

# UNIVERSIDADE ESTADUAL DA PARAÍBA CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

# **IRANILMA MACIEL NASCIMENTO**

# CATALISADORES À BASE DE NIO-ZnO OBTIDOS PELO MÉTODO DOS PRECURSORES POLIMÉRICOS PARA SÍNTESE DE BIODIESEL

### **IRANILMA MACIEL NASCIMENTO**

# CATALISADORES À BASE DE NIO-ZnO OBTIDOS PELO MÉTODO DOS PRECURSORES POLIMÉRICOS PARA SÍNTESE DE BIODIESEL

Dissertação apresentada 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:** Prof.<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup>. Mary Cristina Ferreira Alves.

**2ª Orientadora:** Dr<sup>a</sup> Danniely de Melo Ribeiro.

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.

N244c Nascimento, Iranilma Maciel.

Catalisadores à base de NiO-ZnO obtidos pelo método dos precursores poliméricos para síntese de biodiesel [manuscrito] : / Iranilma Maciel Nascimento. - 2018.

86 p.: il. colorido.

Digitado.

Dissertação (Mestrado em Química - Mestrado) - Universidade Estadual da Paraíba, Centro de Ciências e Tecnologia, 2018.

"Orientação : Profa. Dra. Mary Cristina Ferreira Alves, Departamento de Química - CCT."

"Coorientação: Profa. Dra. Danniely de Melo Ribeiro, Departamento de Química - CCT.""

 Óxidos inorgânicos. 2. Óxidos binários. 3. Catálise heterogênea. 4. Biodiesel.

21. ed. CDD 662.88

### IRANILMA MACIEL NASCIMENTO

# CATALISADORES À BASE DE NIO-ZnO OBTIDOS PELO MÉTODO DOS PRECURSORES POLIMÉRICOS PARA SÍNTESE DE BIODIESEL

Dissertação apresentada 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

Aprovada em: <u>28/02/2018</u>.

### BANCA EXAMINADORA

Prof.<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup>. Mary Cristina Ferreira Alves
Orientadora/Presidente

Dr<sup>a</sup>. Danniely de Melo Ribeiro 2<sup>a</sup> Orientadora

Dr<sup>a</sup>. Ana Flávia Felix Farias Examinadora Externa (UFCG)

Prof. Dr. Rodrigo José de Oliveira Examinador Interno (UEPB/PPGQ)

Dedico ao meu Pai celestial e criador. Aos meus amados pais, Severino (in memoriam) e Irani; Aos meus irmãos; E ao meu querido e amado esposo, Neto.

### **AGRADECIMENTOS**

A Deus de bondade, Pai misericordioso, por me conceder toda força necessária, discernimento e saúde. Agradeço-lhe, Senhor, pelos teus cuidados em toda caminhada durante nesses dois anos, tu sabes como ninguém o quanto esperava por esta vitória. Gratidão, Senhor, por iluminar meus dias com seu amor colocando pessoas maravilhosas em meu caminho.

A mínha amada mãe, Iraní, por toda educação e ensínamento os quais foram essenciais para mínha formação. Agradeço-lhe, mãe, por ser esse ser iluminado na mínha vida que sempre confiou e me apoio em todas as decisões até aqui tomadas.

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

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

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

Aos meus amigos e companheiros de laboratório em especial a Cléber Torres, que esteve sempre presente, ajudando-me no que fosse preciso. A Cynthia Guimarães e Érica Santos por estarem sempre ao meu lado incentivando-me, além dos momentos valiosos de descontrações. E aos demais colegas de laboratório: Fernanda, Juliana, Diego, Jéssica e Fabiane.

.

Aos meus amigos Ana Zélia e Jamire Muriel pela amizade construída nestes dois anos, pelas trocas de conhecimentos e pelos momentos de descontração.

Agradeço aínda a Aline (UFPB), por partilhar seus conhecimentos e ajudar-me sempre quando íría ao LACOM.

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

Aos Professores do Programa de Pós-Graduação em Química da UEPB, por contribuir para com minha formação, e todo conhecimento adquirido.

Aos Professores Dr<sup>a</sup>. Ana Flávia e Dr. Rodrigo José por terem aceitado participar da qualificação e banca examinadora, contribuindo no aprimoramento deste trabalho.

A CAPES e FAPESQ, pela bolsa de estudo concedida durante 10 meses de curso.

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

Os meus sínceros agradecímentos!

#### **RESUMO**

Os óxidos inorgânicos são materiais promissores para catálise heterogênea, e vêm ganhando destaque nas reações de transesterificação. O óxido de zinco (ZnO) tem se destacado por ser um material com grande potencialidade como catalisador na produção de biodiesel, já o óxido de níquel (NiO) apesar de excelentes propriedades, o mesmo tem sido pouco explorado como catalisador em reações transesterificação. Em adição, os óxidos binários à base de ZnO-NiO vêm despertando interesse da comunidade científica, devido suas propriedades específicas melhoradas, porém o uso desses na produção de biodiesel não é muito relatado. Nesse sentido, no presente trabalho os catalisadores puros (ZnO e NiO) e os binários (Zn<sub>0.95</sub>Ni<sub>0.05</sub>O, Zn<sub>0.90</sub>Ni<sub>0.10</sub>O, Ni<sub>0.95</sub>Zn<sub>0.05</sub>O, Ni<sub>0.90</sub>Zn<sub>0.10</sub>O) foram preparados pelo método dos precursores poliméricos. E são propostos como uma alternativa para reações de transesterificação etanólica de óleo de soja. Os pós foram caraterizados por difração de Rajos-X (DRX), espectroscopia na região do infravermelho (IV), espectroscopia na região do UV-Visível (UV-Vis), além de avaliarmos o caráter ácido/básico dos mesmos. Os testes catalíticos foram realizados em reator Parr, utilizando as condições fixas, de temperatura (200°C), tempo (4 horas), percentagem de catalisador de 3%, razão molar óleo: álcool de 1:6 e 1:12, e em seguida, os produtos foram avaliados por viscosidade cinemática. O resultado da análise de DRX permitiu verificar que os sistemas puro (ZnO e NiO) como os sistemas binários  $(Ni_{0.95}Zn_{0.05}O, Ni_{0.90}Zn_{0.10}O)$  apresentaram-se monofásicos, enquanto que para os sistemas binários (Zn<sub>0.95</sub>Ni<sub>0.05</sub>O, Zn<sub>0.90</sub>Ni<sub>0.10</sub>O) apresentaram a fase majoritária do ZnO, e a fase secundária referente ao NiO. Nos sistemas binários monofásicos, um pequeno deslocamento do pico de maior intensidade para ângulos menores foi observado, sendo um possível indicativo de uma boa incorporação para Zn<sup>2+</sup> no NiO. Os resultados de IV corroboram com os resultados de DRX, confirmando a formação do ZnO e NiO, observados pela presença das bandas referentes aos modos vibracionais das ligações Zn-O e Ni-O. Nos espectros de UV-Vis, dos sistemas contendo NiO foram observadas bandas referentes às transições d-d dos íons Ni<sup>2+</sup> e Ni<sup>3+</sup> em sítios octaédricos e tetraédricos, e com a inserção do dopante, os íons Ni<sup>2+</sup> em sítios octaédricos são predominantes. Em relação aos testes catalíticos, os sistemas Zn<sub>0.95</sub>Ni<sub>0.05</sub>O e Zn<sub>0.90</sub>Ni<sub>0.10</sub>O não foram testados devido a presença da fase secundária. Os catalisadores ZnO e NiO dopado com 10% de Zn, na proporção 1:12, apresentaram os melhores resultados de redução da viscosidade cinemática, ambos com 63,47% de redução. Apenas 10% do ZnO potencializou a capacidade catalítica do óxido de níquel na reação de transesterificação do óleo de soja, apresentando-se como alternativas promissoras para a produção de biodiesel.

Palavras-Chave: Óxidos inorgânicos. Óxidos binários. Catálise heterogênea. Biodiesel.

#### **ABSTRACT**

The inorganic oxides are promising materials for heterogeneous catalysis, and is gaining prominence in the transesterification reactions. Zinc oxide (ZnO) has been outstanding because it is a material with great potential as a catalyst in the production of biodiesel, although nickel oxide (NiO) despite excellent properties, it has been little explored as a catalyst in transesterification reactions. In addition, ZnO-NiO binary oxides have been of interest to the scientific community because of their improved specific properties, but the use of these in the production of biodiesel is not very reported. In this sense, pure catalysts (ZnO and NiO) and binaries  $(Zn_{0.95}Ni_{0.05}O, Zn_{0.90}Ni_{0.10}O, Ni_{0.95}Zn_{0.05}O, Ni_{0.90}Zn_{0.10}O)$  were prepared by the polymer precursor method. And are proposed as an alternative for ethanolic transesterification reactions of soybean oil. The powders were characterized by X-ray diffraction (XRD), spectroscopy in the infrared (IR) spectroscopy, UV-visible region (UV-Vis), and evaluate the character of acid / base thereof. The catalytic tests were carried out in a Parr reactor, using the fixed conditions of temperature (200°C), time (4 hours), catalyst percentage of 3%, oil: alcohol molar ratio of 1:6 and 1:12, and then the products were evaluated by kinematic viscosity. The results of the XRD analysis showed that pure systems (ZnO and NiO) as binary systems (Ni<sub>0.95</sub>Zn<sub>0.05</sub>O, Ni<sub>0.90</sub>Zn<sub>0.10</sub>O) were monophasic, whereas for binary systems (Zn<sub>0.95</sub>Ni<sub>0.05</sub>O, Zn<sub>0.90</sub>Ni<sub>0.10</sub>O) presented the majority phase of ZnO, and the secondary phase related to NiO. In monophasic binary systems, a small shift from the peak of higher intensity to smaller angles was observed, being a possible indication of a good incorporation for Zn<sup>2+</sup> in NiO. The results of IR corroborate with the results of XRD, confirming the formation of ZnO and NiO, observed by the presence of the bands referring to the vibrational modes of the Zn-O and Ni-O bonds. In the UV-Vis spectra of systems containing NiO, bands were observed for d-d transitions of Ni<sup>2+</sup> and Ni<sup>3+</sup> ions at octahedral and tetrahedral sites, and with the insertion of the dopant, the Ni<sup>2+</sup> ions at octahedral sites are predominant. Regarding the catalytic tests, the Zn<sub>0.95</sub>Ni<sub>0.05</sub>O and Zn<sub>0.90</sub>Ni<sub>0.10</sub>O systems were not tested due to the presence of the secondary phase. The ZnO and NiO catalysts doped with 10% Zn, in the proportion 1:12, presented the best kinematic viscosity reduction results, both with 63,47% reduction. Only 10% of the ZnO potentiated the catalytic capacity of the nickel oxide in the transesterification reaction of soybean oil, presenting itself as promising alternatives for the production of biodiesel.

**Keywords:** inorganic oxides. binary oxides. heterogeneous catalysis. biodiesel.

# LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 3. 1 Matérias-primas utilizadas na produção de biodiesel.	.22
Figura 3. 2 Estrutura esquemática da reação de transesterificação.	.23
Figura 3. 3 Mecanismo básico para reação de transesterificação. "B" representa o sítio bás	ico
de Lewis e "R1 e R2" o radicais do ácido graxo.	.27
Figura 3. 4 Mecanismo ácido para reação de transesterificação. "L" representa o sítio áci	ido
de Lewis e "R1 e R2" o radicais do ácido graxo.	.28
Figura 3. 5 Estrutura cristalina do óxido de níquel (NiO).	.31
Figura 3. 6 Estrutura cristalina do ZnO.	.33
Figura 3. 7 Reações envolvidas no método dos precursores poliméricos	.39
Figura 4. 1. Fluxograma da síntese dos óxidos puros e binários	.41
Figura 4. 2. Procedimento experimental para obtenção do biodiesel	.46

# LISTA DE GRÁFICOS

<b>Gráfico 5. 1.</b> Difratogramas de Raios-X dos sistemas NiO, $Ni_{0.95}Zn_{0.05}O$ e $Ni_{0.90}Zn_{0.10}O$ ,
calcinados à 500°C. *Ampliação: d = deslocamento do pico principal
Gráfico 5. 2. Difratogramas de Raios-X dos sistemas NiO, Ni <sub>0,95</sub> Zn <sub>0,05</sub> O e Ni <sub>0,90</sub> Zn <sub>0,10</sub> O,
calcinados à 600°C. *Ampliação: d = deslocamento do pico principal50
Gráfico 5. 3. Difratogramas de Raios-X dos sistemas NiO, $Ni_{0,95}Zn_{0,05}O$ e $Ni_{0,90}Zn_{0,10}O$ ,
calcinados à 700°C. *Ampliação: d = deslocamento do pico principal51
<b>Gráfico 5. 4.</b> Difratogramas de Raios-X dos sistemas ZnO, $Zn_{0,95}Ni_{0,05}O$ e $Zn_{0,90}Ni_{0,10}O$ ,
calcinados à 500°C. *Ampliação: d = deslocamento do pico principal
<b>Gráfico 5. 5.</b> Difratogramas de Raios-X dos sistemas ZnO, $Zn_{0,95}Ni_{0,05}O$ e $Zn_{0,90}Ni_{0,10}O$ ,
calcinados à 600°C. *Ampliação: d = deslocamento do pico principal53
Gráfico 5. 6. Difratogramas de Raios-X dos sistemas ZnO, $Zn_{0,95}Ni_{0,05}O$ e $Zn_{0,90}Ni_{0,10}O$ ,
calcinados à 700°C. *Ampliação: d = deslocamento do pico principal
Gráfico 5. 7. Espectros de absorção na região do infravermelho dos sistemas NiO,
Ni <sub>0,95</sub> Zn <sub>0,05</sub> O e Ni <sub>0,90</sub> Zn <sub>0,10</sub> O, calcinados à 500°C
Gráfico 5. 8. Espectros de absorção na região do infravermelho dos sistemas NiO,
Ni <sub>0,95</sub> Zn <sub>0,05</sub> O e Ni <sub>0,90</sub> Zn <sub>0,10</sub> O, calcinados à 600°C
Gráfico 5. 9. Espectros de absorção na região do infravermelho dos sistemas NiO,
Ni <sub>0,95</sub> Zn <sub>0,05</sub> O e Ni <sub>0,90</sub> Zn <sub>0,10</sub> O, calcinados à 700°C
Gráfico 5. 10. Espectro de absorção na região do infravermelho dos sistemas ZnO,
Zn <sub>0,95</sub> Ni <sub>0,05</sub> O e Zn <sub>0,90</sub> Ni <sub>0,10</sub> O, calcinados à 500 °C
Gráfico 5. 11. Espectro de absorção na região do infravermelho dos sistemas ZnO,
Zn <sub>0,95</sub> Ni <sub>0,05</sub> O e Zn <sub>0,90</sub> Ni <sub>0,10</sub> O, calcinados à 600 °C
Gráfico 5. 12. Espectro de absorção na região do infravermelho dos sistemas ZnO,
Zn <sub>0,95</sub> Ni <sub>0,05</sub> O e Zn <sub>0,90</sub> Ni <sub>0,10</sub> O, calcinados à 700 °C
<b>Gráfico 5. 13.</b> Espectros de absorção na região do UV-Vis dos sistemas NiO, $Ni_{0,95}Zn_{0,05}O$ e
Ni <sub>0,90</sub> Zn <sub>0,10</sub> O, calcinados à 500°C64
<b>Gráfico 5. 14.</b> Espectros de absorção na região do UV-Vis dos sistemas $NiO, Ni_{0,95}Zn_{0,05}O$ e
Ni <sub>0,90</sub> Zn <sub>0,10</sub> O, calcinados à 600°C
<b>Gráfico 5. 15.</b> Espectros de absorção na região do UV-Vis dos sistemas NiO, $Ni_{0,95}Zn_{0,05}O$ e
Ni <sub>0,90</sub> Zn <sub>0,10</sub> O, calcinados à 700°C65
<b>Gráfico 5. 16.</b> Espectros de absorção na região do UV-Vis dos sistemas ZnO, Zn <sub>0,95</sub> Ni <sub>0,05</sub> O,
Zn <sub>0,90</sub> Ni <sub>0,10</sub> O, calcinados à 500°C67

