisada por zeólita.

Os ésteres são, geralmente, obtidos a partir da reação do ácido graxo com um álcool. Como a reação de esterificação é reversível e lenta, é necessário um catalisador ácido para acelerar a reação, devido à necessidade de prótons para iniciar a reação. As reações de esterificação podem ser realizadas, preferencialmente, utilizando catalisadores homogêneos ácidos, mas esse processo tem efeito tóxico, corrosivo e são difíceis de serem removidos da mistura reacional. Em contra partida, os catalisadores heterogêneos são propícios para a substituição dos catalisadores homogêneos, de modo geral na obtenção de ésteres derivados de óleos residuais (YILMAZ, SERT e ATALAY, 2018).

Em alguns processos é necessário fazer adaptações para realizar a produção de biodiesel. Silva, Farias e Costa (2019) avaliaram o tratamento térmico do catalisador magnético ( $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ) aplicado na produção de biodiesel, converteram óleo de fritura por transesterificação e esterificação simultânea. Os autores fizeram a conversão via etílica e metílica a fim de comparar as fases ativas, nas condições reacionais: temperatura 180 °C, razão molar álcool:óleo 12:1 e no tempo de 1 h. Eles realizaram os testes em triplicatas e constataram que a rota metílica teve a melhor atividade catalítica. A maior conversão foi de 84,1% para a rota metílica contra 71,1% para a etílica. Os autores justificaram tal resultado pelo fato do metanol ser mais reativo e o mais usado nestas reações por razões de natureza física e química (cadeia curta e polaridade), levando a maiores conversões. Porém, os autores ressaltaram que a diferença de 13% a favor da rota metílica, não se torna significativo considerando a toxicidade do metanol, a sua produção e seu valor agregado de mercado, visto que o mesmo é proveniente do petróleo.

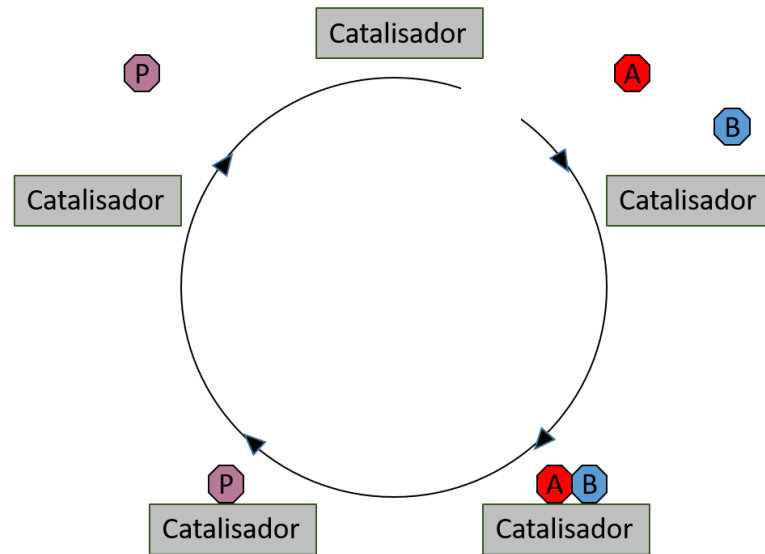
Kumar e Purayil (2019) em seus estudos de otimização da produção de ésteres etílicos a partir de óleo de amendoim realizaram o procedimento em duas etapas. Primeiro diminuíram a quantidade de ácidos graxos livres por esterificação de 4,85% para 0,86%, utilizando as condições reacionais: razão molar álcool:óleo 6:1, à 60 °C, tempo de 2 h e na presença do ácido sulfúrico como catalisador. Na segunda etapa foi realizado a transesterificação nas condições reacionais: molar álcool:óleo 9:1, temperatura de 60 °C, no tempo de 90 min e catalisaram com 1% de hidróxido de potássio. O resultado obtido nessas condições foi de 95,49% de biodiesel.

Satraidi *et al.* (2019) avaliaram a produção de biodiesel a partir da reação simultânea de esterificação e transesterificação. O catalisador utilizado foi o CaO, obtido através de osso de frango, e impregnado com cloreto férrico (FeCl<sub>3</sub>). A matéria prima empregada foi o óleo de cozinha usado e a reação foi submetida a condições: razão molar metanol:óleo 8:1, na temperatura de 65 °C e tempo reacional de 3 h, obtendo um rendimento de 22% de biodiesel. Os autores afirmaram que a quantidade de álcool utilizado influenciou no rendimento.

### 3.2 CATALISADORES

Baskar, Selvakumari e Aiswarya (2017) compreendem que para a obtenção do biodiesel, o processo de catálise pode ser homogêneo, heterogêneo ou enzimático. No entanto, os processos de catálise foram introduzidos 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). Kakaei, Esrafil e Ehsani (2019) e Bernado-Gusmão, Pergher e Santos (2017) definem os processos de catálise como a adição em pequenas quantidades de uma substância que influencia a cinética de uma reação química sem que ela seja intrinsecamente consumida. A adição do catalisador (Figura 4) visa diminuir a energia de ativação (E<sub>a</sub>) 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 5 da página a seguir.

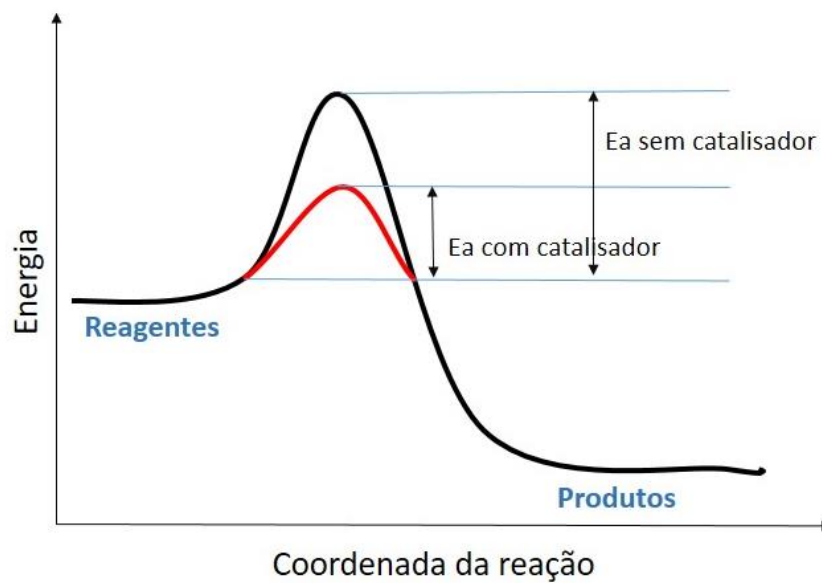
**Figura 4: Influência do catalisador na reação química.**



Fonte: Adaptada de KAKAEI, ESRAFILI e EHSANI, 2019.

A reação catalítica consiste em várias etapas nas quais os reagentes (A e B) absorvem e reagem com o catalisador, formam o produto (P) e, finalmente, se separam do catalisador. Então, o catalisador liberado está pronto para entrar em um novo ciclo catalítico (KAKAEI, ESRAFIL e EHSANI, 2019).

**Figura 5 - Cinética reacional com e sem o uso de catalisador.**



Fonte: Adaptada de VALLENCE, 2017.

Embora esse 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 catálises empregados para a produção de biodiesel são classificados quanto à fase em que os catalisadores se apresentam com os reagentes.

A catálise homogênea é definida como sendo aquela que ocorre quando reagentes e catalisador se encontram em uma mesma fase do sistema reacional (Baskar, Selvakumari e Aiswarya, 2017). Apresenta alta seletividade, alto rendimento, ocorre em temperaturas amenas, e os parâmetros reacionais como temperatura e pressão podem ser facilmente controlados. No entanto, existem as dificuldades durante a etapa de purificação do biodiesel e corrosão dos equipamentos utilizados na reação, que são algumas das desvantagens que este processo apresenta, juntamente com alguns resíduos gerados na reação, o que pode elevar os custos do produto final (FRANÇA, 2016; ABDULLAH *et al.*, 2017).

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 do sólido, aumentando a concentração dos reagentes na superfície. Logo, apresenta algumas vantagens em relação a catálise 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, a separação da glicerina do biodiesel por decantação, a reutilização do catalisador e a não produção de sabão quando este é usado. Assim sendo, 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 (FRANÇA, 2016; THANGARAJ *et al.*, 2019).

Várias classes de compostos químicos têm sido propostos como catalisadores em potencial para a produção do biodiesel. Logo, os óxidos inorgânicos, sais inorgânicos, compostos de coordenação, resinas trocadoras de íons, líquidos iônicos, ácidos orgânicos, entre outros, são materiais promissores na catálise heterogênea (SALVADOR *et al.*, 2016). Entre as várias classes, os óxidos inorgânicos se adequam 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 (CINTRA *et al.*, 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,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{ZrO}_2$ , porosas e mesoporosas, polioxometalatos (POM), a família



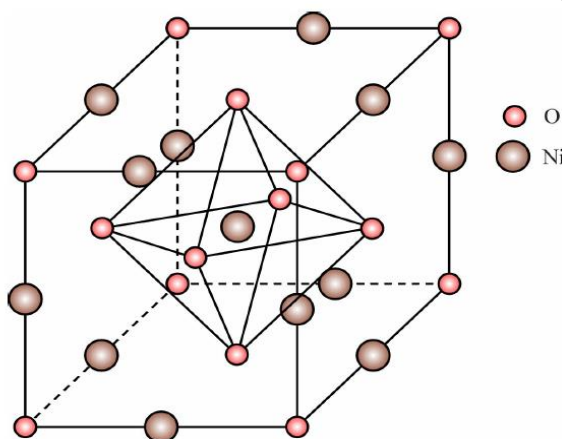
dos fosfatos (por exemplo, VPO,  $\text{FePO}_4$ , ácido fosfórico de sílica (SPA)), óxidos mistos multicomponentes (molibdatos, antimonatos, tungstos, etc.), perovskitas, hexaaluminatos, etc. Os óxidos metálicos tornaram-se proeminentes em meados da década de 1950, quando foram utilizados para catalisar 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 (HARA, NAKAJIMA e KAMATA, 2015). 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).

### 3.2.1 Óxido de níquel

O NiO adota a estrutura do cloreto de sódio ( $\text{NaCl}$ ), a estrutura conceitualmente simples e comumente conhecida como estrutura de sal de rocha (GRACIEN *et al.*, 2019). A Figura 6 ilustra a estrutura cúbica de fase centrada, em que o átomo de níquel assume posições intersticiais em coordenação octaédrica e nas extremidades dos octaedros os oxigênios (CHEN *et al.*, 2017). 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  $90^\circ$  (CORDEIRO, 2015).

**Figura 6 – Modelo estrutural do Óxido de Níquel.**



Como muitos outros óxidos metálicos, o NiO é muitas vezes não estequiométrico, o que significa que a relação Ni:O desvia de 1:1. Essa não estequiometria é acompanhada por uma mudança de cor, o NiO, estequiométrico e o não estequiométrico, apresentam coloração verde e preto, respectivamente. Os estados  $\text{Ni}^{2+}$  e  $\text{O}^{2-}$  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 (CHAUHAN e TIWARI, 2018).

O óxido de níquel é um importante material por atuar como catalisador em oxidações e reduções possuindo propriedade óptica, elétrica e magnética (TIAN *et al.*, 2018). Tem sido usado como material antiferromagnético, filmes eletrocromicos, materiais heterogêneos catalíticos, supercapacitores eletroquímicos, amplificador óptico e lasers sintonizáveis, dispositivos fotovoltaicos, adsorventes de sensores de gás, sensores químicos funcionais e como fotocatalisador (AMIRZHANOVA *et al.*, 2019).

Além de ser utilizado como fotocatalisador na forma de nanopartículas, o NiO apresenta características únicas e bom desempenho durante o processo, bem como a sua reutilização. Bashir *et al.* (2019) afirmam que dependendo de sua utilização as nanopartículas de NiO têm maiores potenciais como fotocatalisadores em comparação com outras nanopartículas como  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Os autores também sintetizaram as nanopartículas de NiO pelo método de biossíntese, calcinaram a  $500\text{ }^\circ\text{C}$  por 2 h e aplicaram na fotodegradação de cianeto livre, em que a eficiência máxima de oxidação fotocatalítica foi de 84% após a irradiação da luz ultravioleta por 30 min.

Nanopartículas de NiO foram sintetizadas por decomposição do acetato de níquel a  $500\text{ }^\circ\text{C}$  por 2 h e utilizadas como eletrocatalisadores, por Yang *et al.* (2019), no crescimento de nanotubos de carbonos com o intuito de promover a reação de evolução de hidrogênio em solução alcalina. Os autores destacaram o material como promissor em dispositivos de separação de água para produção em longa escala de combustível de hidrogênio.

Sutar, Barkul e Patil (2019) prepararam NiO em escala nano pelo método de precipitação para aplicação na redução catalítica do p-nitrofenol e do p-aminofenol. O catalisador NiO calcinado a  $500\text{ }^\circ\text{C}$  por 4 h se mostrou ativo para as reduções, principalmente, para a do p-nitrofenol. Os autores avaliaram que o catalisador tem uma atividade consideravelmente boa para esta reação do que outros catalisadores devido as propriedades que o NiO apresenta.

Diante das propriedades que o óxido de níquel apresenta, ele vem sendo bastante investigado na literatura, logo diferentes métodos de obtenção tem sido estudados, a Tabela 1 descreve alguns desses métodos estudados na literatura, 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 – Trabalhos baseados em óxidos de níquel.**

	<b>Referência</b>	<b>Método</b>	<b>Temperatura(°C)</b>	<b>Aplicações</b>
<b>1</b>	Bashir <i>et al.</i> (2019)	Biossíntese	500 por 2h	fotodegradação de cianeto livre
<b>2</b>	Yang <i>et al.</i> (2019)	Decomposição química	500 por 2h	Produção de Hidrogênio
<b>3</b>	Sutar, Barkul e Patil (2019)	Precipitação	500 por 4h	redução catalítica do p-nitrofenol e do p-aminofenol
<b>4</b>	Caldas <i>et al.</i> (2015)	Sol-gel	400 por 4h	Produção de pilhas a combustível.
<b>5</b>	Melo <i>et al.</i> (2006)	Precusores poliméricos	800 por 4h	Materiais fotoluminescentes
<b>6</b>	Krishnakanth <i>et al.</i> (2016)	Coprecipitação	400 e 700 por 2h	Estudo das propriedades estruturais e magnéticas
<b>7</b>	Thambidurai <i>et al.</i> (2020)	Coprecipitação	400 por 2h	Atividade Bactericida
<b>8</b>	Abreu <i>et al.</i> (2017)	Coprecipitação	1000 e 1100 por 2-4h	Biodiesel
<b>9</b>	Harraz <i>et al.</i> (2010)	Sol-gel	750 por 5 h	Fotodegradação de EDTA
<b>10</b>	Oliveira <i>et al.</i> (2016)	Hidrotermal	300 por 2h	Oxidação do metanol

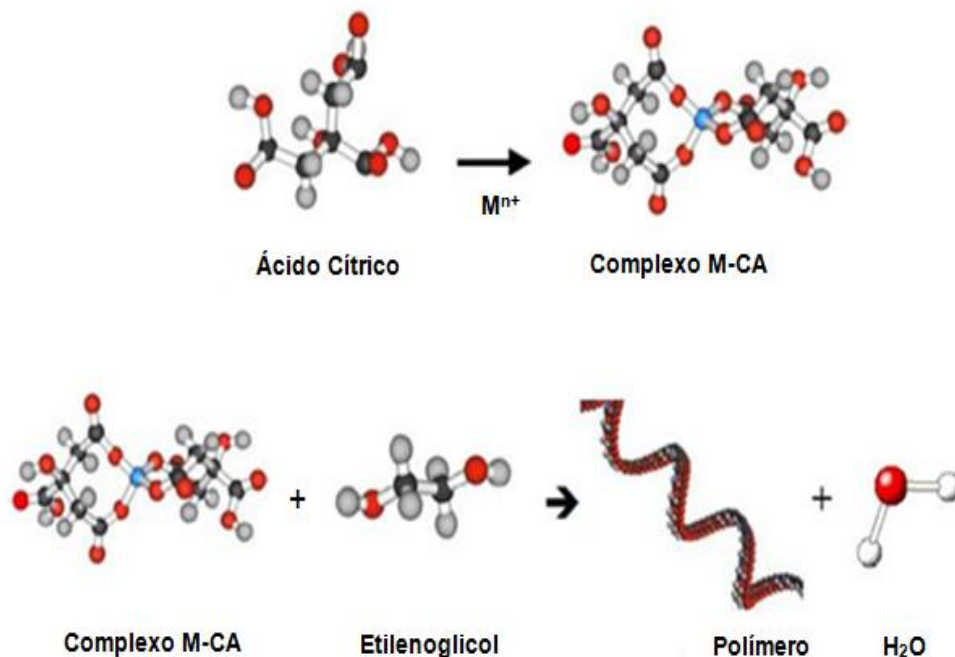
Fonte: Própria, 2020.