<b>Gráfico 5. 17.</b> Espectros de absorção na região do UV-Vis dos sistemas	$ZnO, Zn_{0,95}Ni_{0,05}O,$
Zn <sub>0,90</sub> Ni <sub>0,10</sub> O, calcinados à 600°C	68
Gráfico 5. 18. Espectros de absorção na região do UV-Vis dos sistemas	ZnO, Zn <sub>0,95</sub> Ni <sub>0,05</sub> O,
Zn <sub>0,90</sub> Ni <sub>0,10</sub> O, calcinados à 700°C	68
Gráfico 5. 19. Estudo avaliativo do caráter ácido/básico dos óxidos sin	ntetizados em meio
ácido	71

# **LISTA DE TABELAS**

<b>Tabela 3. 1.</b> Catalisadores utilizados na catálise heterogênea em reações de transesterificação.
Tabela 4. 1. Reagentes utilizados nas sínteses dos catalisadores.    40
Tabela 4. 2. Massas dos reagentes utilizados nas reações de transesterificação.         45
Tabela 5. 1. Parâmetros de rede, volume de célula unitária, largura a meia altura (FWHM) e
tamanho de cristalito dos óxidos sintetizados55
<b>Tabela 5. 2.</b> Bandas de absorção do Ni <sup>2+</sup> e Ni <sup>3+</sup> em ambientes tetraédricos e octaédricos. *
500, 600, 700 °C66
Tabela 5. 3. Valores de energia do band gap dos óxidos ZnO, Zn <sub>0,95</sub> Ni <sub>0,05</sub> O, Zn <sub>0,90</sub> Ni <sub>0,10</sub> O,
calcinados à 500, 600 e 700°C69
Tabela 5. 4. Viscosidade cinemática e índices de redução dos biodieseis obtidos a partir do
óleo de soja72

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ANP Agência Nacional de Petróleo.

DRX Difração de Raios-X.

fcc Estrutura cúbica de face centrada.

FHWM Largura a meia altura

IUPAC União Internacional de Química Pura e Aplicada

IV Infravermelho

JCPDS Joint Committee on Powder Diffraction Standards

NiO Óxido de Níquel.

Ni<sub>0.90</sub>Zn<sub>0.10</sub>O Óxido de níquel dopado com 10% de zinco.

Ni<sub>0.95</sub>Zn<sub>0.05</sub>O Óxido de níquel dopado com 5% de zinco.

UV-Vis Ultravioleta Visível

ZnO Óxido de Zinco.

Zn<sub>0,90</sub>Ni<sub>0,10</sub>O Óxido de zinco dopado com 10% de níquel.

Zn<sub>0.95</sub>Ni<sub>0.05</sub>O Óxido de zinco dopado com 5% de níquel.

# SUMÁRIO

1.	. INTRODUÇAO	16
2	. OBJETIVOS	18
	2.1 Objetivo Geral	18
	2.2 Objetivos Específicos	18
3	. REVISÃO DE LITERATURA	19
	3.1 Energia Renovável	19
	3.2 Biodiesel	20
	3.2.1 Produção de biodiesel pela reação de transesterificação	23
	3.2.2 Catalisadores utilizados na produção de biodiesel	25
	3.3 CARACTERÍSTICAS DOS ÓXIDOS INORGÂNICOS	31
	3.3.1 Óxido de Níquel	31
	3.3.2 Óxido de Zinco	32
	3.3.3 Óxidos Binários	34
	3.4 MÉTODO DOS PRECURSORES POLIMÉRICOS	37
4.	. METODOLOGIA	40
	4.1 Materiais	40
	4.2 Síntese dos óxidos simples e binários	40
	4.3 Técnicas de caracterização dos catalisadores	42
	4.3.1 Difração de Raios-X (DRX)	42
	4.3.2 Espectroscopia de absorção na região do Infravermelho (IV)	43
	4.3.3 Espectroscopia de absorção na região do Ultravioleta-Visível (UV-Vis)	44
	4.3.4 Avaliação do caráter básico	44
	4.4 Síntese do Biodiesel	44
	4.4.1 Reagentes utilizados	44
	4.4.2 Teste catalítico via transesterificação etílica	45
	4.5 Caracterização do Biodiesel	46
	4.5.1 Viscosidade cinemática	47
5.	. RESULTADOS E DISCUSSÃO	48
	5.1 Caracterização dos catalisadores	48
	5.1.1 Difração de Raios-X	48
	5.1.2 Espectroscopia de absorção na região de Infravermelho (IV)	56
	5.1.3 Espectroscopia de absorção na região do UV-Visível (UV- Vis)	63

5.2 Testes Catalíticos	71
5.2.1 Viscosidade Cinemática	72
6. CONCLUSÕES	74
REFERÊNCIAS	75

# 1. INTRODUÇÃO

Com a alta demanda de energia no mundo industrializado, o desenvolvimento de novas tecnologias visando à utilização de fontes renováveis como substituto aos combustíveis fósseis é um tema que vem despertando interesse de muitos pesquisadores, visto que, o consumo de combustíveis derivado do petróleo vem acarretando sérios problemas ambientais, como a emissão de gases poluentes que são responsáveis pela deterioração do ar atmosférico, formação da chuva ácida e aumento desordenado do efeito estufa (MAHMUDUL et al., 2017).

Na busca por uma geração de energia mais limpa, os biocombustíveis ganham enorme destaque por ser uma alternativa na substituição dos combustíveis derivados do petróleo. Esses biocombustíveis provêm de fontes renováveis de energia, sendo eles ecologicamente correto, biodegradáveis, não tóxico e menos agressivo ao meio ambiente (BASKAR; SOUMIYA, 2016) (ABDULLAH et al., 2017) (MAHMUDUL et al., 2017).

Dentre os biocombustíveis, uma das áreas promissoras é o biodiesel, por ser um combustível oriundo de diversas fontes de matéria-prima, tais como: gorduras animais, óleos vegetais, residuais e até mesmo de algas marinhas (BASKAR; SOUMIYA, 2016) (GORJI; GHANEI, 2014) (LIN et al., 2011). Entre as fontes de matérias-primas citadas para a produção de biodiesel, as oleaginosas são atualmente bem mais exploradas. No Brasil, atualmente, 51 espécies oleaginosas são utilizadas na produção de biodiesel, entre elas, a soja é a cultura mais bem estabelecida para a produção de biodiesel (ANP, 2017). Tendo em vista que os óleos e gorduras são constituídos de triacilglicerídeos, quando utilizados diretamente no motor a diesel provocam algumas não conformidades como: o entupimento nos injetores e cilindro, corrosão, formação de borras e dentre outras proporcionados pela alta viscosidade. Nessa perspectiva, a fim de produzir um combustível capaz de solucionar os impasses exibidos pelos óleos, a reação de transesterificação é a tecnologia mais comum que visa à obtenção do biodiesel de forma simples, proporcionando propriedades similares ao óleo diesel (RAMOS et al., 2011a) (LIN et al., 2011) (KAFUKU; MBARAWA, 2013).

A reação de transesterificação apresenta um mecanismo simples, sendo constituída de uma reação química entre um álcool com uma fonte lipídica sob presença de um catalisador, visando à obtenção do biodiesel e glicerol (BORGES; DIAZ, 2012) (ISSARIYAKUL; DALAI, 2014) (ABDULLAH et al., 2017). Nesse contexto, o catalisador em uma reação de transesterificação possui papel importante, o qual tem a finalidade de provocar o aumento da

velocidade da reação, diminuindo a energia de ativação do complexo ativado (FARIAS, 2016).

Nos dias atuais, a catálise homogênea básica é o processo mais utilizado a nível industrial na produção de biodiesel, porém essa vem apresentando alguns inconvenientes (LIN et al., 2011) (KAFUKU; MBARAWA, 2013) (MENEGHETTI, 2013). Dessa forma, a busca por processos que visam melhorias na produção de biodiesel é constante, o que tem intensificado cada vez mais o interesse pelo processo catalítico heterogêneo, devido às vantagens técnicas, econômicas e ambientais superiores aos processos homogêneos.

Todavia, a comunidade científica tem despertado o interesse no desenvolvimento de materiais que atuem como catalisadores. Visando a produção de catalisadores com baixo custo, os óxidos inorgânicos vêm sendo bastante estudados com propósito de serem utilizados como catalisadores na produção de biodiesel (CORDEIRO et al., 2011). Na literatura tanto os óxidos simples como os binários estão sendo sintetizados, logo os óxidos binários vêm motivando interesse, por ser um tipo de óxido que reúne propriedades de dois ou mais óxidos simples, a fim de obter um material com propriedades superiores, aos seus respectivos óxidos simples (SHARMA; KUMAR; GHOSE, 2016).

Entre os óxidos metálicos, tanto o óxido de zinco como o de níquel, apresentam propriedades interessantes como catalisadores em inúmeras reações. O uso do óxido de zinco como catalisador nas reações de transesterificação é bem mais explorado (FARIAS et al., 2015) (PEREIRA et al., 2017), enquanto que o óxido de níquel é pouco relatado para esta aplicação. Apesar de, esses óxidos apresentarem potenciais para a aplicação catalítica, a possibilidade de reunir as propriedades dos dois óxidos pode ser uma alternativa viável para a aplicação como catalisador em reações de transesterificação.

Dessa forma, o presente trabalho busca desenvolver catalisadores à base de óxidos simples e binários (níquel-zinco) pelo método dos precursores poliméricos visando aplicá-los em reações de transesterificação por rota etílica para produção de biodiesel.

#### 2. OBJETIVOS

# 2.1 Objetivo Geral

Desenvolver catalisadores à base de óxidos metálicos simples e binários  $(Zn_{1-x}Ni_x)O$  e  $(Ni_{1-y}Zn_y)O$ , em que  $(0 \le x$  e y < 10 % em mol), pelo método dos precursores poliméricos, para avaliar a atividade catalítica na síntese do biodiesel.

## 2.2 Objetivos Específicos

- Sintetizar catalisadores à base de ZnO,  $(Zn_{0,95}Ni_{0,05})O$ ,  $(Zn_{0,9}Ni_{0,10})O$ ,  $(Ni_{0,95}Zn_{0,05})O$ ,  $(Ni_{0,90}Zn_{0,1})O$  e NiO, pelo método dos precursores poliméricos;
- ❖ Avaliar a influência da substituição parcial do zinco ou níquel nas propriedades estruturais dos óxidos;
- Sintetizar e otimizar o biodiesel oriundo do óleo de soja comercial, a partir da rota etílica, utilizando os óxidos previamente preparados como catalisadores na catálise heterogênea;
- ❖ Avaliar a eficiência da atividade catalítica dos óxidos na síntese do biodiesel.

## 3. REVISÃO DE LITERATURA

### 3.1 Energia Renovável

Parte da energia consumida no mundo provém de fontes de matéria prima não renovável, como os combustíveis fósseis (petróleo, gás natural e carvão), isso vem tornandose uma situação preocupante, visto que essa fonte tende a se esgotar (PEREIRA et al., 2012), além de provocarem agravantes nas condições climáticas, implicando diretamente em impactos ambientais negativas à sociedade. Dessa maneira, busca-se solucionar esses impasses intensificando os estudos, com o propósito de se utilizar fontes de energia renovável como estratégia para a produção de energia mais limpa (PEREIRA et al., 2012) (MAHMUDUL et al., 2017).

Nos dias atuais, a procura crescente por fontes de energia renováveis é assunto de muitos grupos de pesquisas, em especial, o Brasil, que possui abundância de fontes naturais de energia, e dados estatísticos mostram que em termos de capacidade de energia renovável é a terceira maior do mundo depois das potências mundiais China e Estados Unidos (PAO; FU, 2013). Dentre as fontes de energia renovável disponível no Brasil, o biocombustível é considerado a fonte de maior interesse econômico e ambiental.

Segundo Mota e Monteiro (2013) os biocombustíveis são definidos como todo combustível derivado de matéria-prima renovável de origem vegetal e animal. A literatura reporta que o Brasil é considerado a primeira economia sustentável do mundo em biocombustíveis (PAO; FU, 2013). Logo, os biocombustíveis mais explorados no Brasil são os: etanol e o biodiesel, esses considerados de 1ª geração por serem oriundos de fontes alimentícias. O álcool extraído da fermentação do caldo da cana é o biocombustível bem mais conhecido no Brasil, porém, outro biocombustível de grande potencial, que vem despertando interesse é o biodiesel, por ser um produto obtido de uma variedade de matérias-primas e sua abundância proporciona biocombustíveis com propriedades distintas (MOTA e MONTEIRO, 2013). Além disso, tanto o etanol como o biodiesel brasileiro assumem o ranking da segunda e quarta posição, respectivamente, em relação à produção mundial desses biocombustíveis (PEREIRA et al., 2012).

A literatura tem relatado que a produção de biodiesel tem-se intensificado, com intuito de obter um produto com maior qualidade. Logo, trabalhos vêm sendo explorados com essa temática, visto que o biodiesel tende a fortalecer ainda mais a matriz energética sustentável do nosso país (RAMOS et al., 2011a).

#### 3.2 Biodiesel

Na sociedade moderna, a cadeia produtiva do biodiesel vem crescendo desordenadamente, uma vez que é considerado o combustível mais diversificado do planeta, o qual pode ser produzido a partir de recursos abundantes de matéria-prima (GORJI; GHANEI, 2014) (ABDULLAH et al., 2017).

O biodiesel é considerado um recurso alternativo do diesel, e segundo a Agência Nacional de Petróleo (ANP) o biodiesel é, quimicamente, um combustível composto de mono-alquil-ésteres de ácidos graxos de cadeia longa, produzido a partir da transesterificação e/ou esterificação de matérias graxas (ANP, 2014). Esse biocombustível pode ser produzido a partir de culturas oleaginosas comestíveis ou não comestíveis, gordura animal, óleos residuais de fritura ou até mesmo óleos de algas marinhas (LIN et al., 2011) (GORJI; GHANEI, 2014) (BASKAR; SOUMIYA, 2016) (ABDULLAH et al., 2017) (MAHMUDUL et al., 2017). As oleaginosas ganham enorme interesse por apresentarem alto teor de ácidos graxos e rendimentos variáveis na conversão do óleo ao biodiesel (GORJI; GHANEI, 2014). Como principal componente das oleaginosas, o triacilglicerídeo é uma molécula composta de três ésteres de cadeia de ácidos graxos ligados a uma molécula de glicerol (ISSARIYAKUL; DALAI, 2014). Esses triacilglicerídeos apresentam proporções de saturações e insaturações em sua cadeia carbônica e, é essa proporção que diferencia os óleos vegetais das gorduras, ou seja, seu estado físico, líquido ou sólido (RINALDI et al., 2007) (BELTRÃO; OLIVEIRA, 2008).