O método sol-gel observado na Tabela 1 é descrito como a preparação de polímeros inorgânicos ou cerâmicas a partir da solução através de uma transformação de precursores líquidos para uma solução coloidal e, finalmente, para uma estrutura de rede chamada gel (DANKS, HALLB e SCHNEPP, 2016; ESPOSITO, 2019). Ainda de acordo com os métodos descritos na Tabela 1, o método de coprecipitação consiste basicamente em uma reação química entre o precursor e o mineralizante sob aquecimento e agitação (ACCARDO *et al.*, 2019), o método poliol consiste na redução de um sal inorgânico, por um poliol, geralmente o etilenoglicol, a elevadas temperaturas (MOUMEN *et al.*, 2019).

### 3.2.2 Método dos precursores poliméricos

O método dos precursores poliméricos (Figura 7) vem se destacando por seu custo-benefício, simplicidade, qualidade cristalina, alta homogeneidade e controle exato de estequiometria na síntese de partículas de tamanho manométrico, além de garantir alta reprodutibilidade do material (LIMA *et al.*, 2020). Esse método é uma derivação do método Pechini (1967), o qual 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, distribuídos de forma homogênea por toda a estrutura polimérica (GUALBERTO, 2018).

**Figura 7 – Representação esquemática do método Precursor Polimérico.**



Fonte: SILVA, 2016.

Existem vários trabalhos na literatura reportando óxidos sintetizados pelo método dos precursores poliméricos, entre eles óxidos de zircônio, titânio, silício, zinco, ferro, cromo, estanho, nióbio etc. Esses óxidos podem ser obtidos na forma pura, dopados ou sulfatados para melhorar suas propriedades.

Li *et al.* (2019) sintetizaram compósitos a base de óxido de estanho dopado com antimônio ( $Sb_x Sn_{1-x} O$ ) nas razões molares  $[Sb]/[Sn]$  de 0, 5%, 15%, 25%, 35% e 50% pelo método dos precursores poliméricos. O óxido dopado revestiu o dióxido de titânio ( $TiO_2$ ). A

mistura foi calcinada a 200, 400, 550, 650 e 800 °C por 2 h. O aumento da temperatura de calcinação resultou em picos característicos mais intensos e mais estreitos com tamanho médio das partículas de 9,93 nm, Sugerindo a melhor qualidade cristalina na dopagem de 35% de antimônio. Os autores consideraram o método de síntese simples e amigável ao meio ambiente.

Gonçalves *et al.* (2019) descreveram o desenvolvimento de SiO<sub>2</sub> por dois métodos químicos diferentes: precursor polimérico e sol-gel. Essas amostras foram utilizadas como adsorventes de íons metálicos Mn (II). O SiO<sub>2</sub> obtido pelo método precursor polimérico apresentou a maior capacidade de adsorção, provavelmente, devido a sua maior área específica.

Oliveira *et al.* (2018) sintetizaram pelo método dos precursores poliméricos o óxido de zinco (ZnO) e o óxido de zinco dopado com nitrogênio (ZnO:N) e avaliaram a fotoatividade em reações redox. Dentre as amostras analisadas, o ZnO foi a que apresentou menor tamanho de cristalito (14 nm) e, apesar disso, apresentou uma das menores atividades fotocatalíticas na produção de CH<sub>4</sub> pela degradação do corante rodamina B, sugerindo que a possível presença de nitrogênio na rede cristalina de ZnO pode afetar positivamente o desempenho fotocatalítico do material.

### 3.2.3 Óxidos sulfatados

Os catalisadores sólidos sulfatados são descritos na literatura como catalisadores superácidos. Óxidos metálicos podem passar pelo processo de sulfatação para se tornarem catalisadores sólidos superácidos. Esses tipos de catalisadores são responsáveis por substituir ácidos como: H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, fluorídrico (HF), fosfórico (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>), clorídrico (HCl) e ácido p-tolueno sulfônico (CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>3</sub>H), uma vez que esses ácidos aplicados na reação de esterificação via catalise homogênea, promovem excelentes resultados. Porém, sua remoção do meio reacional após a conversão de ácidos graxos em ésteres se torna difícil dificultando a sua reutilização, além de provocar corrosão dos equipamentos utilizados na reação. Concomitantemente, tem se pensado na utilização de catalisadores ácidos heterogêneos para diminuir esses problemas durante o processo (NIU *et al.*, 2018).

Istadi *et al.* (2015) destacaram que a superacidez em óxidos metálicos é devido a formação de sítios ácidos de Bronsted próximos aos sítios ácidos de Lewis nos quais a interação entre os dois aumenta a atividade catalítica dos catalisadores. A presença dos íons sulfato causam uma deficiência de carga no íon metálico formando os sítios ácidos de Lewis,

já os sítios ácidos de Bronsted estão presentes devido a presença de água na estrutura do material.

Os óxidos de metais sulfatados têm sido um dos ácidos sólidos mais estudados devido a sua forte acidez e alta atividade em diversas reações orgânicas, como abertura de anéis, acoplamento e alquilação a temperaturas mais baixas. Na Tabela 2 encontram-se alguns trabalhos de óxidos sulfatados, bem como suas aplicações em diversas reações. Na Tabela 2 observamos dois métodos de sulfatação, o método de sulfatação por imersão que consiste na agitação do óxido já preparado imerso em solução que contendo íons sulfato e o segundo consiste na impregnação de íons sulfato durante a preparação do óxido de interesse.

**Tabela 2: Trabalhos baseados em vários óxidos sulfatados.**

Seção	Método de sulfatação	Materiais sulfatados	Aplicações	Referência
1	Imersão	ZrO <sub>2</sub>	Inversão da sacarose e esterificação da glicerina.	MIRANDA <i>et al.</i> (2015)
2		Ti/ZrO <sub>2</sub>	Redução de NO	FAN <i>et al.</i> (2017)
3		Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , TiO <sub>2</sub> e ZrO <sub>2</sub>	Conversão de ciclohexano a alcanos na faixa do diesel	MAO, MA e WANG (2010)
4		Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - SiO <sub>2</sub>	Síntese de éteres polioximetilenodimetilados	LI <i>et al.</i> (2015)
5	Impregnação	Ni/ZrO <sub>2</sub>	Isomerização do n-hexano	KAMOUN <i>et al.</i> (2012)
6		ZrO <sub>2</sub>	Produção de biodiesel	LUO <i>et al.</i> (2017)
7		ZrO <sub>2</sub>	Produção de biodiesel	HIDAYAT e SUTRISNO (2017)
8		ZrO <sub>2</sub>	Esterificação do ácido acético	LIAO <i>et al.</i> (2011)
9		ZrO <sub>2</sub>	Obtenção da Cumarina	El-Dafrawy <i>et al.</i> (2017)

Fonte: Própria, 2020.

Óxidos sulfatados têm sido também empregados como catalisadores na reação de esterificação como relata El-Dafrawy *et al.* (2017) e Da Conceição *et al.* (2016). Da Conceição *et al.* (2016) fizeram uso de óxido de nióbio sulfatado como catalisador na obtenção de ésteres etílicos através do óleo de palma, utilizando reação de transesterificação e

esterificação simultânea e conseguiu teor de ésteres na reação de 99,2% e a viscosidade em torno de 4,5 mm<sup>2</sup>/s.

Na Tabela 2 foi observado que um dos óxidos de maior interesse para a sulfatação descrito na literatura é o ZrO<sub>2</sub>. Miranda *et al.* (2015) sulfataram o ZrO<sub>2</sub> pelo método de imersão. A amostra foi mergulhada em 15 mL de solução de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1M por 30 min. A solução foi agitada suavemente com uma barra magnética e mantida a 50 °C. O sólido final foi então filtrado à vácuo e seco durante a noite a 100 °C num forno. O material foi finalmente calcinado a 400 °C em ar por 2 h.

Luo *et al.* (2017) sulfataram o ZrO<sub>2</sub> por dois métodos diferentes e aplicaram na reação de transesterificação. O primeiro foi durante a obtenção do ZrO<sub>2</sub>, o qual Chamou de método de um modelo de cristal líquido (LCT) em etapa única, e calcinado a diferentes temperaturas (400, 550, 650 °C). O segundo procedimento foi por impregnação e calcinado a 550 °C. Os autores chegaram à conclusão que o método LCT de um passo, comparado à rota convencional de dois passos, alcançou a síntese bem-sucedida de nanopartículas mesoporosas de 4,6 nm com maior área de superfície (162 m<sup>2</sup> / g), favorecendo a formação de mais sítios ácidos, maior acidez e menores partículas de ZrO<sub>2</sub> tetragonal. Melhorando assim o desempenho catalítico da sulfatação para a produção de biodiesel a partir da transesterificação do óleo de soja com metanol.

El-Dafrawy *et al.* (2017) sintetizaram ZrO<sub>2</sub> dopado com Zn pelo método de precipitação. Em seguida realizaram a sulfatação por impregnação e calcinaram nas temperaturas 400, 500, 600 e 800 °C por 3 horas para obtenção de cumarina a partir de plantas. A amostra calcinada à 600 °C foi a que promoveu o maior rendimento na reação, maior quantidade de cumarina. Ao aumentar a temperatura de calcinação para 800 °C, a produção de cumarina diminuiu. Os autores atribuíram essa diminuição ao enxofre (grupo do sulfato) na superfície da amostra, que é responsável pelos sítios ativos da zircônia sulfatada, que se decompõe. Segundo eles, o teor de enxofre é inversamente proporcional à temperatura de calcinação, de modo que, a atividade do catalisador diminui com o aumento na temperatura de calcinação.

Diante de toda a contextualização, com o intuito de obter um catalisador com efetiva atividade catalítica e que apresenta-se características ácida, será relatado no tópico seguinte a metodologia de preparação do NiO simples, através do método dos precursores poliméricos, e o óxido de níquel sulfatado (NiO-SO<sub>4</sub>) por imersão pela simplicidade do processo. Uma vez que, na literatura, a luz do nosso conhecimento, não foi encontrado relatos para este tipo de

óxido sulfatado como catalisador na reação de transesterificação e esterificação de ácidos graxos.



## 4 METODOLOGIA

### 4.1 PREPARAÇÃO DOS CATALISADORES

Os reagentes utilizados para a preparação do óxido de níquel, simples e sulfatados, pelo método dos precursores poliméricos são apresentados na Tabela 3.

**Tabela 3 – Reagentes utilizados na preparação do óxido de níquel simples e sulfatado.**

Reagente	Fórmula	Pureza	Fabricante
Nitrato de níquel	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	99%	Dinâmica
Etilenoglicol	$\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	99%	Synth
Ácido cítrico anidro	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$	99%	Synth
Ácido sulfúrico	$\text{H}_2\text{SO}_4$	95-98%	Neon

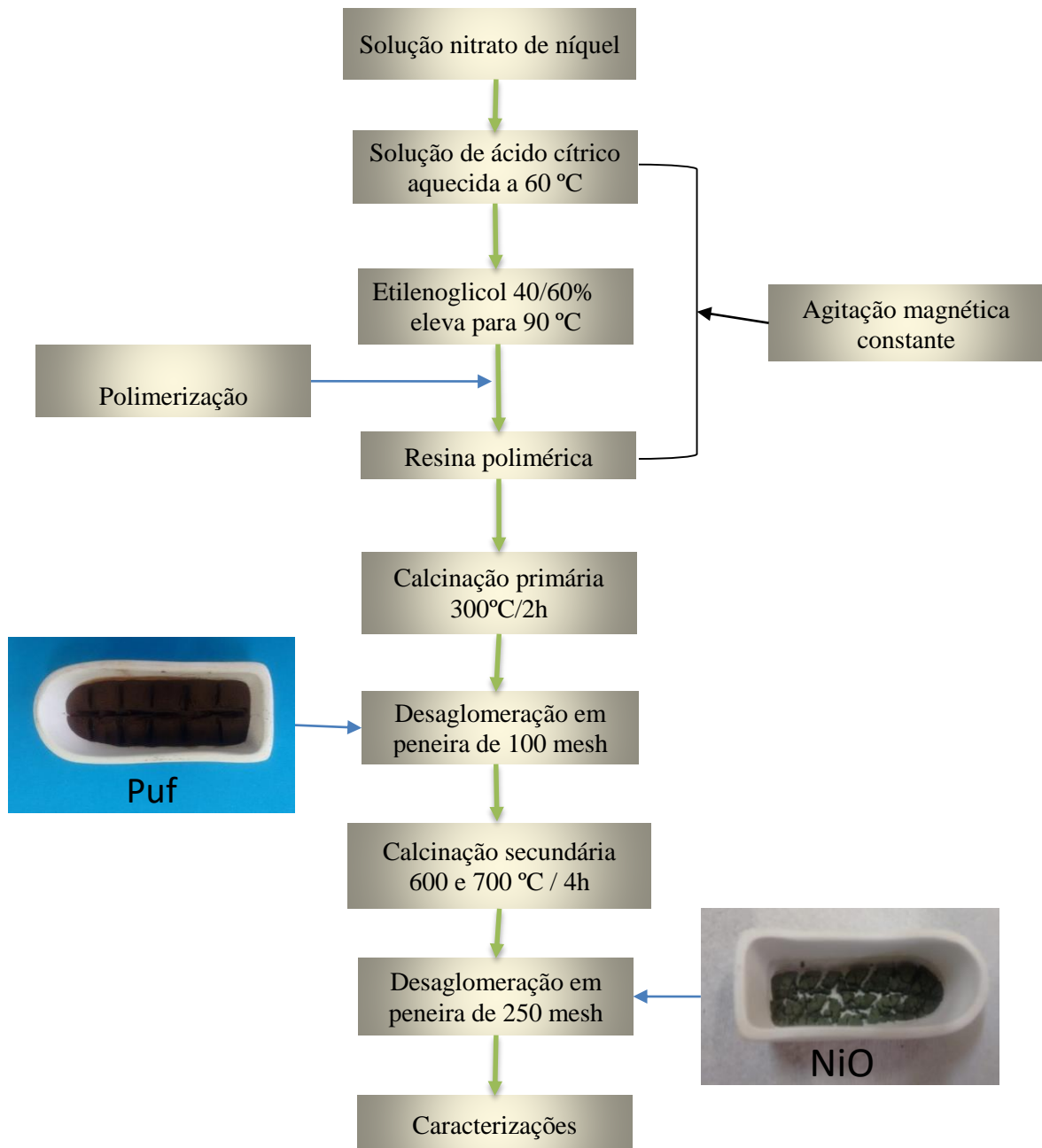
Fonte: Própria, 2020.

#### 4.1.1 Síntese do catalisador NiO

Inicialmente, seguindo a proporção molar ácido cítrico:nitrato de níquel de 3:1, pesou-se aproximadamente 7,7237 g de ácido cítrico e 3,8969 g do nitrato de níquel em uma balança analítica, depois, diluiu-se ambas as substâncias em água destilada, em béqueres diferentes. Em seguida, no ácido cítrico, sob agitação magnética constante e a temperatura em 60 °C, foi adicionada a solução de nitrato de níquel lentamente, utilizando o auxílio de uma bureta em que o gotejamento foi mais eficaz. Depois de adicionada toda a solução de nitrato, esperou-se 15 min para garantir a total homogeneização e adicionou-se o etilenoglicol, numa proporção 40/60% em massa de ácido cítrico. Elevou-se a temperatura para 90 °C, para que ocorresse a polimerização e a redução da solução a, aproximadamente, 30%. Posteriormente, a resina polimérica viscosa formada foi levada para uma mufla a 300 °C por 2 horas, a fim de suceder a calcinação primária, em que 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. O pó foi submetido a uma segunda calcinação a temperaturas de 600 e 700 °C por 4 horas, com o objetivo de obter a estrutura desejada, em seguida, desaglomerado e peneirado, em peneira de 250 mesh. Após preparado o NiO à 600 e 700 °C, uma parte foi caracterizado por DRX, IV,

Raman e UV-Vis. E outra parte da amostra foi realizada a sulfatação. A Figura 8 ilustra todo o procedimento de preparação do óxido de níquel.