É descrito na literatura que os ácidos graxos dos triacilglicerídeos apresentam uma longa cadeia carbônica, que varia de 10 a 24 átomos de carbono em sua composição (ISSARIYAKUL; DALAI, 2014) (RINALDI et al., 2007). Logo quanto maior a cadeia carbônica, maior o número de cetano (BELTRÃO; OLIVEIRA, 2008), esse parâmetro é uma propriedade importante, pois exprime a qualidade de ignição do combustível (MAHMUDUL et al., 2017). Já Segundo Beltrão e Oliveira (2008), quanto menos insaturações nos ácidos graxos, maior número de cetano, implicando em uma qualidade da combustão melhorada, porém o aumento do número de cetano pode afetar as propriedades de fluxos, em baixas temperaturas. Assim como, quantidades excessivas de insaturações podem provocar transtornos na qualidade do combustível, ocasionados pelas oxidações, degradações e polimerização. Para isto é importante notar que tanto o tamanho da cadeia quanto as insaturações presentes no ácido graxo estão diretamente relacionados com a qualidade do biodiesel.

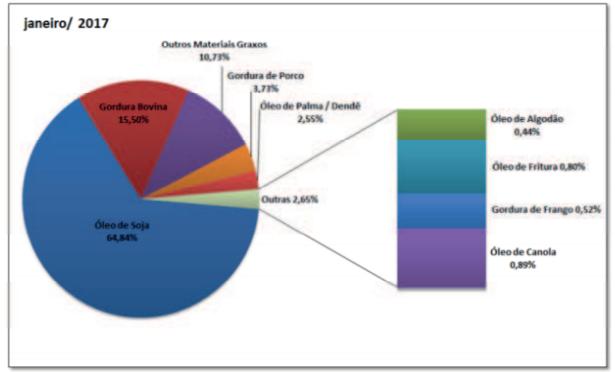
Na busca por fontes de energia renovável e, consequentemente, menor impacto ambiental, o biodiesel é um combustível que apresenta inúmeros beneficios frente ao diesel petroquímico, por serem biodegradáveis e oriundos de biomassa vegetal ou animal, assim como, apresenta menor emissão de hidrocarbonetos, monóxido de carbono e dióxido de enxofre (gases esses responsáveis pelo desequilíbrio ambiental), não tóxico, além de degradar mais rápido que o petro-diesel, como também constitui de excelentes propriedades lubrificantes quando usados em motores de ignição por compreensão, vasta disponibilidade de matérias-primas e melhor custo benefício. (ATADASHI et al., 2010) (BASKAR; SOUMIYA, 2016) (ABDULLAH et al., 2017) (MAHMUDUL et al., 2017). Esses benefícios proporcionados possibilitam menos custo com saúde pública, visto que o consumo de óleo diesel nos transportes rodoviários e automotivos nas grandes cidades é elevado, provocando transtornos ambientais e riscos à população (SANTOS e PINTO, 2007).

O biodiesel apresenta conteúdo energético similar ao diesel, o mesmo é considerado uma realidade e sua produção e consumo vêm crescendo no mundo inteiro (LIN et al., 2011) (KAFUKU; MBARAWA, 2013) (MAHMUDUL et al., 2017). Por esta razão que o biodiesel tanto pode ser utilizado como aditivo, ou como substituto parcial ou total do diesel em motores com ignição por compressão, sem que haja a necessidade de modificações mecânica do motor (OLIVEIRA et al., 2013) (ABDULLAH et al., 2017). De acordo com Mota e Monteiro (2013), no Brasil o biodiesel era adicionado numa proporção de 5% em volume ao diesel no ano de 2013. Em março de 2016 foi aprovada a lei 13.263/2016, que dispõe o aumento do teor de biodiesel ao diesel, para 8% até março de 2017, por sua vez, este percentual tende a aumentar até março de 2019 para uma proporção de 10%. (BRASIL, 2016).

De acordo com os dados da Agência Nacional de Petróleo gás natural e biocombustíveis (ANP) registra-se cerca de 51 espécies vegetais produtoras de biodiesel no Brasil, correspondendo uma capacidade de produção total autorizada de 20.930,81m³/dia (ANP, 2017).

Entre as culturas oleaginosas mais diversificadas no Brasil está: soja, milho, girassol, algodão, babaçu, palma, dendê, mamona, pinhão manso, canola e dentre outras (BELTRÃO; OLIVEIRA, 2008) (DELATORRE et al., 2011) (RAMOS et al., 2017b). Em especial, a soja é uma das principais oleaginosas do programa de biodiesel, pois é, notadamente, a cultura mais bem estabelecida no território brasileiro, pelo fato de ser a de menor custo. Em janeiro de 2017 no cenário brasileiro, a soja foi à oleaginosa considerada rainha das leguminosas na

produção de biodiesel, dispondo de 68,84% na produção nacional do biodiesel, como mostra a Figura 3.1 (ANP, 2017).



**Figura 3. 1** Matérias-primas utilizadas na produção de biodiesel.

**Fonte:** ANP, 2017.

Quanto à qualidade do óleo, essa é determinada tanto pela quantidade como a qualidade de ácidos graxos presentes em sua composição, o qual poderá implicar diretamente nas propriedades do biodiesel (PEREIRA, 2010) (ISSARIYAKUL; DALAI, 2014) (MAHMUDUL et al., 2017). Para o óleo de soja à composição de ácidos graxos é de: 53,2% de ácido linoléico; 23,4% de ácido oléico; 11% de ácido palmítico; 7,8% de ácido linolênico; 4% de ácido esteárico; 0,3% de ácido araquídico; 0,1% de ácido mirístico; 0,1% de ácido palmitoleico e 0,1% de ácido behênico (MAHMUDUL et al., 2017).

No intuito de produzir o biodiesel, o mesmo pode ser obtido utilizando-se reações de transesterificação (etílica ou metílica) e reações de esterificação (ANP, 2014). Logo, a reação de transesterificação compreende um mecanismo mais simples e bem estabelecido na produção industrial quando comparado com as reações de esterificações, as quais são comumente catalisadas por ácidos e esses vêm acarretar sérios danos ao processo, a exemplo da corrosão. Contudo, essa pesquisa visa à produção de biodiesel, utilizando as reações de transesterificação como mecanismo de conversão de uma fonte lipídica em biodiesel.

### 3.2.1 Produção de biodiesel pela reação de transesterificação

A reação de transesterificação é o processo mais comum na obtenção de biodiesel, o mesmo consiste de uma importante reação orgânica entre uma fonte lipídica (triacilglicerídeo) com um álcool, preferencialmente de cadeia curta, isto é, de baixo peso molecular, e na presença de um catalisador, obtendo-se como produto da reação o biodiesel (mono-éster) e, subsequentemente, o glicerol como co-produto da reação (RAMOS et al., 2011a) (LIN et al., 2011) (BORGES; DIAZ, 2012) (ISSARIYAKUL; DALAI, 2014) (ABDULLAH et al., 2017).

A Figura 3.2 mostra as três etapas consecutivas e reversíveis da reação de transesterificação, nas quais são formados diacilglicerídeos e monoacilglicerídeos como intermediários da reação (MAHMUDUL et al., 2017). É importante enfatizar que na reação de transesterificação é necessária uma estequiometria balanceada correspondendo a uma razão molar mínima de 3:1 de álcool e triacilglicerídeo, para garantir que o equilíbrio da reação seja deslocado em favorecimento dos produtos (Ésteres e glicerol).

Figura 3. 2 Estrutura esquemática da reação de transesterificação.

Fonte: MENDONÇA, 2013.

Tendo em vista, que a reação de transesterificação é mais simples, porém, constitui de alguns parâmetros considerados essenciais para a sua realização, a qual poderá implicar diretamente na qualidade e quantidade de conversão dos triacilglicerídeos, dentre eles estão: razão molar (óleo: álcool), tipo de álcool, tempo, temperatura, agitação, natureza e concentração de catalisador (KAFUKU; MBARAWA, 2013) (ISSARIYAKUL; DALAI, 2014) (MUSA, 2016).

A razão molar (óleo: álcool) é considerada uma das principais variáveis que influência a reação de transesterificação, logo se faz necessário um excesso na proporção do álcool para promover o deslocamento do equilíbrio da reação, a fim de maximizar a formação dos produtos, bem como, permitir a separação do glicerol formado, porém uma quantidade excessiva do álcool pode provocar efeitos adversos a exemplo da difícil separação do glicerol (REFAAT, 2010) (KAFUKU; MBARAWA, 2013) (ISSARIYAKUL; DALAI, 2014) (MUSA, 2016).

Quanto ao tipo de álcool é preferível que seja de baixo peso molecular, dentre os mais utilizados neste processo estão o metanol e o etanol. No Brasil, o etanol desperta grande interesse por ser um álcool derivado da cana de açúcar, o que vem a promover a produção de um combustível totalmente renovável (GHESTI, 2012) (FARIAS et al., 2015) (MUSA, 2016). No que se refere à temperatura e tempo de exposição da reação, ambos estão intimamente relacionados com a velocidade e rendimento da reação. Logo, nem sempre a elevação da temperatura juntamente com o tempo resulta em maiores ganhos de conversão, muitas vezes é necessário um equilíbrio desses dois parâmetros para evitar efeitos contrários a exemplo, a redução da conversão (KAFUKU; MBARAWA, 2013) (ISSARIYAKUL; DALAI, 2014).

Visto que o óleo é pouco miscível no álcool, se faz necessária uma agitação vigorosa com intuito de aumentar a área de contato entre as duas fases, logo caso a agitação for muito lenta, influenciará diretamente no deslocamento da reação, ou seja, produzindo menores taxa de velocidade (REFAAT, 2010). Por fim, um último parâmetro é a natureza e concentração do catalisador, ao se tratar de catalisadores que atuem em processos homogêneos, a exemplo de: NaOH, KOH, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, esses quando em concentração excessiva poderão provocar custos adicionais, levando a um menor rendimento na produção do biodiesel (REFAAT, 2010). Por outro lado, em processos heterogêneos uma maior concentração de catalisador sólido no meio reacional proporcionará uma atividade mais efetiva, devido à maior a área de sítios ativos disponíveis para catalisar (PEREIRA, 2016), sem acarretar custos adicionais.

Contudo, podemos afirmar que as variáveis mencionadas acima são essenciais para produção de biodiesel, sendo que o uso do catalisador é primordial, pois tende a proporcionar maiores taxas de conversões, quando esse se faz presente no meio reacional. Dessa forma, a seguir serão relatados alguns catalisadores reportados na literatura em reações de transesterificação.

### 3.2.2 Catalisadores utilizados na produção de biodiesel

A catálise é um fator chave para obtenção de bons rendimentos de determinadas reações química. Essa é uma área de constante desenvolvimento e de grande interesse pela comunidade cientifica, porque o uso de catalisadores é indispensável em reações com elevada energia de ativação (KAFUKU; MBARAWA, 2013). De acordo com a IUPAC, os catalisadores são definidos como substâncias que quando utilizada em um processo químico proporciona o aumento da velocidade da reação, sem que haja qualquer alteração química no catalisador, porém contribui para aumento do rendimento da reação (FARIAS, 2016).

Na produção do biodiesel podem ser utilizados três tipos de catálise, tais como: homogêneo, heterogêneo e enzimático (RAMOS et al., 2011a) (BASKAR; SOUMIYA, 2016). Dentre eles, a catálise homogênea, é frequentemente utilizada em processos industriais, porém a catálise heterogênea vem ganhando destaque, diante das suas vantagens. Já a enzimática ainda é pouco estudada.

A catálise homogênea é constituída de uma mistura reacional em uma única fase, logo esse tipo de processo pode ser tanto por meio alcalino quanto em meio ácido. Em meio alcalino é atualmente a rota tecnológica predominante na produção de biodiesel, na qual às bases mais eficientes para esse propósito são: hidróxido de sódio (NaOH) e hidróxido de potássio (KOH) (LIN et al., 2011) (KAFUKU; MBARAWA, 2013) (MENEGHETTI, 2013). Essa rota apresenta algumas vantagens, como: alta conversão catalítica, tempo reacional menor e cinética favorável. Porém, apresenta também alguns inconvenientes, tais como: maior volume de água para lavagens o que gera uma maior demanda de fluxo de efluentes ao meio ambiente levando a um elevado custo de produção; saponificação dos ácidos graxos livres, além de reações secundárias de hidrólise (ABDULLAH et al., 2017).

Já o processo catalítico homogêneo em meio ácido, os quais compreendem os ácidos de Brönsted-Lowry, como: os ácidos sulfúricos, sulfônico, clorídrico, fosfórico e entre outros, é um processo adequado quando se tem matéria prima com alto grau de ácidos graxos livres. Logo esse tipo de processo ácido é insensível à água presente no óleo e são capazes de

catalisar tanto reações de transesterificação quanto esterificação. Porém, esses catalisadores não são tão aceitos ambientalmente por serem altamente corrosivos acarretando danos ao processo (ABDULLAH et al., 2017).

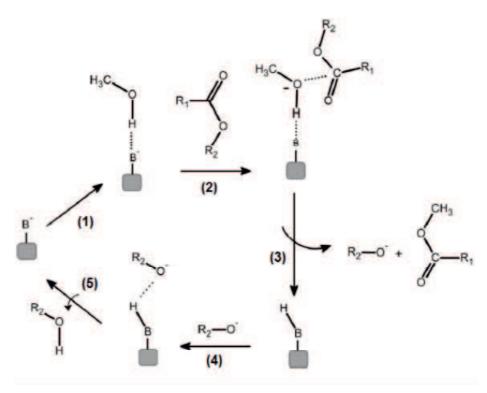
Devido às limitações proporcionadas pela catálise homogênea básica e ácida, o desenvolvimento de catalisadores eficientes nas reações de transesterificação dos triacilglicerídeos e esterificação dos ácidos graxos livres presente em óleos vegetais parece ser um dos principais desafios a serem vencidos (ABDULLAH et al., 2017). Nesse contexto, a catálise heterogênea ganha enorme destaque, tornando-se uma alternativa viável na produção de biodiesel, pois apresenta inúmeros benefícios, tais como: o processo é mais limpo, promove uma melhor viabilidade técnica e ambiental quando se comparada com a catálise homogênea (COSTA, 2011), além do processo de purificação ser simples, uma vez que, utilizam menos água na lavagem, na neutralização do produto; diminuição na geração de efluentes; facilidade na recuperação do catalisador; como também facilidade na recuperação e purificação do glicerol. Porém, este tipo de catálise apresenta como inconveniente tempo e temperaturas de reações maiores, quando comparada com a catálise homogênea (LIN et al., 2011) (BORGES; DIAZ, 2012) (ABDULLAH et al., 2017).

A fim de tornar a produção de biodiesel mais sustentável, o desenvolvimento de catalisadores sólidos tem despertado interesse, por apresentar facilidade na separação das fases e purificação do biodiesel. De acordo com Cordeiro et al. (2011) e Ullah et al. (2016) inúmeros sólidos são utilizados como catalisadores na produção de biodiesel, entre esses estão: zeolitas, óxidos e sais inorgânicos, compostos de coordenação, líquidos iônicos, resinas poliméricas trocadoras de íons, ácidos e bases orgânicos, materiais poliméricos, metais ativos em suportes sólidos e compostos lamelares, sendo que este último inclui os hidroxissais lamelares (HSLs), os carboxilatos lamelares, os hidróxidos duplos lamelares (HDLs) e os óxidos estruturados (LDOs) oriundos da calcinação controlada de HDLs. Em geral, a ação catalítica destes materiais se deve a sítios ácidos e ou básicos de Brönsted- Lowry ou Lewis (RAMOS, et al. 2011). No entanto, os sólidos que possuem sítios ácidos e básicos de Lewis vêm desempenhando grande potencial na produção de biodiesel seja ela por via da transesterificação ou esterificação (CORDEIRO et al., 2011).

Com o propósito de entender a ação mecanicista de um sólido na catálise heterogênea, a Figura 3.3 exibe o comportamento de um catalisador de caráter básico de Lewis num processo heterogêneo na reação de transesterificação. O mecanismo orgânico proposto se dá inicialmente pela formação de um alcoóxido, esse obtido pela interação do sítio básico de Lewis do catalisador com uma molécula de álcool (1). Sequencialmente, um ataque

nucleofílico é favorecido no carbono da carbonila do éster reagente, gerando um intermediário tetraédrico instável (2), esta instabilidade leva a formação um novo éster e um íon alcoóxido (3), na sequência ocorre desprotonação da superfície do catalisador básico pelo íon alcoóxido (4), dando origem a uma molécula de álcool e a regeneração do catalisador básico de Lewis (5), para posteriores mecanismos catalíticos (CORDEIRO et al., 2011) (FARIAS, 2016) (PEREIRA, 2016).

**Figura 3. 3** Mecanismo básico para reação de transesterificação. "B" representa o sítio básico de Lewis e "R1 e R2" o radicais do ácido graxo.

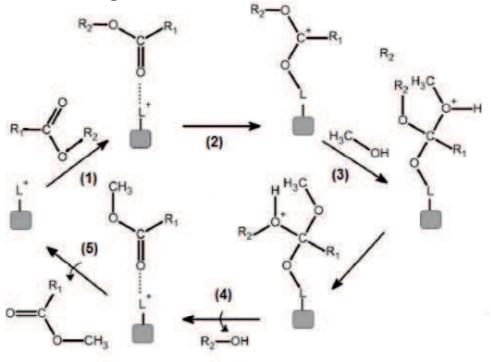


Fonte: CORDEIRO et al. (2011).

Por outro lado, ao utilizar-se um catalisador de caráter ácido de Lewis na reação de transesterificação, o mecanismo reacional consiste, primeiramente, na adsorção de moléculas de ácido graxos presente no óleo nos sítio ácido de Lewis do catalisador, está adsorção ocorre via interação do par de elétrons do oxigênio da carbonila do óleo juntamente com o metal constituinte do catalisador, promovendo um aumento na densidade positiva no carbono carbonílico (1), consequentemente é formado um carbocátion (2) esse é susceptível ao ataque nucleofilico pela molécula de álcool, originando um intermediário tetraédrico instável (3), posteriormente, uma molécula de álcool é eliminado (4), o mono-éster é dessorvido e o

catalisador ácido é regenerado para atuar em outros ciclos catalíticos (5), conforme exibe a figura 3.4 (CORDEIRO et al., 2011) (FARIAS, 2016) (PEREIRA, 2016).

**Figura 3. 4** Mecanismo ácido para reação de transesterificação. "L" representa o sítio ácido de Lewis e "R1 e R2" o radicais do ácido graxo.



Fonte: FARIAS, 2016.

De acordo com Mardhiah et al. (2017) a ação dos catalisadores de caráter básicos em processos heterogêneos, visa superar alguns inconvenientes associadas a catálise básica no meio homogêneo, logo este tipo de catalisador exibe altas taxas de conversões catalíticas em reações de transesterificação, sob condições moderadas. Enquanto que, os catalisadores de caráter ácido em processo heterogêneo exibem atividade catalítica inferior quando comparados com os de caráter básico, necessitando de temperaturas mais elevadas e um maior tempo reacional.

Visto que, a catálise heterogênea aplicada nas reações de transesterificação apresenta vantagens quando comparada com a catálise homogênea, diversos estudos são mencionados na literatura envolvendo o desenvolvimento de catalisadores heterogêneo para aplicação nas reações de transesterificação, esses por sua vez, vêm apresentando resultados satisfatórios na conversão catalítica. A tabela 3.1 apresenta um resumo de alguns catalisadores heterogêneos empregados nas reações de transesterificação, seja via metanólica ou etanólica, e em diversos tipos óleos.

Tabela 3. 1 Cat	<b>Tabela 3. 1</b> Catalisadores utilizados na catálise heterogênea em reações de transesterificação.				
Óxidos	Tipo de álcool, óleo	Ótimas condições experimentais	Método de obtenção	Teor	Referências
Zeolitas Ba/USY e Sr/USY	Etanol – Óleo de soja	Óleo: álcool= 1:30 % Catalisador = 0,1 Temperatura = 200°C tempo= 4 h	Reator	Ba/US Y=97% Sr/USY =69%	(GHESTI et al., 2012)
Sr/MgO	Metanol - Óleo de soja	Óleo: álcool = 1:12 % % Catalisador = 5 Temperatura =65°C Tempo= 30min	Sistema de Refluxo	93%	(TANTIRUNG ROTECHAI; THEPWATEE ; YOOSUK, 2013)
yBa- xSr/ZSM-5 (y=4% e x=6%)	Metanol - Óleo de girassol	Óleo: álcool = 1:9 % Catalisador = 3 Temperatura = 60°C Tempo = 180min	Sistema de Refluxo	87,7%	(FEYZ;KHAJ AVI, 2014)
$Cs_{x}Zr_{y}/$ $Al_{2}O_{3}$ $(0.3 \le x, y \le 0.7)$	Metanol- Óleo de cozinha	Óleo: álcool =1:20 % Catalisador = 3 Temperatura = 65°C Tempo = 3 horas	Sistema de Refluxo	X=0,6 Y=0,4 90%	(AMANI; AHMAD; HAMEED, 2014)
LaMnO <sub>3</sub> Proporção (2:1)	Metanol- Óleo de Soja	Óleo: álcool = 1:12 % Catalisador = 3 Temperatura = 180°C Tempo = 1.3h	Reator	99%	(NASREEN et al., 2015)
Argila pura e SnO₂/ Argila bentonita	Etanol - Óleo de soja	Óleo: álcool = 1:12 % Catalisador = 5 Temperatura = 200°C Tempo = 4 h	Reator	41,3%	(NERIS et al., 2015)
CaO-CeO₂ Proporção (50:50)	Metanol - Óleo de palma	Óleo: álcool = 1:12 % Catalisador = 5 Temperatura = 65°C Tempo = 4 h	Sistema de Refluxo	95%	(WONG et al., 2015)

**Tabela 3.1** Catalisadores utilizados na catálise heterogênea em reações de transesterificação

(Continuação).

Óxidos  CuO, ZnO e  CeO <sub>2</sub> suportados  em bentonita	Tipo de álcool, óleo  Etanol - Óleo de soja	Ótimas condições experimentais  Óleo: álcool = 1:12 % Catalisador = 5 Temperatura = 200°C Tempo = 4 h	Método de obtenção Reator	ZnO/ Argila 88%	Referências  (FARIAS et al., 2015)
CaO-SnO₂ Proporção (7:3)	Metanol - Óleo de babaçu	Óleo: álcool = 1:10 % Catalisador = 6 Temperatura= 54°C Tempo = 2 h	Sistema de Refluxo	89, 58%	(SOLLIS; ALEJO; KIROS, 2016)
ZnO puro e ZnO dopado com 5% de Al <sup>3+</sup>	Etanol- Óleo de algodão	Óleo: álcool = 1:12 % Catalisador = 3 Temperatura= 200°C Tempo = 4 h	Reator	$Zn/Al^{3+}$ = 85,7%	(PEREIRA et al., 2017)
ZnO dopado com Ni (800°C)	Metanol- Óleo de rícino	Óleo: álcool = 1:8 % Catalisador = 11 Temperatura= 55°C Tempo = 1 h	Sistema de refluxo	ZnO/Ni = 95,2%	(BASKAR; SELVAKUMA RI; AISWARYA, 2017)

Fonte: Elaboração Própria

A partir dos trabalhos mencionados na tabela 3.1 podemos verificar que diversos materiais sólidos desempenham excelentes atividades catalíticas nas reações de transesterificação. Como mostrado, os óxidos inorgânicos vêm sendo amplamente investigados como catalisadores para a produção de biodiesel. Com isso, o intuito deste trabalho é produzir catalisadores base de óxidos inorgânicos, de níquel e zinco, para a produção de biodiesel. O interesse por esses óxidos se deve as suas propriedades específicas, em especial, a catalítica, uma vez que apresentam grande potencialidade em diversas reações.

# 3.3 CARACTERÍSTICAS DOS ÓXIDOS INORGÂNICOS

### 3.3.1 Óxido de Níquel

O óxido de níquel vem atraindo bastante atenção da classe cientifica e tecnológica, por apresentar potenciais aplicações, isto se deve as suas excelentes propriedades: químicas, ópticas, eletrônicas, magnéticas e catalíticas (CHENG et al., 2005) (WU et al., 2007) (KORKIPLI; KAUS; MOHAMAD, 2016).

Na natureza, o óxido de níquel é comumente encontrado na forma mineral de bunsenita, esse óxido é considerado um semicondutor intrínseco do tipo- p (LI et al., 2001), com energia de gap variando de 3,6 a 4,0 eV (SATO, 1993) (BEACH et al., 2009).

A estrutura cristalina do óxido de níquel pode apresentar duas simetrias distintas, tais como: romboédrica obtida a uma temperatura de aproximadamente 295K e a cúbica de face centrada (fcc) obtida a uma temperatura acima de 475K (TOUSSAINT, 1971), essa semelhante à estrutura do NaCl (sal-gema) (LI et al., 2001) (PARK; KIM, 2003). Na estrutura cúbica de face centrada, os ânions O<sup>2-</sup> ocupam os vértices e as faces do cubo, enquanto os cátions Ni<sup>2+</sup> ocupam os interstícios octaédricos, ambos os íons apresentam número de coordenação octaédrica (KORTE, 1988), como mostra na Figura 3.5.

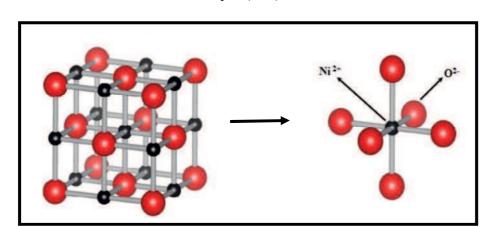


Figura 3. 5 Estrutura cristalina do óxido de níquel (NiO).

Fonte: Adaptada de CABRAL, 2015.

De acordo com Korte 1998, o níquel apresenta um raio iônico maior em relação ao tamanho do sítio octaédrico, logo, sua acomodação na estrutura promoverá uma pequena distorção, resultando em uma rede cujos ângulos assumem valores de 90°4' ao invés de 90°.

Com relação à estequiometria, o óxido de níquel sofre alguns desvios, provocado tanto pelo excesso ou deficiência de oxigênio na estrutura deste material (FÍEVET et al., 1979).

No que se refere à obtenção do óxido de níquel na sua forma pura, a literatura reporta diversos métodos de síntese, como: o método solvotermal (ANANDAN; REJENDRAN, 2011), decomposição térmica (EL-KEMARY; NAGY; EL-MEHASSEB, 2013), precipitação química (SHEENA et al., 2014) e sol-gel (KORKIPLI; KAUS; MOHAMAD, 2016).

Por apresentar propriedades químicas e físicas interessantes, o óxido de níquel é considerado um composto essencial, podendo ser utilizado em uma gama de aplicações (WU et al., 2007). Conforme, Anandan e Rajendran (2011) esse óxido é bastante versátil a ponto de encontrar inúmeras aplicações funcionais: em sensores de gás, células solares, materiais antiferromagnéticos, baterias, capacitores e catalisadores.

Quanto ao uso como catalisador, o óxido de níquel exibe elevada atividade catalítica em algumas reações, a exemplo: combustão catalítica do metano (LIU, et al., 2017). Porém, relata-se na literatura que catalisadores a base de níquel sofre uma rápida desativação provocada pela deposição de carbono, o que vem a dificultar seu uso para fins indústrias (LUI, et al., 2017). Com relação à aplicabilidade do óxido de níquel puro como catalisador na síntese de biodiesel é pouco relatado na literatura. Logo, a possibilidade de reunir características desse óxido com o óxido zinco tem sido interesse do nosso grupo de pesquisa, uma vez que, proporcionará um material com propriedades distintas e/ou melhoradas.

### 3.3.2 Óxido de Zinco

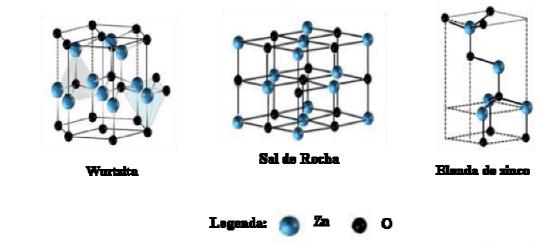
A crescente demanda por pesquisas relacionadas com óxidos de metais de transição nos vários campos da ciência é decorrente das características e propriedades disponibilizadas por estes óxidos (TRAN; NGUYEN, 2014). Dentre os óxidos, em especial, o óxido de zinco (ZnO) tem recebido grande destaque no âmbito industrial e tecnológico, por ser um material versátil, por possuir propriedades físicas, químicas, biológicas, elétrica, ópticas, magnéticas e mecânicas. Além de ser um material de baixo custo e não tóxico, que não agride ao meio ambiente (SALAHUDDIN; EL-KEMERY; IBRAHIM, 2015).

O óxido de zinco (ZnO) é encontrado na natureza na forma de mineral Zincita, esse óxido é um pó fino, coloração branca, de caráter anfótero. Além de ser uma molécula covalente com hibridização sp<sup>3</sup>. Esse óxido é um semicondutor intrínseco do tipo n, o mesmo possui um band gap em torno de 3,3 eV, e vem sendo um dos mais explorados entre os semicondutores binário do grupo II-VI (KLINGSHIRN, 2007) (CHAKARBORTY;

KUMBHAKAR, 2014) (MAYRINCK et al., 2014) (SALAHUDDIN; EL-KEMERY; IBRAHIM, 2015).

Levando-se em consideração as particularidades do óxido de zinco (ZnO), o mesmo pode cristalizar-se em três estruturas distintas, denominadas de Wurtzita, Sal rocha e Blenda de zinco (ÖZGUR et al., 2005) (IZYUMSKAYA et al., 2007) (KLINGSHIRN, 2007). A Figura 3.6 apresenta as diferentes estruturas do ZnO.