**Figura 8 – Fluxograma de preparação do óxido de níquel.**

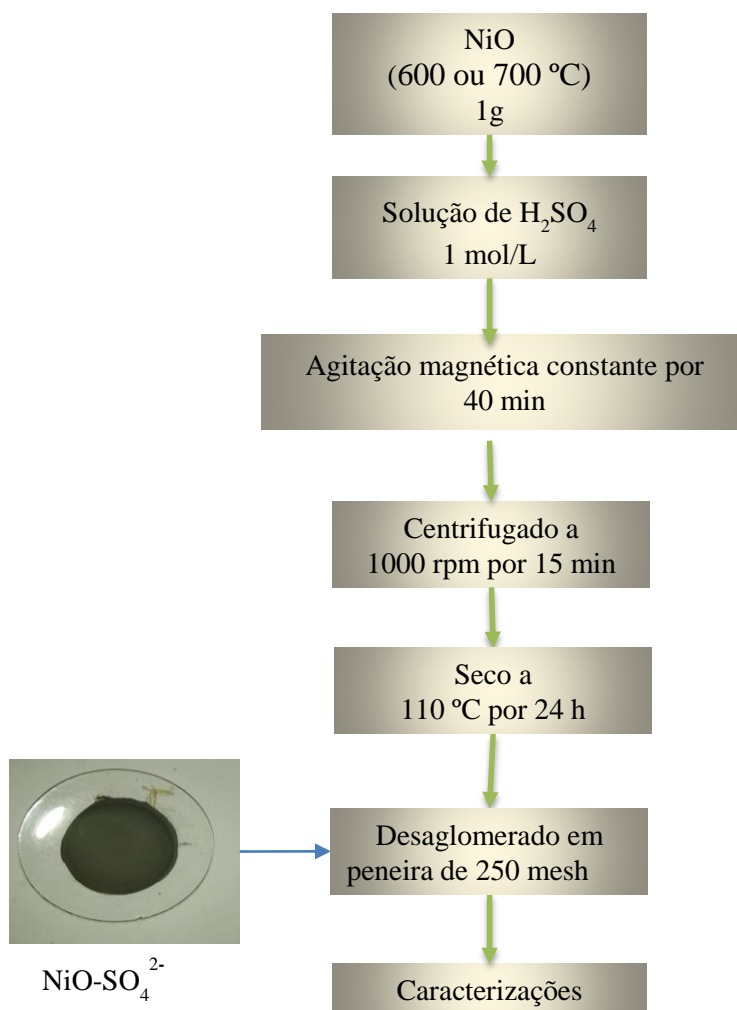


Fonte: Própria, 2020.

#### 4.1.2 Síntese do catalisador NiO-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>

A sulfatação foi realizada por imersão do NiO em uma solução de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, o método utilizado foi baseado no trabalho de Fan *et al.* (2017). Inicialmente, as amostras de NiO calcinadas a 600 e 700 °C foram imersas em 54 mL da solução de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1 mol/L por 40 min com agitação a temperatura ambiente. Posteriormente, a fim de separar as fases, a solução foi centrifugada à 1000 rpm por 15 min, a amostra de NiO sulfatada foi transferida para um vidro de relógio e colocada na estufa para secar a 110°C por 24 horas. A desaglomeração do material foi feita utilizando um almofariz e uma peneira de 250 mesh, em seguida caracterizado por DRX, IV, Raman e UV-VIS. A Figura 9 ilustra de forma simples a sulfatação do NiO.

**Figura 9: fluxograma da sulfatação do NiO.**



## 4.2 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO DO NiO e NiO-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>

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 esse grupo de pesquisa.

### 4.2.1 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, corrente de 30 mA e com radiação K $\alpha$  de 1.54056 Å. As fendas utilizadas foram: divergência 1°, dispersão 1° e a fenda de recepção de 0,3 mm, com varreduras na faixa de  $2\theta = 10-75^\circ$ . Os parâmetros de rede foram calculados através do programa REDE 93 e PEAKFIT e a largura à meia altura (FWHM) foi calculado pelo programa PEAKFIT. O cálculo do tamanho do cristalito foi realizado a partir da equação 1 de Scherrer (Dc).

$$D_c = \frac{0,9 \lambda}{\beta \cos \theta} \quad (\text{Eq. 1})$$

Em que:

$\lambda$  é o comprimento de onda da radiação eletromagnética aplicada;

$\theta$  é o ângulo de Bragg ou ângulo de difração e;

$\beta$  é a largura à meia altura do pico mais intenso.

### 4.2.2 Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho

Os espectros de absorção na região do Infravermelho permite verificar os perfis das bandas dos espectros com base nas frequências vibracionais das moléculas possibilitando verificar as possíveis espécies químicas presentes nos materiais. As análises foram obtidas utilizando um Espectrômetro, da marca SHIMADZU modelo IRPRESTIGE-21, e foram registrados na região de 4000-400 cm<sup>-1</sup> no modo transmitância. As amostras foram obtidas pelo método de pastilha de KBr, em que 1 mg de amostras foram homogeneizadas com 99 mg de brometo de potássio em um almofariz de ágata. Essa mistura foi compactada numa prensa hidráulica à 80 kgf para formação de uma pastilha.

### 4.2.3 Espectroscopia Raman

As análises Raman foram feitas com a finalidade de identificar os modos vibracionais ativos nesta técnica, referentes as ligações da estrutura dos compostos. Os espectros foram obtidos a partir de um espectrofotômetro Micro-Raman InVia da marca Renishaw com laser de Ar e potência de 20 mW, comprimento de onda de 514 nm e utilizando lente objetiva de 50x. A varredura foi feita no intervalo de 200-2000  $\text{cm}^{-1}$ .

### 4.2.4 Espectroscopia de Absorção na Região do UV-Vis

Os espectros de absorção na região do UV-Vis permitiu uma avaliação das transições eletrônicas do cátion. Os espectros foram obtidos utilizando um Espectrofotômetro, marca SHIMADZU, modelo UV-2550 e registrados na região de 190 a 900 nm.

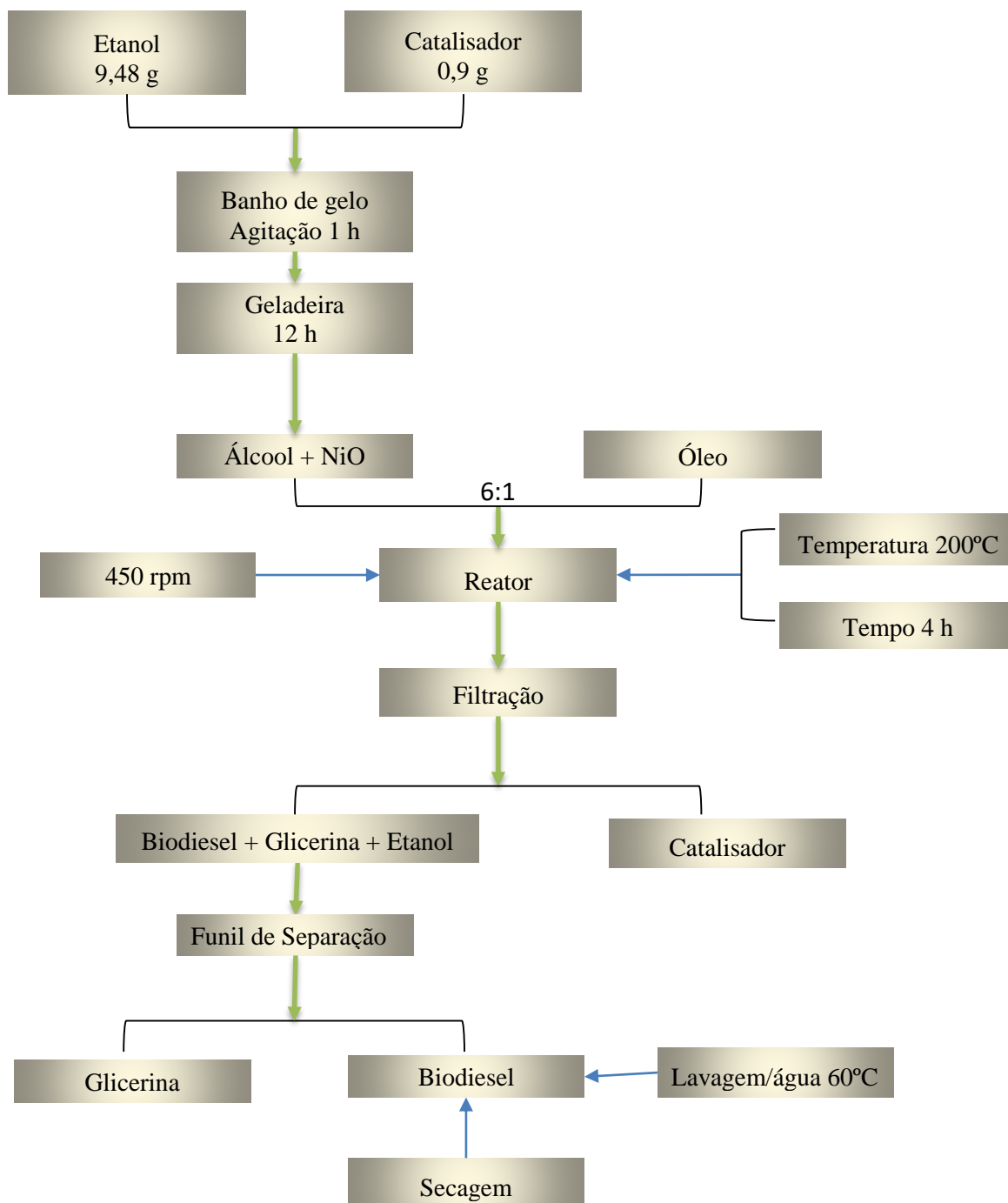
## 4.3 TESTES CATALÍTICOS

Os testes catalíticos foram realizados em sistema pressurizado composto por um reator, modelo PARR 4848 do tipo autoclave, feito de aço inox, volume de 300 mL como ilustrado na Figura 10. As condições reacionais para a obtenção do biodiesel foram, baseados no trabalho de Nascimento 2018, sendo utilizados 30 g de óleo, 0,9 g do catalisador, 6:1 proporção molar etanol:óleo, 200 °C a temperatura e 450 rpm a agitação, como ilustrado na Figura 11.

**Figura 10 – Reator modelo PARR 4848 utilizado para a transesterificação/esterificação.**



**Figura 11 – Fluxograma de obtenção do biodiesel.**



Fonte: Própria, 2020.

Os testes catalíticos foram realizados utilizando o mecanismo reacional catalítico heterogêneo básico. Inicialmente, para ativação do catalisador houve a secagem do catalisador em estufa a 110 °C para remover a umidade. Em seguida, preparou-se o alcoóxido, a adsorção do álcool no catalisador, ou seja, colocou-se em contato 3% do catalisador com o álcool etílico em banho de gelo por 1 hora com agitação, o banho de gelo foi utilizado para evitar a

evaporação do álcool. Em seguida, a mistura foi armazenada na geladeira por no mínimo 12 horas. Para o teste de transesterificação, o alcoóxido foi transferido para o reator juntamente com o óleo de soja comercial ou o óleo residual de frituras. A reação foi realizada a temperatura de 200 °C com uma taxa de aquecimento de 2 °C/min e 450 rpm por 4 horas, o tempo de reação só foi contabilizado quando a temperatura chegou aos 200 °C. Passado esse tempo, os produtos dos testes catalíticos foram filtrados para separar o catalisador. O produto da reação foi então lavado com água morna à 60 °C por três vezes no funil de separação. Uma vez retirada toda a glicerina, passou-se o biodiesel por um processo de secagem à vácuo, e colocado na estufa a 100 °C por 1 h para que o álcool remanescente e a água fossem completamente, eliminados.

#### 4.4 TÉCNICA DE CARACTERIZAÇÃO DO PRODUTO FINAL DOS TESTES CATALÍTICOS

Os produtos finais dos testes catalíticos foram avaliados por medida de viscosidade cinemática.

##### 4.4.1 Viscosidade Cinemática

A análise da viscosidade Cinemática do biodiesel foi realizada em um viscosímetro da marca JULABO, modelo V18 (Figura 12). Esta análise é a medida da resistência interna ao escoamento de um líquido relacionado ao tempo que este líquido levará para passar por um capilar sob determinada temperatura. O cálculo para a viscosidade cinemática foi realizado por meio da equação 2.

$$\mathbf{v = C \times t} \quad (\text{eq. 2})$$

Onde:

**v** é a viscosidade cinemática;

**C** é a constante capilar do viscosímetro (0,03301 mm<sup>2</sup>/s<sup>2</sup>) correspondente a temperatura de 40°C e;

**t** é o tempo de escoamento (s).

**Figura 12 – Viscosímetro, modelo V18, utilizado para as análises desta pesquisa.**



Fonte: Própria, 2020.

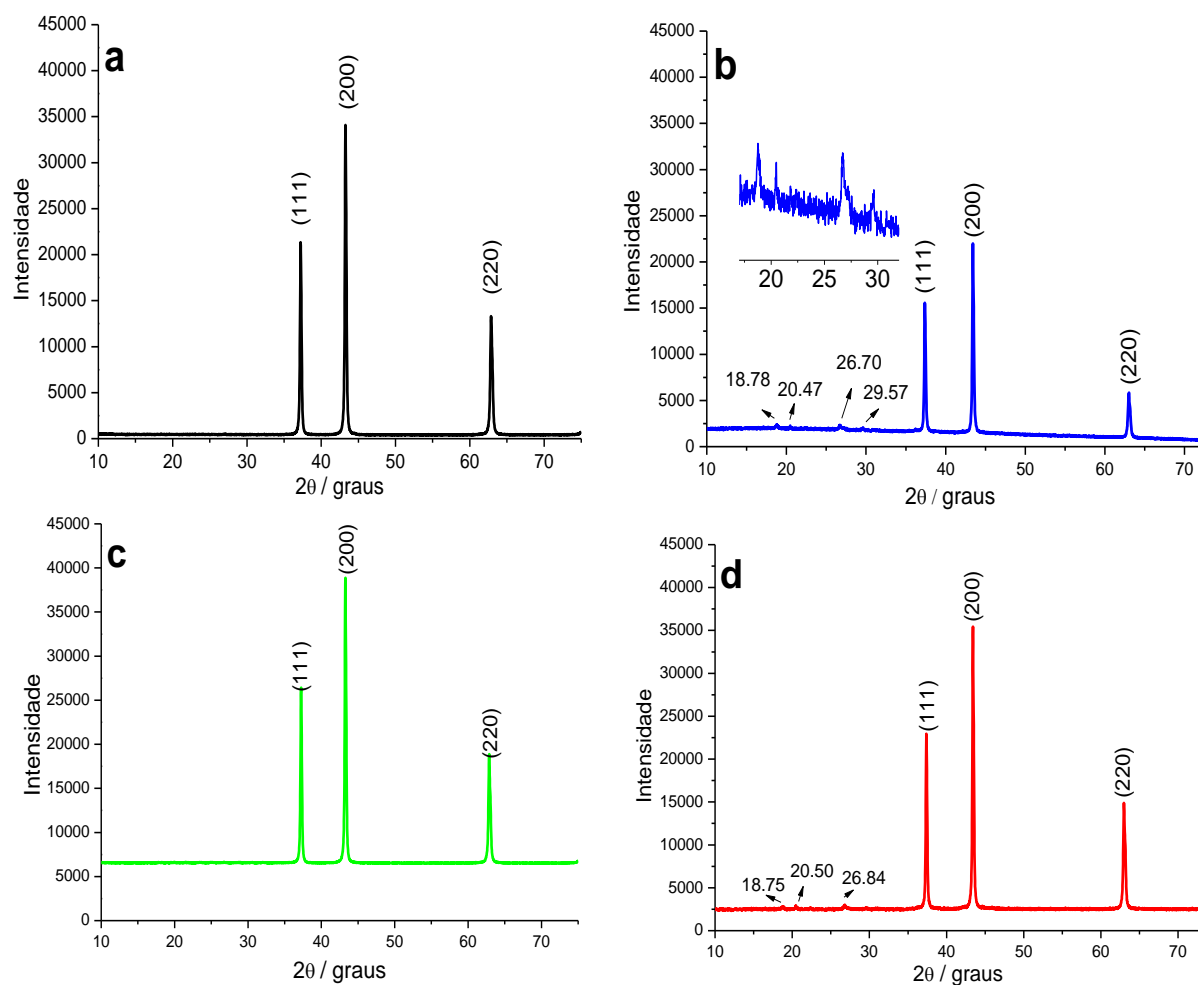


## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

Os padrões de DRX do sistema NiO, simples e sulfatado, calcinados à 600 e 700 °C por 4 h são apresentados no Gráfico 1.

**Gráfico 1 – Difratoogramas de Raios-X: a) NiO a 600°C, b) NiO-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> a 600°C c) NiO a 700°C, d) NiO- SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> a 700°C.**



Fonte: Própria, 2020.

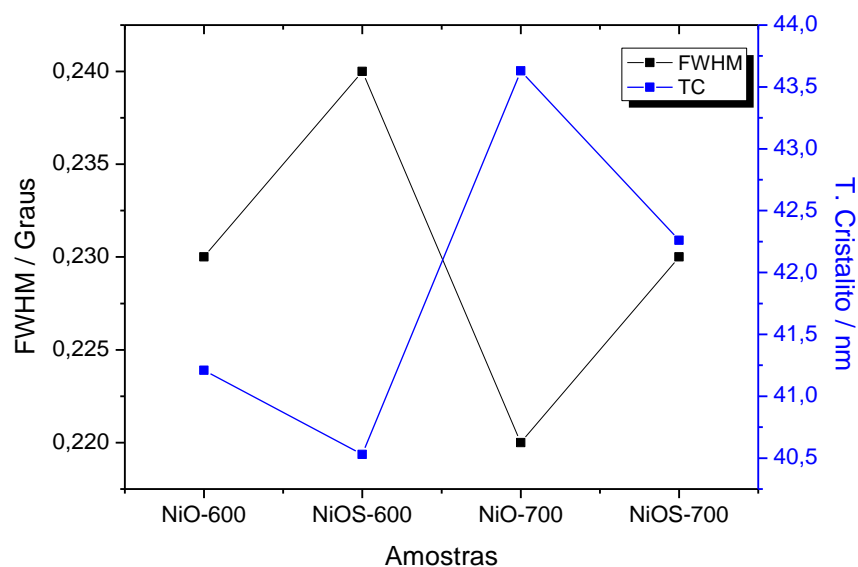
Os perfis de difração de raios-X para o NiO calcinado à 600 e 700 °C (Gráfico 1a e 1c) apresentaram-se monofásicos e com boa cristalinidade. Em ambas as amostras, foram observadas três picos bem definidos referentes aos planos cristalográficos, de acordo com os índices de Miller (111), (200) e (220) os quais estão localizados em 37,24°; 43,28° e 62,86° do 2θ, respectivamente. Esses picos são referentes à estrutura cúbica de face centrada do

óxido de níquel com grupo espacial Fm-3m, em conformidade com a ficha ICDD-PDF N° 00-047-1049. Com o aumento da temperatura de calcinação foi observado que os picos tornaram-se mais intensos e definidos, indicando um aumento na cristalinidade do material.

No Gráfico 1b e 1d das amostras do NiO-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> calcinadas à 600 e 700 °C observamos uma diminuição na intensidade dos três picos relacionados ao NiO simples e o aparecimento de 4 picos de baixa intensidade na região 2θ correspondente à 18,78°, 20,47°, 26,70° e 29,57°. A diminuição na intensidade indica uma possível perda na cristalinidade do material após a sulfatação, mas com a estrutura cúbica do NiO preservada. Já o aparecimento desses picos se dá em razão da presença do polimorfo NiSO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O com estrutura tetragonal (JENSSEN *et al.*, 2020). No trabalho de Wang *et al.* (2020), foi observado picos fracos em 2θ correspondente à 20,2 ° e 22,1 ° relacionado ao NiSO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O, identificados pelo ICDD-PDF N° 79-0189. Logo, essa formação de NiSO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O pode ser atribuída à interação entre os íons SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> e íons metálicos no processo de imersão prolongada.

Com o intuito de avaliarmos a organização da estrutura cristalina dos óxidos de níquel (NiO) simples e sulfatados (NiOS), em diferentes temperaturas de cristalização, calculamos os valores de largura à meia altura (FWHM) e o tamanho de cristalito (TC), a partir dos padrões de DRX das amostras, utilizando o pico principal referente ao plano (200). A FWHM e o tamanho de cristalito são apresentados no Gráfico 2.

**Gráfico 2 – Valores de largura a meia altura (FWHM) e Tamanho de Cristalito (TC)**

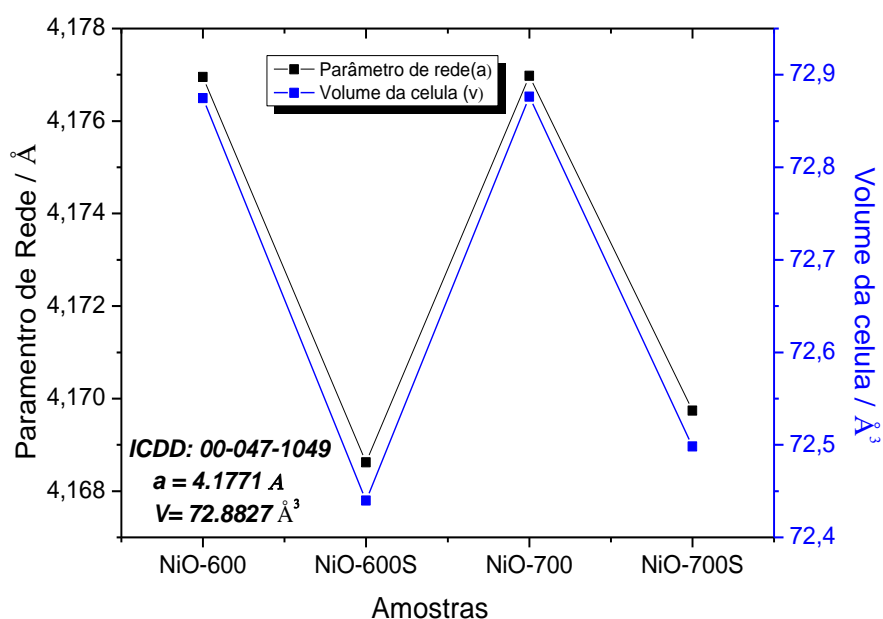


Fonte: Própria, 2020.

Podemos observar no Gráfico 2 que o aumento da temperatura de cristalização dos materiais simples promoveu maior organização estrutural a longo alcance, evidenciado pela diminuição do valor de FWHM e, conseqüentemente, um aumento dos valores de TC são observados. Este comportamento é esperado, conforme a literatura, pois quanto maior a temperatura de calcinação, maior será os tamanhos dos cristalitos, o que pode ser atribuído à sinterização dos cristais promovido pelo tratamento térmico (FIGUEREDO *et al.*, 2017), e provavelmente uma redução na área superficial. Em relação as amostras sulfatadas, observamos que devido a presença dos íons sulfatos na superfície do material ocorre um aumento dos valores de FWHM, indicativo que o íon sulfato promoveu uma desorganização na estrutura cristalina em ambas amostras, logo, ocorreu a diminuição dos valores de TC, quando comparados com as amostras simples tratadas a 600 e 700°C (Gráfico 2).

O Gráfico 3 apresenta os parâmetros de rede e volume da célula unitária dos óxidos simples e sulfatados tratados à 600 e 700 °C, calculados a partir dos padrões de DRX utilizando os programas *rede93* e *Peakfit*, conforme descrito na metodologia. Foi observado no Gráfico 3 que as amostras de NiO simples apresentam os valores de parâmetro de rede e volume da célula unitária semelhantes aos valores teóricos e, semelhante entre si. Já as amostras de NiO sulfatadas foram observadas uma diminuição no parâmetro de rede e no volume da célula unitária em relação aos valores teóricos e as amostra NiO simples.

**Gráfico 3 – Parâmetros de rede e volume da célula unitária dos óxidos simples (NiO) e sulfatados (NiOS) cristalizados em diferentes temperaturas.**



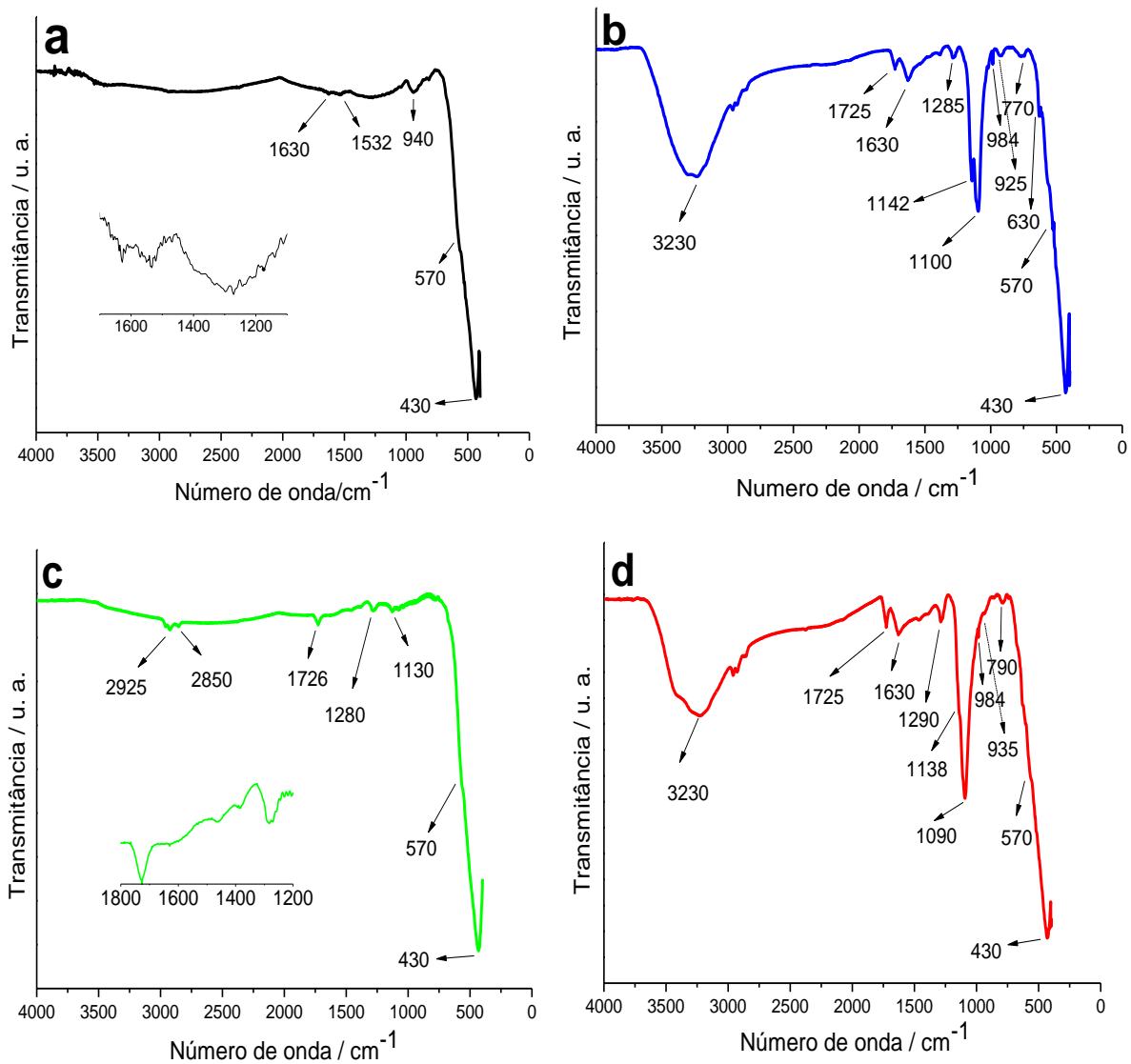
Fonte: Própria, 2020.

Acredita-se que a presença dos íons sulfato causam uma deficiência de carga no íon metálico, essa deficiência leva a contração da estrutura diminuindo assim o parâmetro de rede e por consequência o volume da célula será menor (ISTADI *et al.*, 2015). A presença do grupo sulfato pode ser melhor explicado com base nos espectros de infravermelho.

## 5.2 ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO

Os espectros de absorção do infravermelho para o NiO simples e sulfatados, calcinados à 600 e 700 por 4 horas são apresentados no Gráfico 4.

**Gráfico 4 – Espectros de absorção na região do infravermelho: a) NiO a 600°C, b) NiO-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> a 600°C c) NiO a 700°C e d) NiO-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> a 600°C**

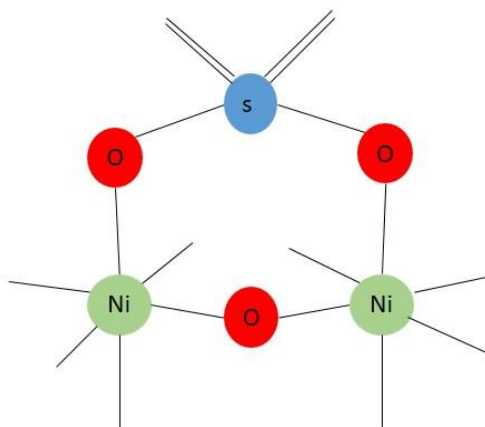


Nos Gráficos 4a e 4c, NiO calcinado à 600 e 700 °C, foram observadas bandas localizadas em torno de 1630, 1532, 1285, 940, 570 e 430  $\text{cm}^{-1}$ . As bandas intensas localizadas em torno de 430 e 570  $\text{cm}^{-1}$  correspondem aos modos de estiramento vibracional Ni-O, que caracteriza a formação do NiO, corroborando com os resultados de DRX e com trabalhos encontrados na literatura de Usharani e Bhattacharya (2020); Kayani *et al.* (2018) e Sheena *et al.* (2014). Estudo de El-Kemary, Nagy e El-Mehasseb (2013) encontrou bandas da ligação característica do NiO na região do espectro em torno de 425  $\text{cm}^{-1}$  e relatou também a presença do ombro em 570  $\text{cm}^{-1}$ . A absorção na região de 1630 e 1285  $\text{cm}^{-1}$  são referentes à molécula de água e grupos hidroxilas complexada ao metal, adsorvidos na superfície do material, respectivamente. Segundo Nakamoto (1986) o grupo aquoso pode ser distinguido do grupo hidroxila, pois o modo vibracional de deformação do grupo H-O-H é próximo a 1600  $\text{cm}^{-1}$ , enquanto o grupo hidroxila complexada ao metal M-OH exibe um modo vibracional em torno de 1200  $\text{cm}^{-1}$ . Já a absorção fraca localizada na região 1532  $\text{cm}^{-1}$  do espectro corresponde ao modo vibracional de estiramento da ligação dupla C=O, acredita-se que seja referente ao grupo acetato do éster residual (NAKAMOTO 1986). Com o aumento da temperatura, de 600 °C para 700 °C, essa banda diminuiu de intensidade, indicando que o éster residual é eliminado com o aumento da temperatura. A banda em torno de 940  $\text{cm}^{-1}$  corresponde ao modo de estiramento da ligação C-O possivelmente de monóxido de carbono (NWANYA *et al.*, 2020). Na amostra de NiO calcinada a 700 °C também foi observada bandas na região em 2925  $\text{cm}^{-1}$  e 2850  $\text{cm}^{-1}$ , referentes aos modos vibracionais de alongamentos das cadeias de hidrocarbonetos (CH e CH<sub>3</sub>), ou seja, resíduo orgânico (MAPOSSA *et al.*, 2017; KAMOUN *et al.*, 2014; SILVA *et al.*, 2017).

Já nas amostras de NiO-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> calcinadas à 600 e 700 °C, Gráficos 4b e 4d, foram observadas as mesmas bandas referentes ao estiramento Ni-O, ao grupo hidroxila e o grupo aquoso. Logo, foi observado o aparecimento de bandas entre 1400 e 900  $\text{cm}^{-1}$  referentes a interação entre o grupo sulfato (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) e os íons metálicos (M-O) na superfície do material (WANG *et al.*, 2020). As bandas em torno de 1285 e 1142  $\text{cm}^{-1}$  foram atribuídas aos estiramentos simétrico e assimétrico das espécies S=O, respectivamente, indicativo que a estrutura bidentada foi formada entre as espécies SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> e os íons metálicos, conforme ilustrado na Figura 13 (WANG *et al.*, 2020 e KAMOUN *et al.*, 2014). Essa banda em torno de 1280  $\text{cm}^{-1}$  também foi observada nas amostras de NiO simples, porém de menor intensidade, logo, essa banda é uma sobreposição de bandas referente ao grupo hidroxila e ao grupo sulfato.

Outras bandas em torno 1100 e 980  $\text{cm}^{-1}$  corresponde ao modo de estiramento assimétrico e simétrico da ligação simples S-O do sulfato, respectivamente (WANG *et al.*, 2020) (KAMOOUN *et al.*, 2012 e HOPKINSON; KRISTOVA; RUTT, 2020). Esse resultado é um indicativo da deposição dos íons sulfato na superfície do óxido e, conseqüentemente, formação do NiO sulfatado ( $\text{NiO-SO}_4^{2-}$ ). Ainda foi observada uma banda de média intensidade em torno de 3230  $\text{cm}^{-1}$  referente à molécula de água retida no material, acredita-se que seja referente ao composto formado como impureza ( $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) (PATEL *et al.*, 2018; SHEENA *et al.*, 2014), como também pode ser efeito da eliminação incompleta da água referente a solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  utilizada no processo de sulfatação do catalisador.