Figura 3. 6 Estrutura cristalina do ZnO.



Fonte: TEIXEIRA, 2016.

Dentre as estruturas, a wurtzita é considerada a fase mais estável termodinamicamente sendo cristalizada em temperatura ambiente numa pressão atmosférica. Esse mesmo óxido pode sofrer uma transformação alotrópica assumindo uma estrutura sal de rocha, estrutura do sal NaCl, sendo esta obtida a níveis altos de pressões na ordem acima de 9 GPa. Já a estrutura blenda-zinco é metaestável e poderá ser obtida pela estabilização do crescimento heteroepitaxial em substratos cúbicos. (ÖZGUR et al., 2005) (KLINGSHIRN, 2007) (LEITNER et al., 2018).

A estrutura wurtzita pertence ao grupo espacial  $C^4_{6v}$  ou  $P6_3mc$  (ÖZGUR et al., 2005) (LEITNER et al., 2018), com estrutura hexagonal, onde os ânions oxigênios ocupam os vértices do hexágono, as bases e o centro, e os cátions zinco ocupam metade dos sítios tetraedros gerados pelos ânions, nessa estrutura ambos íons estão coordenados tetraedricamente. Essa estrutura do óxido apresenta parâmetros de rede a=b=0,325 nm e c=0,521 nm, assumindo um volume de célula unitária  $V_{célula}=4,766x10^{-2}$  nm³ e com os ângulos  $\alpha$  e  $\beta=90^{\circ}$ , e  $\gamma=120^{\circ}$  (MAYRINCK et al., 2014) (LEITNER et al., 2018).

De acordo com a literatura, esse óxido apresenta defeitos estruturais, causados pela não estequiometria do material, vindo a provocar interferências nas propriedades elétricas e ópticas (ÖZGUR et al., 2005). Desta forma ao analisar a estrutura do óxido de zinco, a mesma encontra-se relativamente aberta, favorecendo assim a incorporação de impurezas ou dopantes em seu reticulo cristalino, acarretando a formação de defeitos na rede (VIEIRA et al., 2008).

Quanto aos métodos de síntese, o óxido de zinco (ZnO) tem sido obtido por diversos métodos, entre os relatados pela literatura estão: microemulsão (KUMAR; RANI, 2013), precipitação (SALAHUDDIN; EL-KEMERY; IBRAMIN, 2015), sol-gel (HASNIDAWANI et al., 2016), hidrotermal por microondas (QUIRINO et al., 2017), Pechini modificado, (PEREIRA et al., 2017) e combustão (GOUTHAM et al., 2017).

Por exibirem propriedades ópticas, elétricas e estruturais, o óxido de zinco tem sido aplicado em diversas áreas, tais como: varistores (LI; LI; YIN, 2006) (BIDADI et al., 2010), sensores (LI et al., 2013) (GOUTHAM et al., 2017), cosméticos (KOUO et al., 2010), células solares (LI et al., 2012) (KIM et al., 2012), fotocatalisador (HARIHARAN, 2006), catalisadores (PEREIRA et al., 2017) (QUIRINO et al., 2017) e entre outras.

Devido seu caráter anfótero, o óxido de zinco é bastante explorado na literatura como catalisador sólido na síntese do biodiesel (FARIAS et al., 2015) (PEREIRA et al., 2017). O óxido pode ser aplicado na forma pura, como também combinada com outros metais. Logo essa combinação favorece o ajuste dos níveis de energia e os estados de superfície do óxido de zinco, que proporcionará uma melhora nas propriedades físico-química, ópticas e catalíticas (GHOTBI, 2012) (GOSWAMI; SAHAI, 2013).

### 3.3.3 Óxidos Binários

Nas últimas décadas, a procura por materiais com características e propriedades melhoradas vem crescendo largamente, logo a possibilidade de reunir características proeminentes de dois óxidos tem sido o objeto de interesse e são comumente estudados na literatura. O termo óxido binário pode ser entendido como sendo a junção de dois ou mais óxidos que juntos irão formar compostos com propriedades superiores e mais estáveis que os óxidos simples (SHARMA; KUMAR; GHOSE, 2016).

Entre os óxidos metálicos, o óxido de zinco e níquel são materiais que despertam interesse, porque o óxido de zinco é um semicondutor tipo-n e o óxido de níquel é um semicondutor tipo-p, ambos apresentam potenciais propriedades específicas como: químicas, ópticas, elétricas, mecânicas e catalíticas (SHARMA; KUMAR; GHOSE, 2016). De acordo com a literatura, os óxidos metálicos binários obtidos pela junção de semicondutores do tipo p e n, são extremamente importantes, uma vez que juntos exibem novas propriedades (LIU et

al., 2014a). Logo, a combinação de materiais diferentes tende a promover a formação de novos sítios ativos resultantes do envolvimento dos óxidos presentes no sistema, acarretando em propriedades superiores aos óxidos individuais (POURETEDAL; TOFANGSAZI; KESHAVARZ, 2012). Portanto, a junção destes dois óxidos tende a ser promissor, exibindo grande potencial e podendo ser explorado em uma variedade de aplicações.

Alguns trabalhos têm sido reportados na literatura sobre o óxido binário ZnO-NiO, em diferentes aplicações: em sistemas de fotodegradação de corantes e efluentes lácteos (KANJWAL; CHRONAKIS; BARAKAT, 2015) (TAIN; LUI, 2013), sensores de gás (LIU et al., 2014a) e redução de 4-Nitrofenol em 4-Aminofenol (SHARMA; KUMAR; GHOSE, 2016). Devido as suas propriedades, tanto o óxido de níquel quanto o de zinco têm sido utilizados como catalisadores em reações químicas para diversas finalidades, inclusive nas reações de transesterificações (TEO et al., 2014) (PEREIRA et al., 2017). Sendo que nessas reações, esses óxidos encontram-se também combinados com outros materiais para atuarem como catalisador. No que se refere ao óxido misto à base de ZnO-NiO como catalisador na síntese de biodiesel tem sido pouco relatado. Atualmente, apenas um trabalho foi relatado na literatura utilizando o ZnO dopado com Ni<sup>2+</sup> como catalisador na síntese de biodiesel (BASKAR; SELVAKUMARI; AISWARYA, 2017).

Nesse contexto, alguns trabalhos são reportados na literatura utilizando tanto óxido de zinco quanto o de níquel combinados com outros metais e também suportados com materiais porosos como catalisadores sólidos para a produção de biodiesel.

Baskar, Selvakumari e Aiswarya (2017) sintetizaram o óxido de zinco dopado com Ni pelo método de coprecipitação, para aplica-los em reações de transesterificação metanólica de óleo de rícino. Os autores avaliaram o efeito da temperatura de cristalização dos óxidos nas reações de transesterificação. Os resultados observados indicaram que óxido ZnO dopado por Ni<sup>2+</sup> é um excelente catalisador e que esse óxido calcinado na temperatura de 800°C apresentou uma eficiência de 95,20% de conversão do óleo de rícino em biodiesel. Para esse alto rendimento experimental os testes catalíticos foram realizados nas seguintes condições: razão molar (óleo: álcool) 1:8, 11% de massa de catalisador, tempo de reação de 60 minutos e temperatura de 50°C.

Pereira et al. (2017) sintetizaram o óxido de zinco puro e dopado com 5% Al<sup>3+</sup> pelo método dos precursores poliméricos para aplicá-los como catalisadores na reação de transesterificação etanólica do óleo de algodão. Como o óxido de zinco possui um caráter anfótero, os autores avaliaram a catálise heterogênea básica e ácida. Os resultados indicaram que o mecanismo básico foi mais eficiente, com uma conversão de 78,6% para o ZnO puro e

85,7% para ZnO dopado com 5% Al<sup>3+</sup>. As condições utilizadas nos testes catalíticos foram: Temperatura de 200°C por 4 horas, razão molar (álcool: óleo) de 12:1 e 3% de catalisador. Os autores concluíram que esse aumento na conversão do sistema dopado comparado ao sistema puro, foi devido ao aumento dos sítios ativos básicos presentes no ZnO.

Yan et al. (2009) sintetizaram o óxido misto de zinco e lantânio pelo método da coprecipitação para avaliar a atividade catalítica em reações de transesterificação e esterificação, utilizando óleo de soja refinado e materiais graxos de elevada acidez. Como resultado, os autores obtiveram rendimentos superiores a 90% na metanólise do óleo de soja num tempo de 1h e 40 min.

Barrón Cruz et al. (2011) produziram catalisadores de Ni e Pt suportados em sílica mesoporosa (SBA-15 e SBA-16). Eles realizaram o estudo da concentração dos metais (2,5; 5 e 10%) suportados na sílica mesoporosa, para a conversão do óleo de canola em biodiesel. As condições reacionais para o teste catalítico foram de 6:1 (razão molar álcool/ óleo), 1g de catalisador, sob uma temperatura de aproximadamente 60°C por 4 horas. Os resultados mostraram que todos os catalisadores apresentaram conversões acima de 70%, e que a maior conversão foi do catalisador Ni2,5%/SBA-15 com um rendimento 89%.

Madhuvilakku e Piramam (2013) utilizaram o método de combustão para preparar óxidos à base de ZnO e TiO<sub>2</sub>-ZnO, para aplicá-los como catalisador na transesterificação metanólica do óleo de palma. Segundo os autores os melhores resultados obtidos foram utilizando uma percentagem de catalisador de 0,9% para o óxido misto TiO<sub>2</sub>-ZnO e 1,1% para o ZnO puro, juntamente com as condições reacionais de temperatura de 60°C durante 5 horas, com uma relação álcool/óleo de 6:1. As conversões obtidas foram de 83,2% para o ZnO puro e 92,2% para o óxido misto TiO<sub>2</sub>-ZnO. Os autores concluíram que a incorporação de íons Ti<sup>2+</sup>, provocou a inserção de defeitos estruturais na rede do ZnO, levando uma melhora na atividade catalítica.

Lee et al. (2013) estudaram a influência dos óxidos, de zinco (ZnO) e magnésio (MgO) puros, e a dopagem do Mg<sup>2+</sup> no ZnO, nas reações de transesterificação metanólica de óleo de *Jatropha*. As condições experimentais utilizadas nos testes catalíticos foram razão molar álcool: óleo (25:1), 120°C, 3 horas e 3% de catalisador. Os resultados mostraram rendimentos de 64% e 41% para MgO e ZnO. Enquanto, nos sistemas binário MgO-ZnO apresentaram conversões superiores. Com o aumento da concentração de Mg no ZnO, eles observaram um aumento na conversão catalítica de 73% para 83%, com 5 e 8% de Mg, respectivamente. Esse comportamento, segundo os autores, é proveniente da maior basicidade

do sistema proporcionada pela dopagem, levando assim a resultados de conversão maiores. Logo, acima de 8 % de concentração os autores evidenciaram um decréscimo na atividade.

Teo et al. (2014) estudaram a transesterificação metanólica do óleo bruto de *Jatropha Curcas*, utilizando catalisadores (CaO, NiO, Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO-NiO e CaO-Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) sintetizados pelo método de coprecipitação. Os autores observaram que as melhores condições experimentais para realização dos testes catalíticos foram: 5% de catalisador, razão molar (álcool/óleo) 15:1, temperatura de 65°C, com um tempo de 6h. Eles observaram que os óxidos puros NiO e Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> não apresentaram atividade catalítica, enquanto que o CaO exibiu 89,9% de atividade. Por outro lado, os testes catalíticos envolvendo os catalisadores mistos CaO-NiO e CaO-Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> apresentaram resultados promissores com conversões de 86,3 e 82,2%, respectivamente

Al-Jaberi et al. (2017) sintetizaram um catalisador à base de manganês e níquel sulfatado e suportado na zircônia (MnO-NiO-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/ZrO<sub>2</sub>), e utilizou na reação de esterificação para produção de biodiesel. Os autores obtiveram sucesso na aplicação desse catalisador, uma vez que a conversão foi de 97,7± 1,02%, utilizando as seguintes condições reacionais: razão molar (álcool/óleo) 15:1, 3% de catalisador, um tempo de 3 horas, a uma temperatura de 70°C.

Apesar dos óxidos de níquel e zinco exibirem resultados promissores como catalisadores nas reações de transesterificação quando combinados com outros óxidos, suas propriedades podem ser melhoradas, como também a redução dos seus custos. Logo, a busca por materiais mais eficientes vem despertando bastante o interesse dos pesquisadores, com o intuito de obter melhoria nas propriedades intrínsecas desses óxidos tanto na forma combinada como simples.

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

## 3.4 MÉTODO DOS PRECURSORES POLIMÉRICOS

Na busca de sintetizar materiais cerâmicos utilizando temperaturas relativamente baixas, métodos por via úmida são estudados, tais como: sol-gel, coprecipitação, hidrotermal e precursor polimérico. De acordo com a literatura, alguns desses métodos de via úmida possuem limitações podendo ser complicados e dispendiosos.

A técnica de síntese sol gel requer longos tempos de processamento, número limitado de precursores disponíveis comercialmente, além de baixa reprodutibilidade dos materiais (BENVENUTTI, 2009). Já o método de coprecipitação exibe como desvantagens a utilização de reagentes caros, além de um alto controle do pH durante toda a reação, este controle quando não eficaz poderá comprometer a qualidade do óxido obtido (GOEL; YADAV, 2005). Enquanto o método hidrotérmico tem a possibilidade de utilizar baixas temperaturas de síntese, e menores tempos de reação (VERMA, 2004), porém essa técnica requer altas pressões, o que tende a inviabilizar o baixo custo da síntese, além da tendência deste método gerar supersaturação na presença de baixa solubilidade dos óxidos metálicos (HASANY et al., 2012).

Devido às desvantagens dos métodos por via úmida mencionados, a escolha pelo método dos precursores poliméricos nesse trabalho foi visando superar essas desvantagens, visto que, é um método de síntese que apresenta inúmeras vantagens, como o alto controle estequiométrico, condições de preparo de composições complexas, elevado grau de pureza e homogeneidade a nível molecular, baixas temperaturas, baixo custo, flexibilidade, boa reprodutibilidade e obtenção de partículas finas de pós-cerâmicos (SANCHEZ, 2010) (QUEIROZ et al., 2015).

Na literatura o método dos precursores polimérico tem recebido uma atenção especial da comunidade cientifica, devido a sua simplicidade e vantagens quando comparados com outros métodos tradicionais (MELO et al., 2007). O método dos precursores poliméricos é derivado do método Pechini, e foi desenvolvido em 1967 por Maggio Pechini, que buscava preparar materiais dielétricos com elevado grau de pureza. Pechini em seu estudo utilizava ácidos, cítrico, láurico e glicólico como agente quelante, e um álcool polihidroxílico tipo etilenoglicol para realizações de suas sínteses (PECHINI, 1967).