**Figura 13 – Esquema da estrutura bidentada do íon sulfato ligado à superfície do óxido de níquel.**



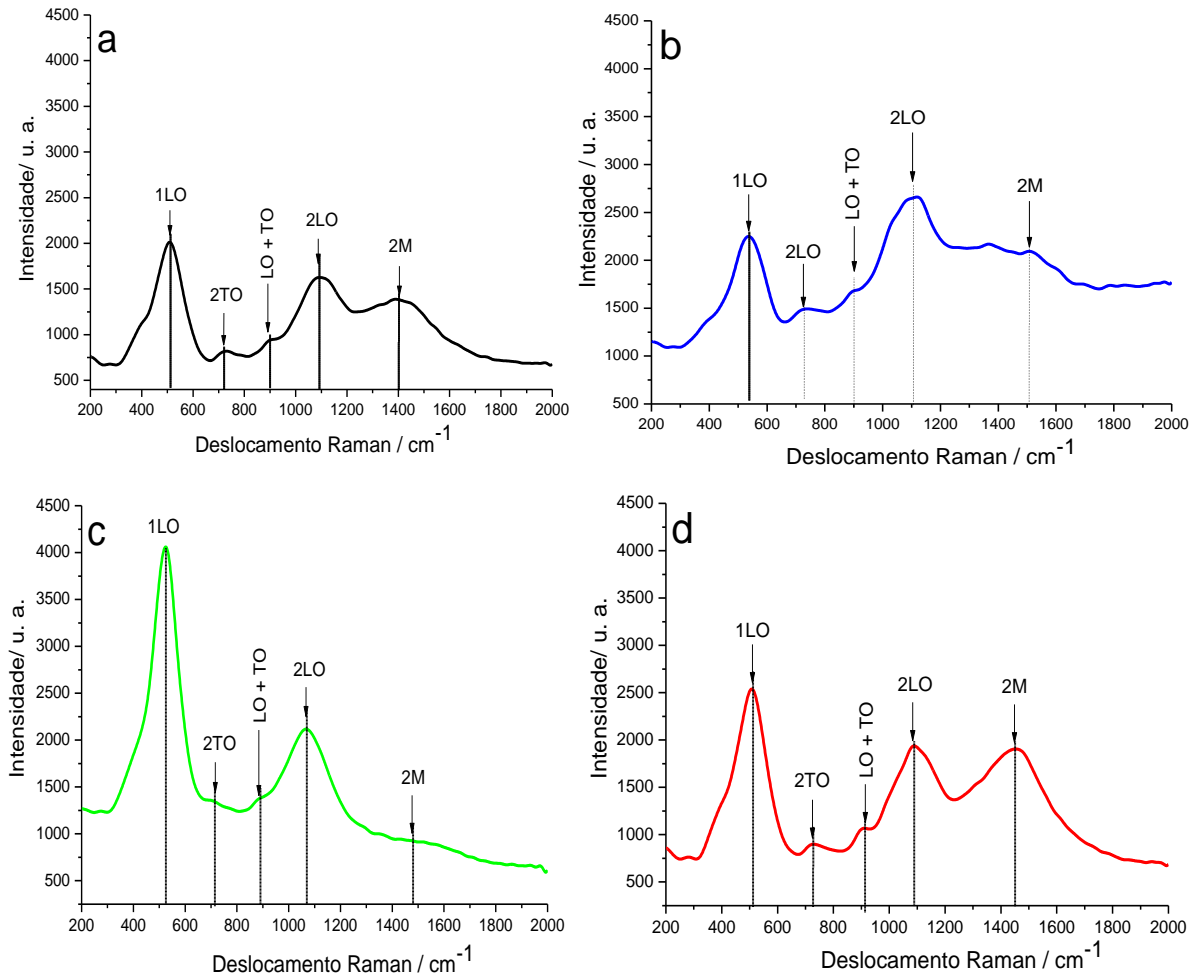
Fonte: Própria, 2020.

Com o aumento da temperatura foi observado uma atenuação das bandas nas regiões de 1142 e 935  $\text{cm}^{-1}$  o que sugere o declínio na quantidade de grupos sulfato quelados na superfície do material. Acredita-se que tenha sido devido a uma diminuição na área superficial do material, promovendo uma redução no processo de adsorção.

### 5.3 ESPECTROSCOPIA RAMAN

A técnica espectroscopia Raman na faixa de 200-2000  $\text{cm}^{-1}$  tem a finalidade de identificar os modos vibracionais ativos referentes às ligações da estrutura dos catalisadores NiO e  $\text{NiO-SO}_4^{2-}$ . No Gráfico 5 encontram-se os resultados dessa técnica espectroscópica.

**Gráfico 5 – Espectros Raman: a) NiO a 600 °C, b) NiO-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> a 600 °C c) NiO a 700 °C e d) NiO- SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> a 700 °C.**



Fonte: Própria, 2020.

Os perfis do espectro Raman das amostras de NiO simples calcinados à 600 e 700 °C (Gráfico 5a e 5c) apresentaram bandas em torno de 380, 510, 730, 900, 1100 e 1400 cm<sup>-1</sup>. O modo em 510 cm<sup>-1</sup> é atribuído a vibração planar O-O, e em 1090 cm<sup>-1</sup> é responsável pelas vibrações de estiramento do Ni-O. Logo, os modos em 510 e 1090 cm<sup>-1</sup> são característicos do fonon óptico longitudinal de primeira ordem (1LO) e ao LO de origem vibracional da dispersão de segunda ordem (2LO), respectivamente (SAYED, 2019 e AHMED; HASHIM; RASHID, 2019). A região 730 cm<sup>-1</sup> corresponde ao modo óptico transversal de segunda ordem (2TO), em 900 cm<sup>-1</sup> corresponde ao modo de interação óptico longitudinal e transversal ((LO + TO) de primeira ordem (ARGOLO *et al.*, 2019). Além disso, o modo centrado em 1400 cm<sup>-1</sup> foi detectado, sendo atribuído à dispersão de dois magnons (2M)

associada à interação de super-troca  $\text{Ni}^{2+} - \text{O}^{2-} - \text{Ni}^{2+}$  (SAYED, 2019). Com o aumento do tratamento térmico de 600 °C (Gráfico 5a) para 700 °C (Gráfico 5c), esse modo diminuiu de intensidade, como também foi detectado mudança no deslocamento para maiores deslocamentos Raman (de 1400  $\text{cm}^{-1}$  na amostra calcinada a 600 °C para 1450  $\text{cm}^{-1}$  na amostra calcinada a 700 °C), em contrapartida os modos em 510 e 1090  $\text{cm}^{-1}$  aumentaram de intensidade. Esse comportamento indica uma organização na fase cristalina do material a curto alcance.

Nos espectros das amostras de  $\text{NiO-SO}_4^{2-}$  calcinadas à 600 e 700°C, Gráfico 5b e 5d, observamos que as bandas apresentam-se em regiões semelhantes as bandas observadas nas amostras NiO simples. Porém, foram observadas que as bandas se tornaram mais intensas, com exceção da banda na região em torno de 510  $\text{cm}^{-1}$ . Também foi observado que na amostra calcinada a 700 °C houve um deslocamento para maiores deslocamento Raman. Essas mudanças são indicativos da interação do grupo sulfato ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) na superfície do NiO, pois modificações na estrutura com desordem a curto alcance, altera a energia de excitação do material. De acordo com relatos de Si *et al.* (2013), o aumento na intensidade das bandas na região em torno de 994 e 1360  $\text{cm}^{-1}$  são atribuídos as espécies S-O e S=O na superfície. E a banda em torno de 1168  $\text{cm}^{-1}$  é atribuída à interação forte das espécies sulfato com os íons metálico. Esse resultado corrobora com os resultados da espectroscopia na região do infravermelho e DRX, em que apresentam indicativos que o  $\text{SO}_4^{2-}$  interagiu com a superfície do íon metálico.

Wang et al. (2020) relatam que, geralmente, as bandas na região de baixa frequência, abaixo de 600  $\text{cm}^{-1}$ , são atribuídas as ligações M-O em coordenação octaédrica ( $\text{MO}_6$ ), enquanto as bandas em maior frequência, maiores que 600  $\text{cm}^{-1}$ , são atribuídas as ligações M-O em coordenação tetraédrica ( $\text{MO}_4$ ). No nosso trabalho, observamos que o metal apresenta-se em ambas as coordenações. Porém, nas amostras de NiO simples as bandas referentes ao metal em ambiente octaédrico são mais intensas, enquanto nas amostras de  $\text{NiO-SO}_4^{2-}$  as bandas referentes ao metal em ambiente tetraédrico se tornam mais intensas.

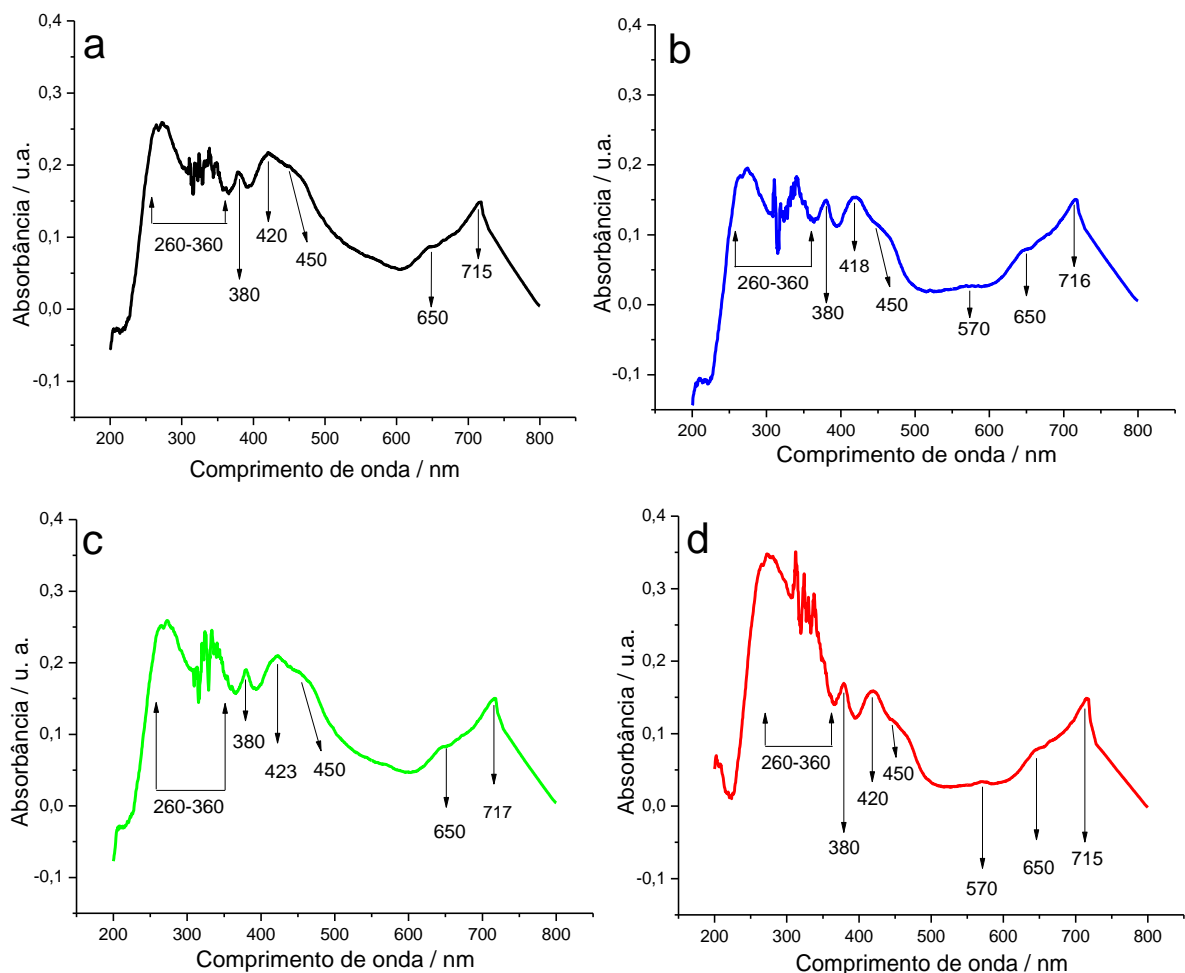
#### 5.4 ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO UV-VISÍVEL

Com a finalidade de verificar as transições eletrônicas do cátion ( $\text{Ni}^{2+}$ ) foi realizado a análise de espectroscopia de absorção Uv-Vis. A espectroscopia na região do Uv-Vis tem se mostrado boa aliada para o estudo, visando verificar as transições do  $\text{Ni}^{2+}$  e  $\text{Ni}^{3+}$  tetraédrico e octaédrico.



Os espectros de absorvância na região do ultravioleta visível das amostras de NiO, calcinadas à 600 e 700 °C, simples e sulfatadas, são apresentados no Gráfico 6. Foram observadas bandas características das transições d-d do Ni<sup>2+</sup> em campo octaédrico, em concordância com os dados apresentados no IV e Raman. As bandas entre 260 e 360 nm, presente em todos os espectros Uv-Vis são referentes à transição de transferência de cargas ligante-metal dos orbitais O (2p) para orbitais de Ni (3d) (O<sub>2p</sub> → Ni<sub>3d</sub>), essa transição ocorre fora da região do visível (SABOURI *et al.*, 2020).

**Gráfico 6 – Espectros de absorção na região do Uv-Vis: a) NiO a 600 °C, b) NiO-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> a 600 °C c) NiO a 700 °C e d) NiO- SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> a 700 °C.**



Fonte: Própria, 2018.

Nos espectros de Uv-vis referente ao NiO simples calcinado à 600 e 700 °C, Gráfico 6a e 6c, foram observadas bandas característica do níquel em aproximadamente 380, 420, 450, 650 e 715 nm. As bandas em aproximadamente 380, 420 e 715 nm correspondente ao

$\text{Ni}^{2+}$  octaédrico, sendo responsável pela transição  ${}^3\text{A}_{2g}(\text{F}) \rightarrow {}^1\text{T}_{1g}(\text{P})$ ,  ${}^3\text{A}_{2g}(\text{F}) \rightarrow {}^1\text{E}_g(\text{D})$  permitida por spin, já a banda, menos intensa, em 650 nm é referente ao  $\text{Ni}^{2+}$  em coordenação tetraédrico. A banda na região em 450 nm corresponde a sobreposição de bandas  $\text{Ni}^{2+}$  octaédrico e  $\text{Ni}^{3+}$  tetraédrico (LIMA *et al.*, 2020) (VASILEVA *et al.*, 2012). Com o aumento do tratamento térmico de 600 °C para 700 °C observa-se pequenos deslocamentos nas bandas para maiores comprimentos de onda, evidenciando um favorecimento na diminuição da desordem dos tetraédricos e dos octaédricos a curto alcance.

Os perfis dos espectros na região do ultravioleta-visível do  $\text{NiO-SO}_4^{2-}$  à 600 e 700 °C, Gráfico 6b e 6d, apresentaram comportamento semelhante aos perfis das amostras de NiO simples, ou seja, as mesmas bandas referente à transição de transferência de carga ligante-metal, bem como, as bandas de transições d-d do  $\text{Ni}^{2+}$  em ambiente octaédrico e/ou tetraédrico. Porém, foi observado que as bandas referentes às transições d-d do  $\text{Ni}^{2+}$  em coordenação octaédrica diminuem de intensidade, enquanto as referentes às transições d-d do  $\text{Ni}^{2+}$  em coordenação tetraédrica aumentaram. Assim como, foi observado o surgimento de uma banda em 570 nm, referente ao cátion  $\text{Ni}^{2+}$  tetraédrico (FENG *et al.*, 2011).

Com o processo de sulfatação do NiO ocorreu um aumento nas bandas referentes ao Ni em ambiente tetraédrico, como também o surgimento de uma banda referente ao Ni tetraédrico. Acredita-se que isso ocorreu devido à forma bidentada como os íons sulfatos se coordenam ao cátion  $\text{Ni}^{2+}$ . Esse resultado está de acordo com a análise de Raman, em que foi observado esse mesmo comportamento. Devido a elevada absorção dos materiais não foi possível obter o *Band Gap*, provavelmente, ocasionada pelas transições eletrônicas.

## 5.5 TESTES 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, a alta 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 6  $\text{mm}^2/\text{s}$  (ANP, 2014). A viscosidade do óleo de soja, do presente estudo, apresentou uma viscosidade cinemática de 32,67  $\text{mm}^2/\text{s}$ . Nas Figuras 14 e 15 encontram-se ilustrados os produtos dos testes catalíticos da reação de transesterificação do óleo de soja comercial

(Figura 14) e da transesterificação/esterificação simultânea do óleo residual de frituras (Figura 15), catalisados pelo NiO simples e sulfatado.

**Figura 14: Produtos do teste catalítico a partir do óleo de soja.**



Fonte: Própria, 2020

As reações de transesterificação foram realizadas utilizando o mecanismo catalítico heterogêneo básico, em que, inicialmente, foi preparado o alcoóxido. A Figura 14a e 14b ilustram os produtos catalisados pelo NiO calcinado à 600 e 700 °C, respectivamente. Já a Figura 14c e 14d ilustram os produtos catalisados pelo NiO-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> à 600 e 700 °C. Na Tabela 4 encontram-se os resultados da reação de transesterificação, considerada assim pelo baixo índice de ácidos graxos, do óleo de soja comercial utilizando os catalisadores à base de NiO simples e sulfatados calcinados à 600 e 700 °C.

Ao avaliarmos o produto da reação de transesterificação etílica catalisada por NiO, simples, à 600 e 700 °C observamos uma pequena diminuição na viscosidade cinemática (de 32,67 mm<sup>2</sup>/s para 27,66 e 27,96 mm<sup>2</sup>/s, respectivamente). Sendo obtido uma redução de 15,35 e 14,42 %, respectivamente, em relação ao óleo comercial de soja. Com o aumento da temperatura de calcinação foi observado uma pequena alteração da atividade catalítica, na amostra catalisada por NiO à 700 °C a redução da viscosidade foi menor, acredita-se que tenha sido devido ao aumento no tamanho do cristalito, ocasionado pela sinterização das partículas no NiO. Logo, acredita-se que o processo de sinterização promoveu uma diminuição na área superficial, ou seja, diminuição nos sítios expostos.