A síntese pelo método dos precursores poliméricos consiste em obter uma resina polimérica, esta resina é obtida por meio sequencial de duas reações químicas básicas: A primeira consiste na reação entre um cátion metálico com um ácido carboxílico em meio aquoso, com a finalidade de se obter um complexo metálico estável. O ácido mais frequentemente utilizado nessa etapa é o ácido cítrico, que tem em sua estrutura três grupos carboxílicos (-COOH) que promovem a complexação do metal (BRAGA et al., 2014). Posteriormente, o complexo quelato estável reagirá com um álcool polihidróxido, geralmente o etileno glicol, que possui dois grupos hidroxilas (-OH), como resultado dessa reação obtémse um poliéster, este consistindo do metal totalmente distribuído ao longo da estrutura da

resina (LOPES et al., 2014). A Figura 3.7 ilustra as reações envolvidas no método de precursores poliméricos.

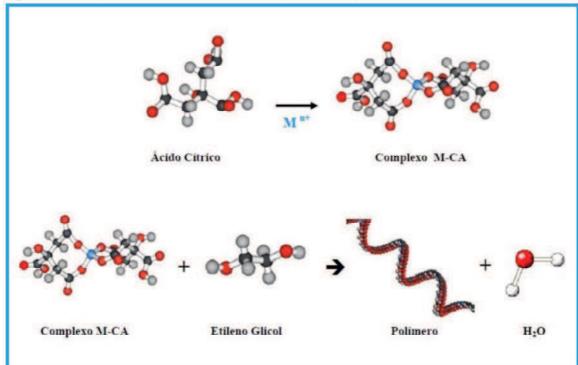


Figura 3. 7 Reações envolvidas no método dos precursores poliméricos.

Fonte: SILVA, 2016.

#### 4. METODOLOGIA

#### 4.1 Materiais

Todos os reagentes utilizados na síntese dos óxidos simples (ZnO e NiO) e binários ( $Zn_{0,95}Ni_{0,05}O$ ,  $Zn_{0,90}Ni_{0,10}O$ ,  $Ni_{0,95}Zn_{0,05}O$  e  $Ni_{0,90}Zn_{0,10}O$ ), pelo método dos precursores poliméricos são apresentados na Tabela 4.1, com suas respectivas descrições.

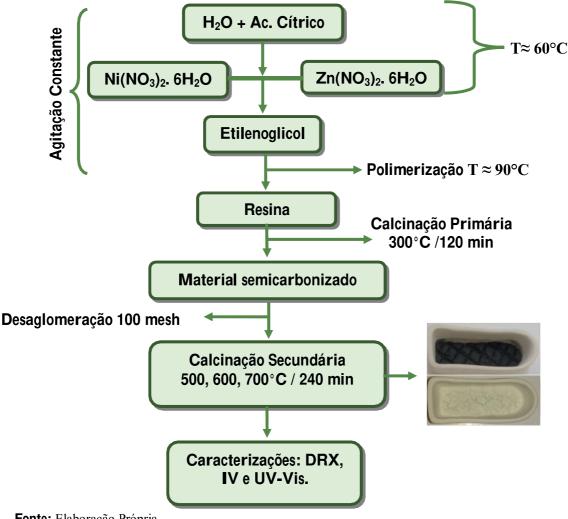
**Tabela 4. 1** Reagentes utilizados nas sínteses dos catalisadores.

Materiais	Fórmula Química	Pureza (%)	Fornecedor	Função na reação	
Água destilada	H <sub>2</sub> O	-	-	Solvente	
Ácido Cítrico	Cítrico C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>7</sub>		Synth	Complexação dos cátions metálicos	
Etileno glicol	HOCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH	P.A.	Synth	Polimerização	
Nitrato de Níquel Hexahidratado	Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O	P.A.	Dinâmica	Precursor	
Nitrato de Zinco Hexahidratado	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O	P.A.	Dinâmica	Precursor	

Fonte: Elaboração Própria.

## 4.2 Síntese dos óxidos simples e binários

A síntese dos óxidos puros ZnO e NiO consistiu, inicialmente, em dissolver o ácido cítrico na proporção molar de 3:1 do metal precursor em água destilada a uma temperatura de 60°C sob agitação. Em seguida, foi adicionada uma quantidade estequiométrica do precursor (nitrato de zinco ou níquel), para a formação do quelato metálico. Posteriormente, foi adicionado o etilenoglicol na proporção 60: 40 em massa (ácido cítrico: etileno glicol), sob agitação constante. Subsequentemente, foi elevada a temperatura para 90°C, por aproximadamente 30 minutos, com intuito de favorecer a polimerização da reação e a redução do volume, e consequentemente a formação da resina polimérica viscosa. A descrição da síntese é representada na Figura 4.1.



**Figura 4. 1** Fluxograma da síntese dos óxidos puros e binários.

Já para a síntese dos óxidos binários  $[(Zn_{0.95}Ni_{0.05})O, (Zn_{0.9}Ni_{0.10})O, (Ni_{0.95}Zn_{0.05})O,$ (Ni<sub>0.90</sub>Zn<sub>0.1</sub>)O], inicialmente, foi preparado tanto o citrato de níquel quanto o citrato de zinco, utilizando as mesmas proporções ( ácido cítrico / níquel e/ou zinco) conforme descrito na síntese dos óxidos puros. Na sequência, ambos os citratos foram misturados e submetidos ao mesmo procedimento dos óxidos puros conforme ilustrados na Figura 4.1 para a obtenção dos óxidos binários.

Em ambas as sínteses, as respectivas resinas poliméricas foram submetidas a um tratamento térmico primário de 300°C por 120 minutos, em uma mufla, para que ocorresse a eliminação da matéria orgânica e, consequentemente obtenção do material semicarbonizado. Em seguida, o material foi desaglomerado, macerado e peneirado em 100 mesh. Subsequente a essa etapa, o material semicarbonizado foi exposto a um segundo tratamento térmico á 500°C, 600°C ou 700°C, por 240 minutos, com a finalidade de obter-se o óxido com a

estrutura desejada. O óxido foi desaglomerado, macerado e peneirado em 250 mesh. Essa variação de temperatura foi necessária para se avaliar a cristalinidade dos óxidos. Os óxidos foram caracterizados por Difração de Raios –X (DRX), Espectroscopia de absorção na região do Infravermelho (IV) e Espectroscopia de absorção na região do Ultravioleta-Visível (UV-Vis).

## 4.3 Técnicas de caracterização dos catalisadores

As caracterizações: DRX, IV e UV-Vis, de todos os óxidos previamente sintetizados pelo método dos precursores poliméricos juntamente com os testes catalíticos foram realizados em parceria com o Núcleo de Pesquisa e Extensão Laboratório de Combustíveis e Materiais (NPE-LACOM) do Departamento de Química – CCEN da Universidade Federal da Paraíba – UFPB.

### 4.3.1 Difração de Raios-X (DRX)

A técnica de difração de raios-X consiste em identificar fases cristalinas, como também à organização do material a longo alcance. As medidas estruturais foram analisadas em um Difratômetro de marca Shimadzu, de modelo DRX-6000, com potência de 2 KVA, tensão de 30 KV, corrente de 30 mA e com radiação  $K_{\alpha}$  de cobre (= 1.54056Å), por meio do método do pó. As fendas utilizadas foram: divergência 1°, dispersão 1° e a fenda de recepção de 0,3 mm, com varreduras na faixa de  $2\theta = 3-75^{\circ}$ , com um passo de 0,02 e um tempo de contagem de 4s por passo.

Os difratogramas de raios-X obtidos foram analisados e comparados com fichas cristalográficas JCPDS, para comprovações das fases cristalinas. Quanto aos cálculos de largura à meia altura (FWHM) e os parâmetros de rede, os mesmos foram calculados utilizando o programa Peakfit e o Rede 93, respectivamente. A largura a meia altura (FWHM) foi calculada para o pico de maior intensidade, para os sistemas NiO, Ni<sub>0,95</sub>Zn<sub>0,05</sub>O e Ni<sub>0,90</sub>Zn<sub>0,10</sub>O o plano hkl (2 0 0), já para os sistemas ZnO, Zn<sub>0,95</sub>Ni<sub>0,05</sub>O e Zn<sub>0,90</sub>Ni<sub>0,10</sub>O foi utilizado o plano (1 0 1). Os parâmetros de rede foram calculados utilizando os dados da ficha cristalográfica JCPDS (00-047-1049) para o óxido de níquel (NiO) na estrutura cúbica de face centrada em conjunto com os planos (1 1 1), (2 0 0) e (2 2 0) observados pelos sistemas NiO, Ni<sub>0,95</sub>Zn<sub>0,05</sub>O e Ni<sub>0,90</sub>Zn<sub>0,10</sub>O. Já para os sistemas ZnO, Zn<sub>0,95</sub>Ni<sub>0,05</sub>O e Zn<sub>0,90</sub>Ni<sub>0,10</sub>O foi utilizada a ficha JCPDS (00-036-1451) para o óxido de zinco (ZnO) na estrutura wurtzita

juntamente com os picos de maiores intensidades referente aos planos (1 0 0), (0 0 2), (1 0 1), (1 1 0) e (1 0 3).

O cálculo de tamanho de cristalito foi realizado utilizando a equação 1, com base nos valores referente ao pico de maior intensidade de cada sistema.

$$T_c = \frac{0.9 \,\lambda}{\beta \cos \theta} \tag{1}$$

Onde:

 $T_c$  = tamanho médio do cristalito;

*λ* = valor do comprimento da radiação eletromagnética CuKα;

 $\beta$  = largura a meia altura do pico de difração;

 $\theta$  = ângulo de difração de Bragg.

Quanto aos cálculos do volume da célula, esses foram obtidos por meio dos dados de parâmetros de rede experimental, calculados no REDE 93, utilizando a equação 2.

$$V_{Cu} = a.b.c. sen \beta \tag{2}$$

Onde:

 $V_{cu}$ = volume da célula unitária (Å<sup>3</sup>);

a, b e c= valores experimentais dos parâmetros de rede;

 $\beta$  = ângulo da célula unitária teórico.

## 4.3.2 Espectroscopia de absorção na região do Infravermelho (IV)

A espectroscopia de absorção na região do infravermelho (IV) consiste em uma análise técnica para avaliar os modos vibracionais referentes às ligações presentes na estrutura dos materiais. A respectiva técnica, fundamenta-se na preparação de uma pastilha, misturando o material de interesse com o brometo de potássio (KBr) na proporção de 1 mg do material para 99 mg de KBr, em seguida o material é misturado em um almofariz de ágata e prensado em uma prensa hidráulica a 80 Kgf para a formação da pastilha. A respectiva pastilha foi

analisada na faixa de comprimento de onda de 2000- 400 cm<sup>-1</sup> em um espectrômetro de marca SHIMADZU, modelo IR Prestige-21.

## 4.3.3 Espectroscopia de absorção na região do Ultravioleta-Visível (UV-Vis)

Com o objetivo de avaliar as transições eletrônicas dos elementos, bem como permitir o cálculo dos valores de energia de gap. Por meio de um espectrofotômetro de marca SHIMADZU, modelo UV-2550 na faixa de comprimento de 190 a 900 nm, foram registrados os espectros de absorbância dos pós, com auxílio do método de Wood e Tauc foi possível estabelecer os valores da energia óptica de cada sistema sintetizado tangenciando a região que tende a linearidade (WOOD; TAUC, 1972).

## 4.3.4 Avaliação do caráter básico

Com o intuito de avaliarmos o comportamento dos óxidos previamente sintetizados quanto a presença de sítios ácidos e ou básicos de Lewis, utilizou-se a metodologia descrita por Corro et al. (2017) e Pereira, (2016). O procedimento consiste em pesar 500 mg do óxido e deixar em contato com 20 ml de solução de HCl, durante 1 hora. No presente trabalho a análise foi realizada por um período maior de 4 horas. Nesse intervalo de tempo com o auxílio de um pHmetro digital mediu-se pH da solução de 6 em 6 minutos, durante o tempo previsto.

#### 4.4 Síntese do Biodiesel

#### 4.4.1 Reagentes utilizados

Para a obtenção do biodiesel foi utilizado óleo de soja comercial (Soya) adquiridos em estabelecimentos da cidade de Campina Grande e o álcool etílico absoluto da marca VETEC. A conversão em biodiesel foi realizada por meio do método da transesterificação por rota etílica em Reator Par. Apenas os catalisadores monofásicos previamente sintetizados pelo método dos precursores poliméricos foram utilizados na reação de transesterificação. Os parâmetros adotados, para a realização dos testes catalíticos foram baseados em trabalhos reportados na literatura que obtiveram os melhores resultados. Para o nosso estudo, as condições experimentais utilizadas foram: razão molar (álcool/ óleo) de 6:1 e 12:1, massa de

catalisador de 3% m/m, temperatura de 200°C e tempo de 4 horas. A tabela 4.2 exibe as massas molares e as massas dos reagentes utilizados nos testes catalíticos.

**Tabela 4. 2.** Massas dos reagentes utilizados nas reações de transesterificação.

Materiais	Massa Molar (g/mol)	Massa (g)			
Óleo	869,06*	30,00			
Álcool	46,07	1:6	9,54		
	10,07	1:12	18,91		
Catalisador	-	0,90			

\*SHULER, 2010.

Fonte: Elaboração Própria

# 4.4.2 Teste catalítico via transesterificação etílica

Os testes catalíticos foram realizados via mecanismo da catálise heterogênea básica. Consistindo inicialmente com a secagem do catalisador numa estufa de circulação de ar à 100°C por 1 hora para dá início a preparação do alcoóxido, esse compreende em misturar álcool etílico com os respectivos catalisadores previamente secos, sob agitação constante até que haja completa homogeneização. Em seguida, o mesmo foi armazenado em geladeira para ativação em média por 12 horas. Passado o tempo de ativação, a solução do alcoóxido foi adicionada ao óleo de soja para em seguida ser transferido para o reator PARR, o início da reação foi contabilizado quando a temperatura interna do reator atingiu 200 ± 3°C, a mesma perdurou por aproximadamente 240 minutos com uma rotação de 600 rpm. Por fim, o produto obtido do teste catalítico foi centrifugado por um tempo de 15 minutos, cuja finalidade foi separar as fases: biodiesel - catalisador. Como a fase do catalisador é mais densa, o mesmo ficou retido na parte inferior do recipiente. Em seguida, o biodiesel foi transferido para um funil de separação, para lavagem com água morna em torno de 60°C por três vezes consecutivas para remoção da glicerina e consequentemente outros resíduos presentes na mistura. Removido a glicerina formada, o produto foi filtrado e seco a vácuo sob banho Maria, metodologia adaptada de Kulkarni e Dalai (2006). A esquematização da síntese do biodiesel é apresentada no fluxograma da Figura 4.2.

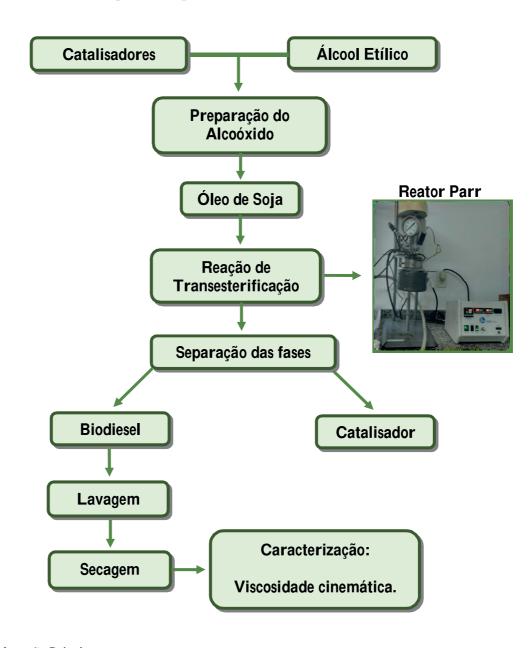


Figura 4. 2 Procedimento experimental para obtenção do biodiesel.

# 4.5 Caracterização do Biodiesel

As análises de viscosidade cinemática dos produtos obtidos da reação de transesterificação foram realizadas no Núcleo de Pesquisa e Extensão Laboratório de Combustíveis e Materiais (NPE-LACOM) do Departamento de Química – CCEN da Universidade Federal da Paraíba – UFPB.

#### 4.5.1 Viscosidade cinemática

A análise de viscosidade tem como objetivo avaliar a capacidade de um fluido escoar. O comportamento de escoamento dos produtos das reações de transesterificações catalisadas com os óxidos previamente produzidos foi avaliado. A análise foi realizada em um viscosímetro JULABO, modelo V18. O cálculo para a viscosidade cinemática foi realizado por meio da equação 3.

$$v = C x t \tag{3}$$

Onde:

v = viscosidade cinemática;

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

t = tempo de escoamento (s)

# 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

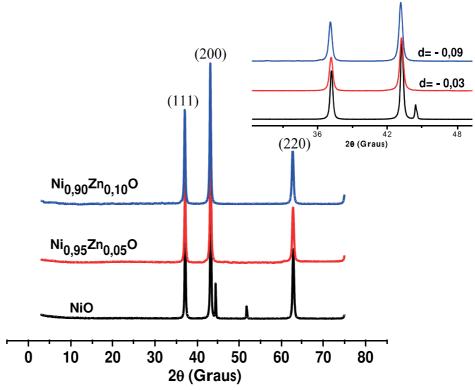
## 5.1 Caracterização dos catalisadores

## 5.1.1 Difração de Raios-X

Os resultados da difração de Raios-X do sistema puro NiO juntamente com os sistemas binários  $Ni_{0,95}Zn_{0,05}O$  e  $Ni_{0,90}Zn_{0,10}O$ são apresentados nos Gráficos 5.1 a 5.3. Com o objetivo de avaliarmos a estrutura, a temperatura de tratamento térmico no processo de cristalização, bem como a incorporação do cátion  $Zn^{2+}$  na rede cristalina do NiO.

Os difratogramas para os sistemas NiO, Ni<sub>0,95</sub>Zn<sub>0,05</sub>O e Ni<sub>0,90</sub>Zn<sub>0,10</sub>O calcinados à 500°C são apresentados no Gráfico 5.1. Foram observados os picos em 20= 37,24; 43, 27°e 62,87°, referentes aos planos cristalográficos (1 1 1), (2 0 0) e (2 2 0) corresponde a estrutura cristalina cúbica de face centrada (fcc) do NiO, pertencente ao grupo espacial Fm-3m, de acordo com a ficha cristalográfica JCPDS (00-047-1049). Porém na amostra do NiO foi observado também dois picos em aproximadamente 44,4° e 51,7° e conforme a ficha JCPDS (01-078-2343) correspondente ao hidróxido de óxido de níquel.

Os sistemas binários, Ni<sub>0,95</sub>Zn<sub>0,05</sub>O e Ni<sub>0,90</sub>Zn<sub>0,10</sub>O, apresentaram-se monofásicos, uma vez que apresentaram apenas picos referentes aos planos (1 1 1), (2 0 0) e (2 2 0) da estrutura cúbica de face centrada (fcc) do NiO, conforme a ficha JCPDS (00-047-1049). Com a incorporação do Zn<sup>2+</sup> na rede cristalina do NiO, para os sistemas Ni<sub>0,95</sub>Zn<sub>0,05</sub>O e Ni<sub>0,90</sub>Zn<sub>0,10</sub>O, foi observado um pequeno deslocamento para menores valores de θ, no pico principal (2 0 0), como mostrado na ampliação do Gráfico 5.1. Esse deslocamento é um indicativo que houve a incorporação do Zn<sup>2+</sup> na rede cristalina do NiO, como também pela ausência de picos referentes ao ZnO.



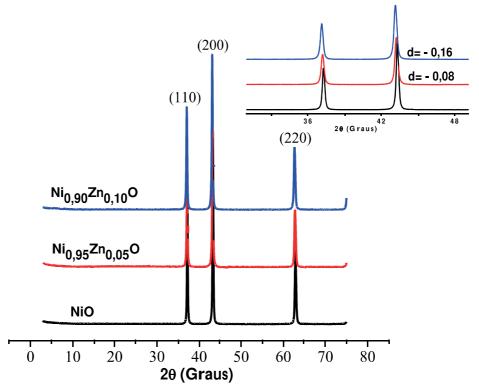
**Gráfico 5. 1.** Difratogramas de Raios-X dos sistemas NiO, Ni<sub>0,95</sub>Zn<sub>0,05</sub>O e Ni<sub>0,90</sub>Zn<sub>0,10</sub>O, calcinados à 500°C. \*Ampliação: d = deslocamento do pico principal

Os padrões de DRX dos sistemas NiO, Ni<sub>0,95</sub>Zn<sub>0,05</sub>O e Ni<sub>0,90</sub>Zn<sub>0,10</sub>O calcinados à 600 e 700°C são apresentados nos Gráficos 5.2 e 5.3. Foi observado para NiO puro, que com o aumento da temperatura de tratamento térmico, 600 e 700°C a fase secundária observada na amostra calcinada a 500°C desapareceu. O sistema NiO apresentou picos de difração bem definidos em  $2\theta = 37,24^{\circ}$ , 43,  $27^{\circ}$ ,  $62,87^{\circ}$ , correspondentes aos planos (1 1 1), (2 0 0) e (2 2 0), referentes a estrutura cúbica de face centrada, de acordo com a ficha cristalográfica JCPDS (00-047-1049). Foram observados que com o aumento da temperatura, os picos tornam-se mais intensos, ou seja, uma melhor cristalinidade (Gráfico 5.2).

Com relação aos sistemas dopados  $Ni_{0.95}Zn_{0.05}O$  e  $Ni_{0.90}Zn_{0.10}O$  observou-se que ambos apresentaram picos de difração bem definidos referentes a estrutura cúbica de face centrada do NiO, de acordo com a ficha cristalográfica JCPDS (00-047-1049), e não foi identificada a presença de fase secundária para ambos os sistemas. Em relação ao processo de cristalização, foi observado que o aumento da temperatura também promoveu o aumento da cristalinidade desses óxidos, assim como também foi observado um deslocamento do pico principal (2 0 0) para valores inferiores de  $\theta$  em relação ao NiO puro, esse comportamento é um indicativo de que o  $Zn^{2+}$  se acomodou na rede cristalina do NiO. De acordo com a lei de Bragg, a distância interplanar (d) é inversamente proporcional ao ângulo de difração ( $\theta$ ), logo,

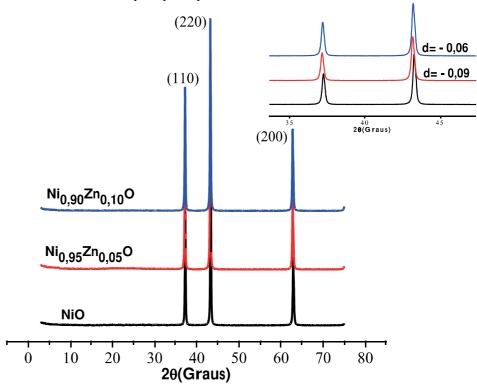
avaliando-se os raios dos dois cátions em questão,  $Ni^{2+}$  e  $Zn^{2+}$ , o  $Zn^{2+}$  em coordenação octaédrica apresenta raio iônico maior ( $r_{Zn}^{2+}$ = 0.74 Å) que o raio iônico do  $Ni^{2+}$  ( $r_{Ni}^{2+}$ = 0,69 Å) (SHANNON, 1976), sendo assim, como o raio iônico do dopante é maior, a distância interplanar aumenta, e consequentemente, o ângulo de difração diminui. Diante disso, acredita-se que o deslocamento observado é proveniente da efetiva incorporação. Também, foi possível observar que entre as temperaturas testadas, a 600°C foi a que apresentou um acentuado deslocamento para menores valores de  $\theta$ , quando a concentração do dopante foi aumentada, esse possível comportamento poderá favorecer uma melhoria nas suas propriedades.

**Gráfico 5. 2.** Difratogramas de Raios-X dos sistemas NiO, Ni<sub>0,95</sub>Zn<sub>0,05</sub>O e Ni<sub>0,90</sub>Zn<sub>0,10</sub>O, calcinados à 600°C. \*Ampliação: d = deslocamento do pico principal



Fonte: Elaboração própria.

Segundo Sheena et al. (2014), ao sintetizarem NiO puro pelo método de coprecipitação química, nas temperaturas de 400°C, 500°C e 600° C, observaram que a medida que a temperatura do tratamento térmico aumentava a cristalinidade do pó era intensificado. Esse comportamento observado pelos autores corrobora com os resultados obtidos pelo método de síntese proposto neste trabalho, confirmando a sua eficiência, visto que é um método simples quando comparados com os métodos tradicionais.

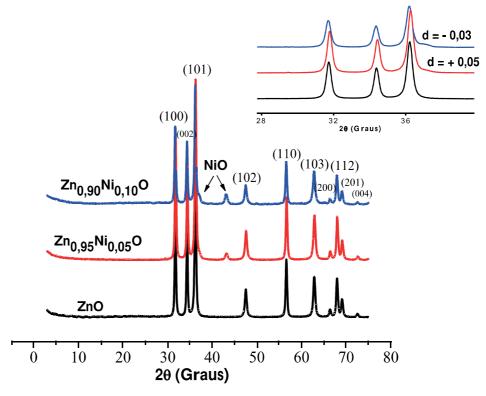


**Gráfico 5. 3.** Difratogramas de Raios-X dos sistemas NiO, Ni<sub>0,95</sub>Zn<sub>0,05</sub>O e Ni<sub>0,90</sub>Zn<sub>0,10</sub>O, calcinados à 700°C. \*Ampliação: d = deslocamento do pico principal

A incorporação do cátion Ni<sup>2+</sup> na estrutura do ZnO também foi avaliada, assim como o processo de cristalização nas diferentes temperaturas de tratamento térmico. Os difratogramas de raios–X para os sistemas ZnO, Zn<sub>0,95</sub>Ni<sub>0,05</sub>O, Zn<sub>0,90</sub>Ni<sub>0,10</sub>O calcinados à 500, 600 e 700°C são apresentados nos Gráficos 5.4 – 5.6. Os sistemas calcinados à 500°C são apresentados no Gráfico 5.4. O difratograma de raios-X do sistema puro (ZnO) apresentou-se monofásico e com uma boa cristalinidade. Foram observados picos bem definidos e intensos em 2θ = 31,76°; 34,42°; 36,25°; 47,53°; 56,60°; 62,86°; 66,37°; 67,96° e 69,09° correspondentes aos planos cristalográficos, de acordo com os índices de Miller (1 0 0), (0 0 2), (1 0 1), (1 0 2), (1 1 0), (1 0 3), (2 0 0), (1 1 2), (2 0 1) da estrutura hexagonal wurtzita, com grupo espacial P6<sub>3</sub>mc, de acordo com a ficha cristalografia JCDPS (00-036-1451). Já nos sistemas com a inserção de 5% e 10% de Ni<sup>2+</sup> foi possível observar os picos referentes à estrutura wurtzita, como fase principal. Porém foi identificada a formação de fase secundária, com picos posicionados em 37,24° e 43, 27° referente aos planos cristalográficos (1 1 1) e (2 0 0) da estrutura cúbica do óxido de níquel, conforme a ficha cristalográfica JCPDS (00-047-1049). Nos sistemas dopados também foi observado que o pico principal (1 0 1) referentes à estrutura

wurtzita sofreu um deslocamento sútil, acredita-se que uma pequena parte do Ni<sup>2+</sup> tenha sido inserido na rede cristalina do ZnO.

**Gráfico 5. 4.** Difratogramas de Raios-X dos sistemas ZnO,  $Zn_{0.95}Ni_{0.05}O$  e  $Zn_{0.90}Ni_{0.10}O$ , calcinados à 500°C. \*Ampliação: d = deslocamento do pico principal

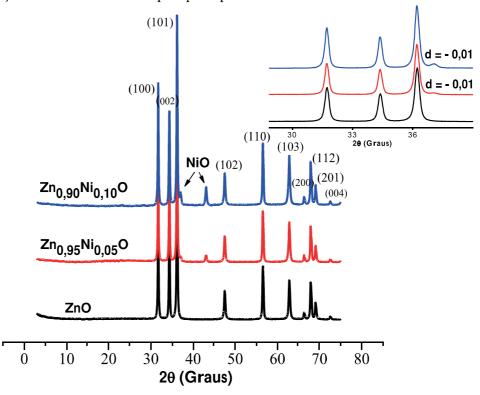


Fonte: Elaboração própria.

Os sistemas ZnO, Zn<sub>0,95</sub>Ni<sub>0,05</sub>O, Zn<sub>0,90</sub>Ni<sub>0,10</sub>O calcinados à 600°C e 700°C são apresentados nos Gráficos 5.5 e 5.6. Foi observado que tanto o ZnO puro quanto o ZnO dopados com 5 e 10% de Ni<sup>2+</sup> apresentaram o mesmo comportamento dos sistemas calcinados a 500 °C, com picos em 2θ = 31,76°; 34,42°; 36,25°; 47,53°; 56,60°; 62,86°; 66,37°; 67,96° e 69,09° referente aos planos de difração (1 0 0), (0 0 2), (1 0 1), (1 0 2), (1 1 0), (1 0 3), (2 0 0), (1 1 2), (2 0 1), da fase ZnO, porém com uma melhora na cristalinidade, com o aumento do tratamento térmico. Logo, também foi observado que o aumento da temperatura favoreceu o aumento da intensidade dos picos referente à fase secundária para ambos os sistemas dopados. Também foi observado, nas temperaturas de 600°C e 700°C, que houve um deslocamento do pico principal (1 0 1), porém para menores valores de 2θ. Esse deslocamento observado também foi sútil, na ordem de 0.01 para o tratamento a 600°C e 0.05 para, o tratamento a 700°C, ou seja, acredita-se que a temperatura de cristalização não favoreceu a entrada do Ni<sup>2+</sup> na estrutura hexagonal do óxido de zinco.

De acordo com Liu et al. (2014b), em seus estudos, eles observaram um comportamento semelhante ao nosso, ao dopar ZnO com Ni<sup>2+</sup>, utilizando o método de síntese sol-gel e um tratamento térmico de' 500°C. Os autores relataram que a dificuldade de inserir o dopante é proveniente da baixa solubilidade do Ni<sup>2+</sup> em ZnO, e que apenas aproximadamente 2% de Ni<sup>2+</sup> consegue ser inserido na estrutura do ZnO. Como também, devido ao níquel ter preferência por sítios octaédricos, o que dificulta a entrada nos sítios tetraédricos do ZnO da estrutura wurtzita (MORAIS; TORQUATO; COSTA, 2015). Em semelhante estudo, Fabbiyola et al. (2017) também observaram fases secundárias em nanopartículas de óxido de zinco dopado com 5, 10, 15 e 20% de Ni<sup>2+</sup> sintetizadas pelo método de co-precipitação calcinados na temperatura de 500°C, segundo os autores esse comportamento é proveniente da preferência do Ni<sup>2+</sup> por sítios octaédricos, limitando a inserção de Ni<sup>2+</sup> na rede cristalina do ZnO.