**Tabela 4 – Dados da viscosidade dos produtos dos testes catalíticos a partir do óleo de soja comercial.**

	Viscosidade (mm <sup>2</sup> /s)	Redução da viscosidade (%)
Óleo de Soja	32,67	-
NiO/600°C	27,66	15,35
NiO-SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> /600°C	15,55	52,40
NiO/700°C	27,96	14,42
NiO-SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> /700°C	24,59	24,72

Condição da transesterificação: porcentagem do catalisador 3% em massa, razão molar etanol:óleo igual a 6:1, tempo reacional 4 h e temperatura de 200 °C.

Fonte: Própria, 2020.

De acordo com, Teo, Rashid e Taufiq-Yap (2014) em seus estudos sobre catalisadores a base de CaO, Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e NiO, verificaram que o NiO não tem atividade catalítica na reação de transesterificação do óleo de pinhão manso para obtenção de ésteres de ácidos graxos, biodiesel. Os autores sintetizaram o NiO pelo método de coprecipitação e calcinaram em um forno tipo mufla na temperatura de 500 °C, no tempo de queima de 4 h e aplicaram nas seguintes condições: razão molar metanol:óleo de 15:1 tempo de 6 h, temperatura de 65 °C e 5% em m/m de NiO. Gondim *et al.* (2017) afirmam que para obter bons resultados de conversão na reação de transesterificação é interessante que o catalisador possua sítios básicos. Em estudos anteriores do nosso grupo de pesquisa, o trabalho de Nascimento (2018), avaliou o caráter básico do NiO em solução de HCl por 4 h, sob intervalo de tempo de 6 em 6 minutos com auxílio de pHmetro digital. Nesse estudo a autora observou que a solução contendo NiO apresentava um caráter ácido, sugerindo que o NiO possui poucos sítios básicos para participar da reação. Esse trabalho nos sugere que a baixa atividade catalítica foi devido à pequena quantidade de sítios básicos.

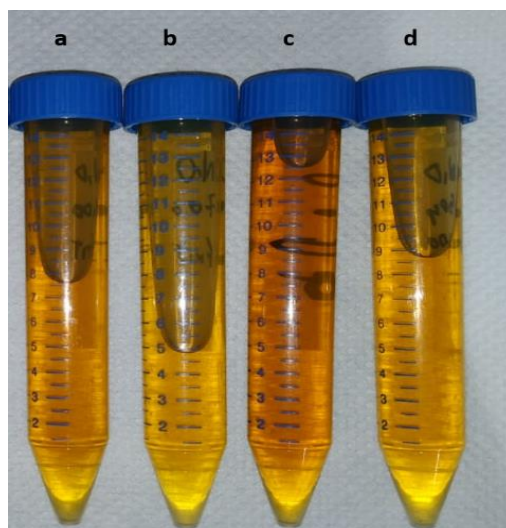
A fim de verificar a efetividade do NiO-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> na reação de transesterificação, uma vez que, não foram encontrados relatos na literatura desse tipo de óxido sulfatado, avaliamos essas amostras nas mesmas condições do NiO simples. Ao avaliarmos os produtos das reações catalisadas por NiO-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> à 600 e 700 °C, Tabela 4, percebemos que a atividade catalítica da amostra com melhor eficiência no processo de sulfatação apresentou uma redução, significativamente, melhor que as amostras NiO simples.

A amostra NiO-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> à 600 °C apresentou o melhor resultado no presente estudo, sendo observado um aumento significativo na redução da viscosidade (15,55 mm<sup>2</sup>/s) e uma porcentagem de redução catalítica de 52,40%, acredita-se que esse resultado foi devido a

obtenção de um material com uma maior interação dos íons sulfatos com o óxido de níquel. Já a amostra catalisada por  $\text{NiO-SO}_4^{2-}$  a  $700^\circ\text{C}$  apresentou uma viscosidade e uma redução de viscosidade baixa ( $24,59 \text{ mm}^2/\text{s}$  e  $24,72\%$ , respectivamente), bem próximas das amostras catalisadas por  $\text{NiO}$  simples. O produto da reação catalisada pelo  $\text{NiO-SO}_4^{2-}$  a  $600^\circ\text{C}$  proporcionou uma redução na viscosidade na ordem de 3 vezes maior que a amostra catalisada por  $\text{NiO}$  a  $600^\circ\text{C}$ ,  $52,40\%$  e  $15,35\%$ , respectivamente. Acredita-se que esse comportamento foi devido a interação das espécies sulfato com a superfície do metal, ou seja, uma boa efetividade no processo de sulfatação, gerando um maior número de sítios ativos. Acredita-se também que a fase secundária formada  $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  possa ter interferido na redução da viscosidade do triacilglicerídeo em ésteres etílicos.

Segundo Rezende, Rocha e Pasa (2019), 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. No trabalho de Silva, Farias e Costa (2019) os autores avaliaram o catalisador  $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$  na reação simultânea transesterificação/esterificação devido a quantidade de ácidos graxos presentes no óleo. Por esses motivos, aplicamos os mesmos catalisadores e as mesmas condições estudados com o óleo de soja comercial na reação de transesterificação/esterificação de óleo residual de frituras. A Figura 15 ilustra os produtos dos testes catalíticos da reação de transesterificação/esterificação do óleo residual de frituras catalisados pelo  $\text{NiO}$  simples e sulfatado.

**Figura 15: Produtos do teste catalítico a partir do óleo residual de frituras.**



Fonte: Própria, 2020.

A Figura 15a e 15b ilustra os produtos catalisados pelo NiO calcinado a 600 e 700 °C, respectivamente. Já a Figura 15c e 15d ilustra os produtos da reação catalisadas pelo NiO-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> a 600 e 700°C. Os resultados da redução da viscosidade estão apresentados na Tabela 5.

**Tabela 5 - Dados da viscosidade dos produtos dos testes catalíticos utilizando óleo residual de fritura.**

	Viscosidade(mm <sup>2</sup> /s)	Redução da viscosidade (%)
Óleo residual	33,60	-
NiO/600°C	26,74	20,42
NiO-SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> /600°C	25,88	22,98
NiO/700°C	27,43	18,36
NiO-SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> /700°C	25,58	23,86

Condição da transesterificação/esterificação: porcentagem do catalisador 3% em massa, razão molar etanol: óleo igual a 6:1, tempo reacional 4 h e temperatura de 200 °C.

Fonte: Própria, 2020.

Ao realizar a reação de transesterificação/esterificação catalisadas pelo NiO e NiO-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> calcinados à 600 e 700 °C observamos que todos catalisadores promoveram uma baixa redução na viscosidade, quando comparado com o óleo residual de frituras, 20,42 e 18,36, 22,98 e 23,86 %, respectivamente. Foi uma pequena redução em éster etílico, uma redução menor que 25%. Os processos catalisados por NiO-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> à 600 e 700 °C apresentaram uma pequena diferença para o sistema catalisado por NiO a 600 e 700 °C. A amostra de NiO à 700 °C promoveu uma redução da viscosidade de 18,36%, ou seja, foi menor do que o sistema empregado o NiO a 600 °C. Isso pode estar relacionado à organização da estrutura cristalina do NiO, uma vez que, com o aumento do tratamento térmico observa-se a sinterização do material, como indicado pelos cálculos de tamanho de cristalito, a partir dos difratogramas de raios X. Ao analisar o produto da reação catalisada pelo NiO-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> a 700 °C observamos que foi o melhor resultado para o óleo residual de frituras, com redução da viscosidade de 23,86%. Acredita-se que essa baixa redução foi devido ao mecanismo de reação utilizado, a partir da preparação do alcoxido (mecanismo básico), ou seja, a adsorção do álcool na superfície do catalisador. Além disso, com base nas características cristalinas (Gráfico 2) o efeito do processo de sulfatação pode também estar influenciando nas características

granulométricas e portanto na área superficial, tornando os sítios ativos disponíveis para participar da reação.

Se compararmos os mesmos catalisadores aplicado no óleo comercial de soja e no óleo residual observamos que a redução da viscosidade do óleo residual de frituras foi um pouco melhorada para os catalisadores simples, uma diferença de aproximadamente 5% a mais. Acredita-se que devido ao óleo residual apresentar quantidade de ácidos graxos livres maior. Com exceção da amostra  $\text{NiO-SO}_4^{2-}$  calcinada à 600 °C que apresentou melhor resultado para o óleo de soja. Uma justificativa para a baixa eficiência pode ter sido devido à porcentagem do catalisador, a razão álcool/óleo, e ao mecanismo de reação utilizada, a catalise heterogênea básica.

## 6 CONCLUSÃO

O óxido de níquel, cúbico de face centrada, foi obtido com êxito pelo método dos precursores poliméricos. O método de síntese proporcionou um sólido cristalino, com fase bem definida sem a presença de fases secundárias e com a obtenção da estrutura cúbica desejada. Com exceção das amostras sulfatadas, que apresentaram a fase secundária  $\text{NiSO}_4$ .

Com o auxílio da técnica de espectroscopia de infravermelho foi possível comprovar a formação da estrutura desejada do  $\text{NiO}$ , pelas presença das bandas referente as ligações de estiramento do  $\text{Ni-O}$ . Assim como, nas amostras sulfatadas a presença das bandas referentes ao grupo  $\text{SO}_4^{2-}$ , comprovando a eficiência da sulfatação.

Os perfis dos espectros Raman evidenciaram os modos, longitudinal de primeira e segunda ordem e transversal de segunda ordem e a interação de ambos, referentes ao  $\text{NiO}$  e a influência sobre esses modos causados pelo grupo sulfato.

Na espectroscopia de ultravioleta visível os catalisadores apresentaram bandas referentes à transferência de carga ligante-metal, bem como as bandas de transições d-d do  $\text{Ni}^{2+}$  em coordenação octaédrico e tetraédrico. O processo de sulfatação do  $\text{NiO}$  promoveu um aumento na quantidade de  $\text{Ni}^{2+}$  em coordenação tetraédricas, verificada pelo surgimento de uma banda e o aumento da intensidade das bandas referentes a  $\text{Ni}^{2+}$ , acredita-se que foi devido os íons sulfatos coordenado ao cátion  $\text{Ni}^{2+}$  na forma bidentada. Esse resultado foi confirmado pela espectroscopia Raman, em que também foi evidenciada após a sulfatação a preferência do  $\text{Ni}^{2+}$  pelo ambiente tetraédrico. Assim como, a confirmação da eficiência da deposição de espécies sulfato na superfície do metal, evidenciado pelo aumento na intensidade das bandas característicos do grupo sulfato.

Os catalisadores testados apresentaram uma atividade catalítica interessante para a produção de biodiesel. A amostra catalisada por  $\text{NiO-SO}_4^{2-}$  calcinada à  $600\text{ }^\circ\text{C}$  foi o que apresentou a melhor eficiência na reação de transesterificação etílica do óleo de soja comercial, com uma redução na viscosidade de  $52,40\%$ , indicativo que houve conversões dos triacilglicerídeos em ésteres etílicos, porém, ainda existem triacilglicerídeo, diacilglicerídeos e monoacilglicerídeos. Acredita-se que seja devido ao pequeno tamanho do cristalito, calculado a partir do DRX, e conseqüentemente, uma maior área superficial, que deve ter levado a uma melhor eficiência na deposição das espécies  $\text{SO}_4^{2-}$  na superfície do  $\text{NiO}$ , como evidenciado no infravermelho e no Raman.

Os catalisadores  $\text{NiO}$  sulfatados testados na reação com óleo residual de frituras apresentaram uma menor eficiência na redução da viscosidade, que no óleo de soja comercial.



Acredita-se que a sulfatação não promoveu formação de sítios ácidos de Bronsted próximos aos sítios ácidos de Lewis nos quais a interação entre os dois aumenta a atividade catalítica dos catalisadores, ou seja, não promoveu a formação de um catalisador superácido. Portanto, a otimização dos parâmetros durante a sulfatação e no processo de aplicação poderá melhorar a eficiência dos catalisadores testados na catálise heterogênea para produção de biodiesel.

## 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 Sustainable Energy Reviews**, DOI: 10.1016/j.rser.2016.12.008.

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: 12/03/2020.

ABREU, W. C.; MOURA, C. V. R.; JEAN C. S. COSTAC, J. C. S.; MOURA, E. M. Strontium and Nickel Heterogeneous Catalysts for Biodiesel Production from Macaw Oil. **J. Braz. Chem. Soc.** Vol. 28, n. 2, p. 319-327, 2017.

ACCARDO, G.; DELL'AGLI, G.; MASCOLO M. C.; SPIRIDIGLIOZZI, L.; YOON, S. P. Controlled Coprecipitation of Amorphous Cerium-Based Carbonates with Suitable Morphology as Precursors of Ceramic Electrolytes for IT-SOFCs. **Materials**, vol. 12, n. 702, 2019.

AHMED, A. A.; HASHIM, M. R.; RASHID, M. 64erossol64e the structural, electrical and optical properties of spin coated NiO films by varying precursor molarity. **Thin Solid Films**, vol. 690, n. 137554, 2019.

AKINFALABI, S. I.; RASHID, U.; SHEAN, T. Y. C.; NEHDI, I. A.; HASSEN MOHAMED SBIHI, H. M.; GEWIK, M. M. Esterification of Palm Fatty Acid Distillate for Biodiesel Production Catalyzed by Synthesized Kenaf Seed Cake-Based Sulfonated Catalyst. **Catalysts**, vol. 9, p. 482, 2019.

ANP - Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, Brasil. **Biodiesel**. Disponível em <http://www.anp.gov.br/producao-de-biocombustiveis/biodiesel/simp-biodisel>. Acesso em 06/07/2020a.

ANP - Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, Brasil. **Biodiesel**. Disponível em <http://www.anp.gov.br/biocombustiveis/biodiesel>. Acesso em 02/10/2018.

ANP - Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, Brasil. **Resolução ANP N° 30, De 23.06.2016 – DOU. 24.06.2016**. Disponível em [www.anp.gov.br/wwwanp/?dw=81898](http://www.anp.gov.br/wwwanp/?dw=81898). Acesso em 12/03/2020.

ANP - Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, Brasil. **Resolução n° 45**, Brasília, DF, 2014. Disponível em <http://www.anp.gov.br/wwwanp/biocombustiveis/biodiesel>: Acesso em 12/03/2020.

ANP - Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, Brasil: **Superintendência de defesa da concorrência, estudos e regulação econômica**. Disponível em: <http://www.anp.gov.br/dados-estatisticos>. Acesso em: 12/03/2020b.

AMIRZHANOVA, A.; KARAKAYA, I.; UZUNDAL, C. B.; KARAOLU, G.; KARADAS, F.; ULGUT, B.; DAG, Ö. Synthesis and water oxidation electrocatalytic and electrochromic behaviours of mesoporous nickel oxide thin film electrodes. **J. Mater. Chem. A**, vol. 38, 2019, DOI: 10.1039/C9TA07693J.

ARGOLO, M. I. S.; SILVA, L. S.; SIQUEIRA JR, J. M.; MIRANDA, F. S.; MEDEIROS, M. E.; FRANCISCO M.S. GARRIDO, F. M. S. Structural and optical properties of Ni/NiO composites synthesized by ecofriendly self-propagation synthesis (SHS): Effects of NH<sub>4</sub>OH addition. **Ceramics International**, vol. 45, p. 21640–21646, 2019.

AYAS, H.; CETIN, T. E.; ONGOREN, S.; DINCER, Z. Biodiesel production from olive pomace. **International Journal of Smart Grid and Clean Energy**, vol. 8, n.º 3, 2018.

BASHIR, A. K. H. RAZANAMAHANDRY, L. C.; NWANYA, A. C.; KAVIYARASU, K.; SABAN, W.; MOHAMED, H. E. A.; NTWAMPE, S. K. O.; EZEMA, F.I.; MAAZA, M. Biosynthesis of NiO nanoparticles for photodegradation of free cyanide solutions under ultraviolet light. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**. Vol. 134, p. 133-140, 2019.

BALASUBRAMANIAN, N.; STEWARD, K. F. Biodiesel: History of Plant Based Oil Usage and Modern Innovations. **Substantia. Na International Journal of the History of Chemistry**. vol. 3, n. 2, p. 57-71, 2019.

BASKAR, G.; SELVAKUMARI, I. A. E.; AISWARYA, R. Biodiesel production from castor oil using heterogeneous Ni doped ZnO nanocatalyst, **Bioresource Technology**, 2017. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.12.010>

BENEDICTTO, G. P.; LEGNOVERDE, M. S.; TARA J. C.; SOTELO, R. M.; ELENA I. BASALDELLA, E. I. Synthesis of K<sup>+</sup>/MgO heterogeneous catalysts derived from MgCO<sub>3</sub> for biodiesel production. **Materials Letters**, vol. 246, p. 199-202, 2019.

BERNADO-GUSMÃO, K. B.; PERGHER, S. B. C.; SANTOS, E. N. Um panorama da catálise no Brasil nos últimos 40 anos. **Revista Química Nova**, vol. 40, n. 6, p. 650-655, 2017.

BUMBA, M. A. C.; OI, R. K.; YAMAMURA, H.; Produção de biodiesel a partir do óleo de fritura: uma alternativa sustentável. **XX Congresso Brasileiro de Engenharia Química**. Florianópolis; 2014.

CNPE, Conselho Nacional de Política Energética, **Resolução Nº 16, De 29.10.2018, DOU. 8.11.2018**. Disponível em [http://www.in.gov.br/materia/-/asset\\_publisher/Kujrw0TZC2Mb/content/id/49229059/do1-2018-11-08-despachos-do-presidente-da-republica-49228860](http://www.in.gov.br/materia/-/asset_publisher/Kujrw0TZC2Mb/content/id/49229059/do1-2018-11-08-despachos-do-presidente-da-republica-49228860). Acesso em 16/05/2020.

CALDAS, F. R. R.; GUIMARÃES, J. O.; MEDEIROS, M. E.; GARRIDO, F. M. S. 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**, vol. 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**, vol. 5, n. 29, p. 107-121, 2013.

ČEBULAR, K.; BOŽIĆ, B. D.; STAVBER, S. 1,3-Dibromo-5,5-dimethylhydantoin as a Precatalyst for Activation of Carbonyl Functionality. **Molecules**, vol. 24, 2019.

CHAUHAN, J.; TIWARI, A. K. Synthesis and characterization of Cadmium doped Nickel Oxide nanoparticles. **Report and Opinion** vol. 10, n. 3, 2018.

CHEN, Y.; SAKATA, O.; YAMAUCHI, R.; YANG, A.; KUMARA, L. S. R.; SONG, C.; PALINA, N.; TAGUCHI, M.; INA, T.; KATSUYA, Y.; DAIMON, H.; MATSUDA, A.; YOSHIMOTO M. Lattice distortion and electronic structure of magnesium-doped nickel oxide epitaxial thin films. **Physical Review B**, vol. 95, n. 245301, 2017.

CHUA, T.H. Modelling the effect of temperature change on the extrinsic incubation period and reproductive number of Plasmodium falciparum in Malaysia. **Tropical Biomedicine**, vol. 1, n. 29, p. 121–128, 2012.

CORDEIRO, C. S.; FABIANO, R. S.; WYPYTH, F.; RAMOS, L. S. 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-lantânica 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, São Paulo.

CINTRA J. S. A.; PORTELA, M. N.; SILVANY, T. C. C.; PEDROZA, G. A. G.; SANTOS, L. C. L.; LOBATO, A. K. C. L. Influência do tempo de reação na produção de biodiesel via catálise heterogênea. **HOLOS**, vol. 33, n. 1, 2017.

DA CONCEIÇÃO, L. R. V.; CARNEIRO, L. M.; RIVALDI, J. D.; CASTRO, H. F. Solid acid as catalyst for biodiesel production via simultaneous esterification and transesterification of macaw palm oil. **Industrial Crops and Products**, vol. 89, p. 416-424, 2016.

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

DEGFIE, T. A.; MAMO, T. T.; MEKONNEN, Y. S. Optimized Biodiesel Production from Waste Cooking Oil (WCO) using Calcium Oxide (CaO) Nanocatalyst. **Scientific Reports**, vol. 9, n. 18982, 2019.

EL-DAFRAWY, S. M.; FARAG, M.; HAKAM, S. A. E.; HASSAN, S. M. Structural and Catalytic Properties of Sulphated Zirconia doped by Zn Oxide. **Egyptian Journal of chemistry**. Vol. 60, n. 2, p. 329- 345, 2017.

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

ESPOSITO, S. "Traditional" Sol-Gel Chemistry as a Powerful Tool for the Preparation of Supported Metal and Metal Oxide Catalysts. **Materials**, vol. 12, n.668, 2019.

FAN, J.; NING, P.; SONG, Z.; LIU, X.; WANG, L.; WANG, J.; WANG, H.; LONG, K.; ZHANG, Q. Mechanistic aspects of NH<sub>3</sub>-SCR reaction over CeO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> catalyst: In situ DRIFTS investigation. **Chemical Engineering Journal**. 2017. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.10.011>.

FARABI, M. S. A.; IBRAHIM, A.; RASHID, L.; TAUFIQ-YAP, U.; HIM, Y. Esterification of palm fatty acid distillate using sulfonated carbon-based catalyst derived from palm kernel shell and bamboo. **Energy Conversion and Management**, vol. 181, p. 562–570, 2019.

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

FENG, L.; ZHANG, Y.; WEN, L.; CHEN, L.; SHEN, Z.; GUAN, Y. Colorimetric filtrations of metal chelate precipitations for the quantitative determination of nickel(II) and lead(II). **Analyst**, vol. 136, p. 4197–4203, 2011.

FIGUEREDO, G. P.; CARVALHO, A. F. M.; MEDEIROS, R. L. B. A.; SILVA, F. M.; MACÊDO, H. P.; MELO, M. A. F.; MELO, D. M. A. Synthesis of MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> by Gelatin Method: Effect of Temperature and Time of Calcination in Crystalline Structure. **Materials Research**. Vol. 20, p. 254-259, 2017.

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-MG.

GONÇALVES, P.; BARBOSA, A. F.; OLIVEIRA, J. A.; BERTHOLDO, R.; GIRALDI, T. R. Evaluation of the Mn(II) adsorption potential of SiO<sub>2</sub> obtained by different wet chemical methods. **Applied ceramic technology**, 4<sup>a</sup> ed., vol. 16, p. 1501-1509, 2019.

GONDIM, A. D.; SANTOS, M. F. V.; OLIVEIRA, T. P.; PEIXOTO, C. G. D.; BATISTA, A. C. M.; FERNANDES JR, V. J. Produção de Biodiesel por Transesterificação Utilizando Catalisador Heterogêneo (KOH/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). **HOLOS**, Vol. 01, Ano 33, 1807-1600, 2017.

GRACIEN, E. B.; JÉRÉMIE, M. L.; JOSEPH, L. K.; OMER, M. M.; NICOLE, N. K.; FABRICE, N. M.; DENIS, M. B.; TRESOR, N.; PERBON, M.; GÉRARD, M. N. Nickel Oxide Nanocrystalline Fabricated Under Gamma Irradiation and Its Photocatalytic Investigation for Textile Azo Dye Degradation. **Advances in Materials**; vol. 8, n. 3, p. 112-119, 2019.

GUALBERTO, J. C. S. **Síntese e caracterização de ZnO pelo método de Pechini para aplicação em fotocatalise**. 2018, Dissertação (Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia dos Materiais), Universidade Federal do Amazonas, Manaus-AM.

HANAFI, S. A.; ELMELAWY, M.S.; SHALABY, N, H.; HUSSIEN, A.; EL-SYED.; ESHAQ, G.; MOSTAFA, M. S. Hydrocracking of waste chicken fat as a cost effective

feedstock for renewable fuel production: A kinetic study. **Egyptian Journal of Petroleum**, vol. 25, Issue 4, Pages 531-537, 2016.

HARA, M.; NAKAJIMA, K.; KAMATA, K. Recent progress in the development of solid catalysts for biomass conversion into high value-added chemicals. **Science and Technology of Advanced Materials**, vol. 16, n. 3, 2015.

HARRAZ, F.A.; MOHAMED, R, M.; SHAWKY, A.; IBRAHIM, I. A. Composition and phase control of Ni/NiO nanoparticles for photocatalytic degradation of EDTA. **Journal of Alloys and Compounds**, n. 508, p. 133–140, 2010.

HATROOSHI A. S; EZE, V.C; HARVEY, A. P. Production of biodiesel from waste shark liver oil for biofuel applications. **Renewable Energy**. Vol. 145, p. 99-105, 2020.

HIDAYAT, A. SUTRISNO, B. Esterification Free Fatty Acid in Sludge Palm Oil using  $ZrO_2/SO_4^{2-}$  – Rice Husk Ash Catalyst. **AIP Conference Proceedings**. 1840, n. 050001, 2017. DOI: 10.1063/1.4982275.

HOPKINSON, L.; KRISTOVA, P.; RUTT, K. J. The spectroscopic search for water in barite group sulfates. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, vol. 227, n. 117577, 2020.

ISTADI, I.; ANGGORO, D. D.; BUCHORI, L.; RAHMAWATI, D. A.; INTANINGRUM, D. Active acid catalyst of sulphated zinc oxide for transesterification of soybean oil with 68erosso to biodiesel. **Procedia Environmental Sciences**, vol. 23, p. 385 – 393, 2015.

JENSSEN, I. B.; UCAR, S.; BØCKMAN, O.; DOTTERUD, O. M.; ANDREASSEN, J. P. Impurity Uptake During Cooling Crystallization of Nickel Sulfate. **Rare Metal Technology 2020**, vol. P. 191-199, 2020.

KAKAEI, K.; ESRAFILI, M. D.; EHSANI, A. Intorduction to Catalysis. **Interface Science and Technology**. Vol. 27, p. 1-21, 2019.

KAMOUN, N.; YOUNES, M. K.; GHORBEL, A.; MAMEDE, A. S.; RIVES, A. Comparative study of the texture and structure of aerogel and xerogel sulphated zirconia doped with nickel. **J Porous Mater**. Vol. 19, p. 375–381, 2012.

KAMOUN, N.; YOUNES, M. K.; GHORBEL, A.; MAMEDE, A. S.; RIVES, A. Comparative study of aerogels nanostructured catalysts:  $Ni/ZrO_2-SO_4^{2-}$  and  $Ni/ZrO_2-Al_2O_3-SO_4^{2-}$ . **Ionics**, 2014. DOI 10.1007/s11581-014-1168-2.

KAYANI, Z. N.; BUTT, M. Z.; RIAZ, S.; NASEEM, S. Synthesis of NiO nanoparticles by sol-gel technique. **Materials Science-Poland**, vol. 36, n. 4, p. 547-552, 2018.

KHAN, N.; KALAIR, E.; ABAS, N.; KALAIR, A. R.; KALAIR, A.; Energy transition from molecules to atoms and photons. **Engineering Science and Technology, na International Journal**. Ed. 1, vol. 22, p. 185-214, 2019.

KRISHNAKANTH, R.; JAYAKUMAR, G.; IRUDAYARAJ, A. A.; RAJ, A. D. Structural and Magnetic Properties of NiO and Fe-doped NiO Nanoparticles Synthesized by Chemical Co-precipitation Method. R. **Materials Today: Proceedings**, vol. 3 p. 1370–1377, 2016.

KUMAR, R. S; PURAYIL, S. T. P. Optimization of ethyl ester production from arachis hypogaea oil. **Energy Reports**, vol. 5, p. 658–665, 2019.

LI, H.; SONG, H.; CHEN, L.; XIA, C. Designed  $\text{SO}_4^{2-}/\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  solid acids for polyoxymethylenedimethyl ethers synthesis: The acid sites control and reaction pathways. **Applied Catalysis B: Environmental**. Vol. 165, p. 466–476, 2015.

LI, X.; QIAN, J.; XU, J.; SUN, Y.; LIU, L. Synthesis and electrical properties of antimony-doped tin oxide-coated TiO<sub>2</sub> by polymeric precursor method. **Materials Science in Semiconductor Processing**, vol. 98, p. 70–76, 2019.

LIAO, Y.; HUANG, X.; LIAO, X.; SHI, B. Preparation of fibrous sulfated zirconia ( $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ ) solid acid catalyst using collagen fiber as the template and its application in esterification. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**. Vol. 347, p. 46–51, 2011.

LIMA, N. A.; ALENCAR, L. D. S.; SIU-LI, M.; FEITOSA, C. A. C.; MESQUITA, A.; M'PEKO, J. C.; BERNARDI, M. I. B. NiWO<sub>4</sub> powders prepared via polymeric precursor method for application as ceramic luminescent pigments. **Journal of Advanced Ceramics**, vol. 9, n. 1, p. 55-63, 2020.

LUO, Y.; MEI, Z.; LIU, N.; WANG, H.; HAN, C.; HE, S. Synthesis of mesoporous sulfated zirconia nanoparticles with high surface area and their applies for biodiesel production as effective catalysts. **Catalysis Today**, 2017. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cattod.2017.05.047>.

MAO, W.; MA, H.; WANG, B. Mild ring-opening coupling of liquid-phase cyclohexane to diesel components using sulfated metal oxides. **Journal of Hazardous Materials**. Vol. 176, p. 361–366, 2010.

MAPOSSA, A. B.; DANTAS, J.; DINIZ, V. C. S.; SILVA, M. R.; KIMINAMI, R. H. G. A.; COSTA, A. C. F. M. Síntese e caracterização do ferrosespínélio  $\text{Ni}_{0,7}\text{Zn}_{0,3}\text{Fe}_2\text{O}_4$ : avaliação de desempenho na esterificação metílica e etílica. **Cerâmica**, vol. 63, p. 223-232, 2017.

MELO, D. M. A.; OLIVEIRA, V. G.; PEDROSA, M. G.; PIMENTEL, P. M.; GOMES, D. K. S.; FERNANDES, J. D. G. Síntese, caracterização e propriedades de sistemas contendo óxidos de lantânio, cério e níquel obtidos pelo método dos precursores poliméricos. **Cerâmica**. Vol. 52, p. 245-248, 2006.

MIRANDA, C. D. M.; RAMIREZ, A. E. S.; JURADO, S. G.; VERA, C. R. Superficial effects and catalytic activity of  $\text{ZrO}_2\text{-SO}_4^{2-}$  as a function of the crystal structure. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**. Vol. 398, p. 325–335, 2015.

MODESTO, L. C. M. G.; QUEIROZ, O. Q.; FARIA, E. C.; BORGES, D. G.; síntese de biodiesel a partir de óleo residual purificado com biomassa de banana. **Revista Livre de Sustentabilidade e Empreendedorismo**, v. 3, n. 2, p. 136-148, 2018.

MOHAMAD, M. NGADI, N.; WONG, S.; YAHYA, N. Y.; INUWA, I. M.; LANI, N. S. Synthesis and Characterization of CaO-TiO<sub>2</sub> for Transesterification of Vegetable Palm Oil. **International Journal of Engineering (IJE)**, IJE TRANSACTIONS B: Application, Vol. 31, No. 8, p. 1326-1333 2018.

MOLINA, L. T.; VELASCO, E.; RETAMA, A.; ZAVALA, M. Experience from Integrated Air Quality Management in the Mexico City Metropolitan Area and Singapore. **Atmosphere**, vol. 10, n. 512, p. 1-60, 2019.

MOUMEN, A.; FATTOUHI, M.; ABDERRAFI, K.; EL HAFIDI M.; OUASKIT, S. Nickel Colloid Nanoparticles: Synthesis, Characterization, and Magnetic Propertie. **Journal of Cluster Science**. 2019. DOI: 10.1007/s10876-019-01517-8

MUEANMAS, C.; NIKHOM, R.; E PETCHKAEW, A.; IEWKITTAYAKORN, J.; PRASERTSIT, K. Extraction and esterification of waste coffee grounds oil as non-edible feedstock for biodiesel production. **Renewable Energy**, vol. 129, p. 1414-1425, 2019.

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

NAKAMOTO K.; **Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds**, 4a ed., John Wiley & Sons, New York, 1986.

NASCIMENTO, I. M. **Catalisadores à base de NiO-ZnO obtidos pelo método dos precursores poliméricos para síntese de biodiesel**. 2018. Dissertação (Mestrado em química), Universidade Estadual da Paraíba, Campina Grande, Paraíba.

NIU, S.; IYLIN, N.; CHUNMEI, L.; KUIHUA, H.; HEWEI, Y.; YAN, Z. Esterification of oleic acid to produce biodiesel catalyzed by sulfonated activated carbon from bamboo. **Energy Conversion and Management**, vol. 163, p. 59-65, 2018.

NWANYA, A.C.; NDIPINGWI, M. M.; IKPO, C. O.; OBODO, R. M.; NWANYA, S. C.; BOTHA, S.; EZEMA, F. I.; IWUOHA, E. I.; MAAZA, M. Zea mays leaf extract mediated synthesis of nickel oxide nanoparticles as positive electrode material for asymmetric supercapacitor. **Journal of Alloys and Compounds**, vol. 822, n. 153581, 2020.

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

OLIVEIRA, J. A.; NOGUEIRA, A. E.; GONÇALVES, M. C. P.; PARIS, E. C.; RIBEIRO, C.; POIRIER, G. Y.; GIRALDI, T. R. Photoactivity of N-doped ZnO nanoparticles in oxidative and reductive reactions. **Applied Surface Science**, vol. 433, p. 879-886, 2018.

OLIVEIRA, M. E. R.; NOBRE, F. X.; SANTOS JÚNIOR, J. R.; MATOS, J. M. E.; The Influence of a Nickel Precursor on the Synthesis of Nanosized NiO Material Using the Hydrothermal Method: Characterization and Electrocatalytic Oxidation of Methanol. **Materials Science Forum**, vol. 881, p. 464-470, 2016.



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.

OSATIASHTIANI, A.; DURNDELL, L.J.; MANAYIL, J. C.; LEE, A. F.; WILSON, K. Influence of alkyl chain length on sulfated zirconia catalysed batch and continuous esterification of carboxylic acids by light alcohols. **Green Chem**, vol. 18, 5529, 2016.

OWUSU, P. A.; ASUMADU-SARKODIE, S. A review of renewable energy sources, sustainability issues and climate change mitigation. **Cogent Engineering**, vol. 3, n. 1, 2016.

PANTOJA, S. S.; MESCOUTO, V. A.; COSTA, C. E. F.; ZAMIAN, J. R.; ROCHA FILHO, G. N.; NASCIMENTO, L. A. S. High-Quality Biodiesel Production from Buriti (*Mauritia flexuosa*) Oil Soapstock. **Molecules**, vol. 24, p. 94; 2019.

PATEL, K. N.; DESHPANDE, M. P.; CHAUHAN, K.; RAJPUT, P.; GUJARATI, V. P.; PANDYA, S.; SATHE, V.; CHAKI, S. H. Effect of Mn doping concentration on structural, vibrational and magnetic properties of NiO nanoparticles. **Advanced Powder Technology**. Vol. 29, p. 2394-2403, 2018.

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

PEREIRA, C. E. **Incorporação da zircônia sulfatada a peneira molecular MCM-41 para ser utilizada na reação de transesterificação**. 2017, Tese (Pós-Graduação em Engenharia Química), Centro de ciências e tecnologia, Unidade Acadêmica de Engenharia Química Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande.

PEREIRA, C. O.; PORTILHO, M. F.; HENRIQUES, C. A.; ZOTIN, F. M. Z. SnSO<sub>4</sub> as Catalyst for Simultaneous Transesterification and Esterification of Acid Soybean Oil. **SciELO**, vol. 25, n.12. ISSN 0103-5053, 2014.

PERERA, F. Pollution from Fossil-Fuel Combustion is the Leading Environmental Threat to Global Pediatric Health and Equity: Solutions Exist. **Int. J. Environ Res. Public Health**, vol. 15, n. 16, 2017.

POZZO, D. M. D.; SANTOS, J. A. A.; JÚNIOR, E. S.; SANTOS, R. S.; FEIDEN, A.; SOUZA, S. N. M.; BURGARDT, I. Free fatty acids esterification catalyzed by acid Faujasite type zeolite. **Royal Society of Chemistry advances**, vol. 9, p. 4900–4907, 2019.

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**, vol. 9, n. 1, p. 317-369, 2017.

REIS, M. C.; FREITAS, F. A.; LACHTER, E. R.; GIL, R. A. S. S.; NASCIMENTO, R. S. V.; POUBEL, R. L.; BORRÉ, L. B. Produção de biodiesel a partir de ácidos graxos provenientes do refino de óleos vegetais via catálise ácida heterogênea e micro-ondas. **Quim. Nova**, Vol. 38, n. 10, p. 1307-1312, 2015.

REZENDE, D. B.; ROCHA, M. P. O.; PASA, V. M. D. Re-esterification of Macauba acid oil using glycerol for acidity reduction and biodiesel production. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, vol. 36, n. 03, p. 1195 – 1204, 2019.

ROCHA, P. D; OLIVEIRA, L. S; FRANCA. A. S. Sulfonated activated carbon from corn cobs as heterogeneous catalysts for biodiesel production using microwave-assisted transesterification. **Renewable Energy**, vol. 143 p. 1710-1716, 2019.

RODRIGUES, A.; BORDADO, J. C.; SANTOS, R. G. Upgrading the Glycerol from Biodiesel Production as a Source of Energy Carriers and Chemicals— A Technological Review for Three Chemical Pathways. **Energies**, vol. 10, 2017.

SABOURI, Z.; AKBARI, A.; HOSSEINI, H. A.; KHATAMI, M.; DARROUDI, M. Egg white-mediated green synthesis of NiO nanoparticles and study of their cytotoxicity and photocatalytic activity. **Polyhedron**, vol. 178, n. 114351, 2020.

SALVADOR. P. M. MARTINS, C. X.; ROMANHOLO FERREIRA, L. F.; AMÉRICO, J. H. P.; TORRES, N. H.; BORTOLETO, G. G. Estudo de Diferentes Catalisadores para Produção de Biodiesel: Viabilidade dos Catalisadores Heterogêneos. **Bioenergia em revista: diálogos**, ano 6, n. 2, p. 31-46, 2016.

SATRAIDI, H. WIDAYAT.; HADIYANTO.; PRASETYANINGRUM, A.; JUFRIYAH.; NINGRUM, A. S.; DEWI, R. O. N. Development of heterogeneous catalyst from chicken bone and catalytic testing for biodiesel with simultaneous processing. **Materials Science and Engineering**, vol. 509, nº. 012125, 2019.

SAYED, A. M. E. Opto-structural and surface properties of silkworm-like nickel oxide thin films. **Mater. Res. Express**, vol. 6, n. 116423, 2019.

SEO, H. O. Recent scientific progress on developing supported Ni catalysts for dry (CO<sub>2</sub>) reforming of methane. **Journal of Catalysis**, vol. 8, p. 1-18, 2018.

SHEENA, P. A.; PRIYANKA, K. P.; SABU N. A.; SABU, B.; VARGHESE, T. Effect of Calcination Temperature on the Structural and Optical Properties of Nickel Oxide Nanoparticles. **Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics**, vol. 5, n. 3, p. 44–449, 2014.

SI, Z.; WENG, D.; WU, X.; MA, Z.; MA, J.; RAN, R. Lattice oxygen mobility and acidity improvements of NiO–CeO<sub>2</sub>–ZrO<sub>2</sub> catalyst by sulfation for NO<sub>x</sub> reduction by ammonia. **Catalysis Today** vol. 201, p. 122–130, 2013.

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

SILVA, A. L.; FARIAS, A. F. F.; COSTA, A. C. F. M. Avaliação do tratamento térmico no catalisador magnético Ni<sub>0,5</sub>Zn<sub>0,5</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> e sua atividade catalítica na produção de biodiesel por transesterificação e esterificação simultânea do óleo de fritura. **Cerâmica**, vol. 65, p. 13-27, 2019.

SILVA, F. N.; MOURA, T. F. B.; SILVA, A. S.; PALLONE, E. M. J. A.; COSTA, A. C. F. M. Preparação e caracterização de catalisadores ácidos de zircônia sulfatada para aplicação na esterificação do óleo de algodão. **Cerâmica**, vol. 63, p. 402-412, 2017.

SILVA, S. A. L. **Perovskitas SrSnO<sub>3</sub>:Cu<sup>2+</sup> impregnadas sobre o suporte à base SnO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> aplicados na descoloração fotocatalítica de um azo corante**. Dissertação de Mestrado- Programa de Pos-Graduação em Química. Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa-PB, 2016.

SILVÉRIO, D.; SILVA, S.; ALENCAR, A.; MOUTINHO, P. Amazônia em Chamas. **Nota Técnica do Instituto de Pesquisa Ambiental da Amazônia-IPAM**, Brasília-DF, 2019.

SON, J.; KIM, B.; PARK, J.; YANG, J.; LEE, J. W. Wet *in situ* transesterification of spent coffee grounds with supercritical methanol for the production of biodiesel. **Bioresource Technology**, vol. 259, p. 465-468, 2018.

SORGATTO, V. G.; CARVALHO, J. C.; SYDNEY, E. B.; MEDEIROS, A. B. P.; VANDENBERGHE, L. P. S.; SOCCOL, C. R. Microscale direct transesterification of microbial biomass with ethanol for screening of microorganisms by its fatty acid content. **Brazilian Archives of Biology and Technology**. Vol. 62, 2019.

SUTAR, R. S., BARKUL, R. P., PATIL, M. K. Reduction of p-nitrofenol to p-aminophenol by using NiO catalysts: a comparative study. **European chemical bulletin**. Vol. 8, n. 2, 2019.

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

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

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

THAMBIDURAI, S.; GOWTHAMAN, P.; VENKATACHALAM, M.; SURESH, S. Enhanced bactericidal performance of nickel oxide-zinc oxide nanocomposites synthesized by facile chemical co-precipitation method. **Journal of Alloys and Compounds**. Vol. 830 n. 154642, 2020.

THANGARAJ, B.; SOLOMON, P. R.; MUNIYANDI, B.; RANGANATHAN, S.; LIN, L. Catalysis in biodiesel production—a review. **Clean Energy**, vol. 3, n. 1, p. 2–23, 2019.

TIAN, F.; LIU, S.; TIAN, H.; DONG, R.; ZHANG, Y.; WEI, D.; YE, L.; WHITMORE, L. Growth and Photocatalytic Properties of NiO Nanostructures Prepared in Acidic and Alkaline Solution with Same Reagents. **The Journal of Physical Chemistry**, vol. 123, p. 504-510, 2018.

USHARANI, N. J.; BHATTACHARYA, S. S. Effect of defect states in the optical and magnetic properties of nanocrystalline NiO synthesised in a single step by an aerosol process, **Ceramics International**, vol. 46, p. 5671–5680, 2020.

VALLENCE, C. Elementary reactions. In: VALLENCE, C. **Na Introduction to Chemical Kinetics**, IOP Concise Physics. cap. 1, P. 1-9, 2017.

VASIĆ, K.; PODREPŠEK, G. H.; KNEZ, Ž.; LEITGEB, M. Biodiesel Production Using Solid Acid Catalysts Based on Metal Oxides. **Catalysts**, vol. 10, n. 237, 2020.

VASILEVA, N. V.; GERUS, P. A.; SOHOLOV, V. O.; PLOTNICHENKO, V. G. Optical absorption of Ni<sup>2+</sup> and Ni<sup>3+</sup> ions in gadolinium gallium garnet epitaxial films. **Journal of Physics D Applied Physics**, vol. 45, 8 p. 2012.

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

VIEIRA, J. S. C.; SOUSA, T. L.; ROSAS, L. S.; LIMA, A. L.; RONCONI, C. M.; MOTA, C. J. A. Esterificação e Transesterificação Homogênea de Óleos Vegetais Contendo Alto Teor de Ácidos Graxos Livres. **Revista Química Nova**, vol. 41, No. 1, 10-16, 2018.

WANG, J.; WANG, A.; HU, D.; WU, X.; LIU, Y.; CHEN, T. Synthesis, characterization and properties of Ni<sup>2+</sup> doped ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-based spinel-type solid acid catalysts: SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/Zn<sub>1-x</sub>Ni<sub>x</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. **Materials Chemistry and Physics** vol, 239, n. 122319, 2020.

WANG, Y.; ZHAO, D.; CHEN, G.; LIU, S.; JI, N.; DING, H.; FU, J. Preparation of phosphotungstic acid based poly (ionic liquid) and its application to esterification of palmitic acid. **Renewable Energy**, Vol. 133, , p. 317-324, 2019.

YANG, L.; ZHAO, X.; YANG, R.; ZHAO, P.; LI, Y.; YANG, P.; WANG, J.; ASTRUC, D. In-situ growth of carbon nanotubes on Ni/NiO nanofibers as efficient hydrogen evolution reaction catalysts in alkaline media. **Applied Surface Science**. Vol. 491, p 294-300, 2019.

YILMAZ, E.; SERT, E.; ATALAY, F. S. Effect of Sulphation on the Catalytic Activity of MIL-101 and the Activation Energy of an Esterification Reaction. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, 5<sup>a</sup> ed., vol. 97. P. 1121-1128, 2018.

ZHAO, H. Crise de energia “Natural Disaster” and “Man-Made Calamity”. **The Economics and Politics of China’s Energy Security Transition**, p. 65-98, 2019. Doi: 10.1016 / b978-0-12-815152-5.00004-x.

## APENDICE A: CURRICULUM LATES

---

### DADOS PESSOAIS

---

Nome: - Cleber da Silva Torres

E-mail: cstorres20@gmail.com

---

### Formação

---

- Graduação em Licenciatura em Química (2018).  
Universidade Estadual da Paraíba, UEPB – Campina Grande-PB, Brasil.
  - Mestrado em Química na subárea de Química Inorgânica (2020).  
Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Estadual da Paraíba, UEPB, Brasil.
- 

### Experiência Profissional

---

- Estágio à Docência: Disciplina de Química Inorgânica II. Departamento de Química, UEPB, 2019.
- 

### Trabalhos publicados

---

- TORRES, C. S.; NASCIMENTO, J. L. A.; NASCIMENTO, I. M.; LEITE, V. D.; SANTOS, I. M. G.; RIBEIRO, D. M.; ALVES, M. C. F. Influence of NiO crystallization temperature in the transesterification reaction for the obtainment of biodiesel. In: **XVII Brazilian MRS Meeting**, 2018, Natal-RN. XVII Brazilian MRS Meeting, 2018.
  - NASCIMENTO, I. M.; TORRES, C. S.; SANTOS, I. M. G.; RIBEIRO, D. M.; ALVES, M. C. F. Synthesis and characterization of oxides ZnO, Zn<sub>0,95</sub>Ni<sub>0,05</sub>O and Zn<sub>0,90</sub>Ni<sub>0,10</sub>O by the method of polymeric precursors. In: **XVII Brazilian MRS Meeting**, 2018, Natal-RN. XVII Brazilian MRS Meeting, 2018.
  - NASCIMENTO, I. M.; TORRES, C. S.; SANTOS, I. M. G.; NERIS, A. M.; RIBEIRO, D. M.; ALVES, M. C. F. Oxides based on NiO-ZnO obtained by the polymer precursors method, aiming application in the production of biodiesel. In: **XVII Brazilian MRS Meeting**, 2018, Nata-RN. XVII Brazilian MRS Meeting, 2018.
  - NASCIMENTO, J. L. A.; LIMA, F. S.; TORRES, C. S.; SANTOS, K. O.; Santos, I. M. G.; Alves, M.C.F. Influence of SnO<sub>2</sub> thermal treatment time on photocatalytic performance. In: **XVII Brazilian MRS Meeting**, 2018, Natal-RN. XVII Brazilian MRS Meeting, 2018.
  - LEITE, G. F.; NASCIMENTO, J. L. A.; LIMA, L. C.; TORRES, C. S.; FARIAS, A. F. F.; Santos, I. M. G.; Alves, Mary C. F. Aplicação de óxidos mistos a base de zirconatos-estannatos na descoloração do verde de malaquita. In: **59º CONGRESSO BRASILEIRO DE QUÍMICA**, 2019, Joao Pessoa-PB. 59º Congresso Brasileiro de Química, 2019.
-

- 
- ALVES, E. S. S.; LIMA, F. S.; NASCIMENTO, I. M.; GUIMARAES, C. R.; TORRES, C. S.; Santos, I. M. G.; SILVA, M. R. S.; Alves, M.C.F. Evaluation of the photocatalytic performance of calcium silicates obtained by polymeric precursor method. In: **XVII Brazilian MRS Meeting**, 2018, Natal-RN. XVII Brazilian MRS Meeting, 2018.
  - PAES, G. S. L.; NASCIMENTO, J. L. A.; TORRES, C. S.; GUIMARAES, C. R.; SILVA, M. R. S.; Santos, I. M. G.; Alves, M.C.F. Evaluation of the photocatalytic performance of SrSn<sub>1-x</sub>Zr<sub>x</sub>O<sub>3</sub> system in the discoloration of textile dyes. In: **XVII Brazilian MRS Meeting**, 2018. XVII Brazilian MRS Meeting, 2018.
  - MONTEIRO, G. F.; RAMO, L. B.; SILVA, A. G.; SILVA JUNIOR, E. P.; PEREIRA, C. X.; MARTINS, G. C.; TORRES, C. S.; LOCIO, L. L.; ALVES, M. C. F.; SIMOES, S. S. Avaliação da Capacidade Fotocatalítica do Óxido Modificado SrZr<sub>x</sub>Sn<sub>1-x</sub>O<sub>3</sub> Quanto a Degradação da Microcistina-LR em Águas. In: **59º CONGRESSO BRASILEIRO DE QUÍMICA**, 2019, Joao Pessoa-PB. 59º Congresso Brasileiro de Química, 2019.
  - COSTA, R. A. B.; TORRES, C. S.; LEAL, K. N. S. Estudo da geração de energia utilizando biomassa da casca do café. In: **IV Congresso Nacional de Pesquisa e Ensino em Ciências**, 2019, Campina Grande-PB. Anais- IV CONAPESC: REALIZE, v. 4, 2019.
  - COSTA, R. A. B.; DARCIÉ, L. R.; TORRES, C. S.; LEAL, K. N. S. Redução de lead time da empresa e aumento da capacidade de entrega do produto. In: **IV Congresso Nacional de Pesquisa e Ensino em Ciências**, 2019, Campina Grande-PB. Anais IV CONAPESC. Campina Grande: Realize, v. 4, 2019.

---

### Participação em Eventos

---

- XXXVIII Encontro Nacional dos Estudantes de Química, Campina Grande-PB, 2020.
  - I Workshop de Química Medicinal e Novos Sistemas de Liberação Controlada. Campina Grande-PB, 2019.
  - I Workshop Paraibano de Pós- Graduação em Química. Campina Grande-PB, 2019.
  - IV Congresso Nacional de Pesquisa e Ensino em Ciências. Campina Grande-PB, 2019.
  - I Semana de Química da UEPB. Campina Grande, 2019.
  - I Simpósio de Química do CCA/UFPB, Areia-PB, 2018.
-