**Gráfico 5. 5.** Difratogramas de Raios-X dos sistemas ZnO,  $Zn_{0,95}Ni_{0,05}O$  e  $Zn_{0,90}Ni_{0,10}O$ , calcinados à 600°C. \*Ampliação: d = deslocamento do pico principal

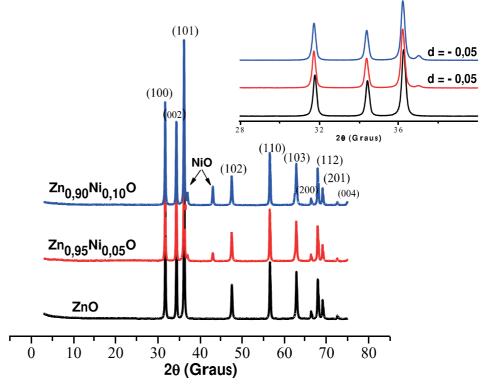


Fonte: Elaboração própria.

Com o aumento da temperatura, 700°C, observou-se um deslocamento um pouco maior, acredita-se que houve uma melhora na inserção do cátion Ni<sup>2</sup> na rede cristalina do

ZnO. Porém a fase secundária ainda se fez presente, esses resultados exibidos foram favoráveis em decorrência do aumento do tratamento térmico.

**Gráfico 5. 6.** Difratogramas de Raios-X dos sistemas ZnO,  $Zn_{0,95}Ni_{0,05}O$  e  $Zn_{0,90}Ni_{0,10}O$ , calcinados à 700°C. \*Ampliação: d = deslocamento do pico principal



Fonte: Elaboração própria.

Os parâmetros de rede, volume de célula, largura a meia altura (FWHM) e tamanho de cristalito foram calculados a partir dos padrões de DRX para todas as composições tratadas em diferentes temperaturas, e são apresentadas na tabela 5.1.

A partir dos dados exibidos na tabela 5.1, foi possível observar para todas as amostras que os valores de parâmetros de rede e volume da célula unitária estão próximos aos valores teóricos obtidos pelas fichas cristalográfica JCDPS (00-036-1451) para o ZnO, estrutura wurtzita (a=b=3.250Å e c=5.207Å e V = 47,62 Å), e ficha cristalográfica JCPDS (00-047-1049) para o NiO, com estrutura cúbica (a=b=c=4.177Å e V= 72,88 Å). Adicionalmente observamos que o aumento da temperatura de tratamento térmico não promoveu mudanças significativas nos valores de parâmetros de rede e volume da célula unitária das amostras.

Tabela 5. 1 Parâmetros de rede, volume de célula unitária, largura a meia altura (FWHM) e tamanho

de cristalito dos óxidos sintetizados.

Temperatura	Óxidos	Parân	netros d	e rede	V. cel.	FWHM	T. crist.
(ºC)	Oxidos	a (Å) b (Å) c (Å)		(ų)	(°)	(nm)	
	NiO	4,18	4,18	4,18	73,03	0,25	36,82
	Ni <sub>0,95</sub> Zn <sub>0,05</sub> O	4,18	4,18	4,18	73,03	0,41	20,90
500	Ni <sub>0,90</sub> Zn <sub>0,10</sub> O	4,19	4,19	4,19	73,56	0,43	19,86
300	ZnO	3,25	3,25	5,21	47,66	0,41	20,90
	Zn <sub>0,95</sub> Ni <sub>0,05</sub> O	3,24	3,24	5,20	47,27	0,41	20,90
	Zn <sub>0,90</sub> Ni <sub>0,10</sub> O	3,25	3,25	5,21	47,66	0,43	19,86
	NiO	4,18	4,18	4,18	73,03	0,21	46,27
600	Ni <sub>0,95</sub> Zn <sub>0,05</sub> O	4,18	4,18	4,19	73,21	0,34	26,67
	Ni <sub>0,90</sub> Zn <sub>0,10</sub> O	4,19	4,19	4,19	73,56	0,33	26,54
	ZnO	3,25	3,25	5,21	47,66	0,30	29,60
	Zn <sub>0,95</sub> Ni <sub>0,05</sub> O	3,25	3,25	5,21	47,66	0,33	26,54
	Zn <sub>0,90</sub> Ni <sub>0,10</sub> O	3,25	3,25	5,21	47,66	0,31	28,50
	NiO	4,18	4,18	4,18	73,03	0,20	49,58
700	Ni <sub>0,95</sub> Zn <sub>0,05</sub> O	4,18	4,18	4,18	73,03	0,30	29,56
	Ni <sub>0,90</sub> Zn <sub>0,10</sub> O	4,18	4,18	4,18	73,03	0,29	30,79
	ZnO	3,25	3,25	5,21	47,66	0,28	32,09
	Zn <sub>0,95</sub> Ni <sub>0,05</sub> O	3,25	3,25	5,21	47,66	0,29	30,79
	Zn <sub>0,90</sub> Ni <sub>0,10</sub> O	3,25	3,25	5,21	47,66	0,28	32,09

Fonte: Elaboração própria.

Os valores de largura a meia altura (FWHM) obtidos para os sistemas, NiO, Ni<sub>0,95</sub>Zn<sub>0,05</sub>O e Ni<sub>0,90</sub>Zn<sub>0,10</sub>O, apresentados na tabela 5.1, possibilitou observar que a inserção de Zn<sup>2+</sup> no NiO promoveu um aumento nos valores de FWHM, acredita-se que a inserção provoca uma desordem na organização estrutural a longo alcance. Foi observado também que a introdução de Zn<sup>2+</sup> na rede do NiO promoveu uma diminuição do tamanho do cristalito. Com o aumento do tratamento térmico foi observado que os valores de FWHM decrescem, devido a uma diminuição na desorganização estrutural a longo alcance, e consequentemente, um aumento no tamanho dos cristalitos, devido à sinterização das partículas. Esses resultados estão coerentes, pois de acordo com a equação de Scherrer (1) o tamanho de cristalito é inversamente proporcional ao FWHM, à medida que o material vai se tornando cristalino a

longo alcance, os átomos vão se tornando mais móveis dentro da rede cristalina, proporcionando uma organização dos cristais.

Para os sistemas Zn<sub>0,95</sub>Ni<sub>0,05</sub>O e Zn<sub>0,90</sub>Ni<sub>0,10</sub>O foi observado que os valores de FWHM não teve uma variação significativa quando comparado com ZnO puro, acredita-se que isto se deve a fraca inserção do dopante (Ni<sup>2+</sup>) na rede cristalina do ZnO, e consequentemente, pela presença da fase secundária. Foi observado também que os valores de tamanho de cristalitos foram semelhantes ao sistema puro. Com o aumento da temperatura de calcinação foi observado um decréscimo dos valores de largura à meia altura (FWHM). Esse comportamento exibido pelos sistemas Zn<sub>0,95</sub>Ni<sub>0,05</sub>O e Zn<sub>0,90</sub>Ni<sub>0,10</sub>O, vem a corroborar com os resultados apresentados nos difratogramas de Raio-X.

## 5.1.2 Espectroscopia de absorção na região de Infravermelho (IV)

Com o objetivo de investigarmos a estrutura cristalina dos materiais obtidos, a observação de bandas referentes às vibrações moleculares das ligações existentes nos óxidos sintetizados é fundamental. Sendo assim a técnica de espectroscopia de infravermelho é considerada uma ferramenta essencial. Os espectros registrados foram analisados na região entre 400-2000 cm<sup>-1</sup>. Normalmente, as bandas de absorção de materiais inorgânicos são observadas em frequências menores que 1000 cm<sup>-1</sup> (ELILARASSI; CHANDRASEKARAN, 2010). Os espectros de absorção na região do infravermelho dos sistemas NiO, Ni<sub>0,95</sub>Zn<sub>0,05</sub>O, Ni<sub>0,90</sub>Zn<sub>0,10</sub>O e ZnO, Zn<sub>0,95</sub>Ni<sub>0,05</sub>O, Zn<sub>0,90</sub>Ni<sub>0,10</sub>O, calcinados à 500, 600 e 700°C, são apresentados nos Gráficos 5.7 -5.12, respectivamente.

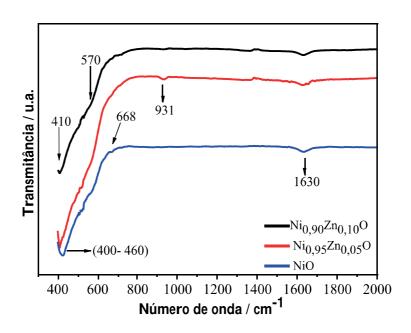
Os sistemas, puro de NiO e dopado com 5% e 10% de Zn<sup>2+</sup>, calcinados à 500 °C são apresentados no Gráfico 5.7. Foi possível observar no espectro de infravermelho do sistema puro (NiO) uma banda intensa e alargada na região entre 400 - 460 cm<sup>-1</sup> e um ombro em torno de 570 cm<sup>-1</sup>, que ambas de acordo com Anandan et al. (2011) são referentes ao estiramento da ligação Ni-O, o que pode confirmar a formação do óxido de níquel (EL-KEMARY; NAGY; EL-MEHASSEB, 2013). Acredita-se que essa banda alargada em torno de 400 - 460 cm<sup>-1</sup> seja devido a desorganização a curto alcance do material.

De acordo com Sheena et al. (2014) ao sintetizarem o NiO pelo método de precipitação química indicam que, essa banda é referente ao estiramento da ligação Ni-O foi observada na região de 430-490 cm<sup>-1</sup>. Foi também observada uma banda de pequena intensidade em torno de 668 cm<sup>-1</sup>, que segundo Silva (2011) é referente à vibração de deformação Ni-O-H.

Com a introdução da dopagem, 5% e 10% de Zn<sup>2+</sup>, na rede cristalina do NiO foi possível observar um pequeno deslocamento da banda na região de 400 - 460 cm<sup>-1</sup> para menores número de onda, acredita-se que seja devido a inserção do Zn<sup>2+</sup> na rede cristalina do NiO. Uma vez que, o comprimento da ligação do Zn-O é maior que o Ni-O, ou seja, menor a força da ligação no Zn-O, como também, o zinco tem massa atômica maior que o níquel, o zinco ao ser inserido rede do NiO promove um deslocamento para frequências menores. Conforme Paiva (2012), de acordo com a lei de Hooke é possível relacionar o deslocamento da frequência com as massas atômicas dos átomos nos sistemas, bem como com a constante da mola K (força da ligação). Logo o aumento das massas dos átomos nos sistemas e a diminuição da força da ligação (k) promovem uma diminuição na frequência da vibração. Esse mesmo comportamento foi observado no trabalho de Varshney e Dwivedi (2015), quando introduziu Sn<sup>4+</sup> na rede do NiO.

Em todos os sistemas foram observadas a banda na região de 1630 cm<sup>-1</sup>, referente ao estiramento da ligação O-H, devido à agua fissisorvida na superfície do material (EL-KEMARY; NAGY; EL-MEHASSEB, 2013). No sistema com 5% de Zn<sup>2+</sup> foi observada uma banda suave em aproximadamente em 931 cm<sup>-1</sup>, que pode estar relacionada à presença de monóxido de carbono, possivelmente adsorvida do ar (SILVA, 2011), durante o processo de preparação da amostra para análise.

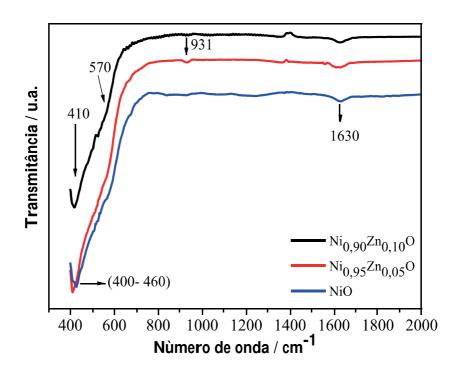
**Gráfico 5. 7.** Espectros de absorção na região do infravermelho dos sistemas NiO,  $Ni_{0.95}Zn_{0.05}O$  e  $Ni_{0.90}Zn_{0.10}$  O, calcinados à 500°C.



Fonte: Elaboração própria.

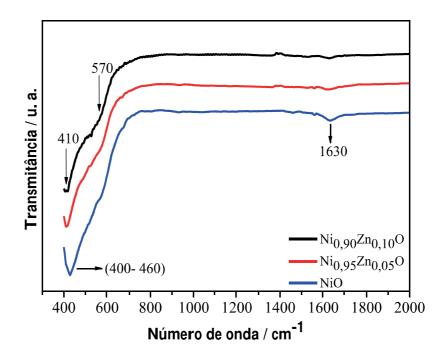
Os sistemas NiO puro e dopados com 5% e 10% de Zn<sup>2+</sup> calcinados à 600 °C e 700 °C, são apresentados nos Gráficos 5.8 e 5.9. Com o aumento da temperatura foi observada a mesma banda na região de 400-460 cm<sup>-1</sup> e um ombro em 570 cm<sup>-1</sup>, o mesmo comportamento observado para os sistemas calcinados a 500 °C, porém com uma melhor definição dessa banda e deslocada para menores valores número de onda. No sistema com 5% de Zn<sup>2+</sup>, à 600 °C, ainda foi observada uma banda em aproximadamente em 931 cm<sup>-1</sup>, que pode estar relacionada à presença de monóxido de carbono, possivelmente adsorvida do ar, logo à 700°C esta banda desaparece, acredita-se que essa adsorção ocorreu na hora do preparo das pastilhas. Ainda também foi observada a banda em torno de 1631 cm<sup>-1</sup>, característica do modo de estiramento O-H referente à água adsorvida da atmosfera pela amostra, para ambos os sistemas e temperaturas. Quanto a banda em 668 cm<sup>-1</sup> observada para o NiO puro à 500°C, não foram observadas para o NiO puro nas temperaturas de 600°C e 700°C, esses resultados veio a corroborar com os resultados apresentados nos difratogramas de raios-X.

**Gráfico 5. 8** Espectros de absorção na região do infravermelho dos sistemas NiO,  $Ni_{0.95}Zn_{0.05}O$  e  $Ni_{0.90}Zn_{0.10}$  O, calcinados à  $600^{\circ}C$ .



Fonte: Elaboração própria.

**Gráfico 5. 9** Espectros de absorção na região do infravermelho dos sistemas NiO, Ni $_{0,95}$ Zn $_{0,05}$ O e Ni $_{0,90}$ Zn $_{0,10}$ O, calcinados à 700°C.



Os espectros de infravermelho para os sistemas puro e dopados, ZnO, Zn<sub>0,95</sub>Ni<sub>0,05</sub>O e Zn<sub>0,90</sub>Ni<sub>0,10</sub>O, calcinados à 500, 600 e 700°C são apresentados nos Gráficos 5.10-5.12.

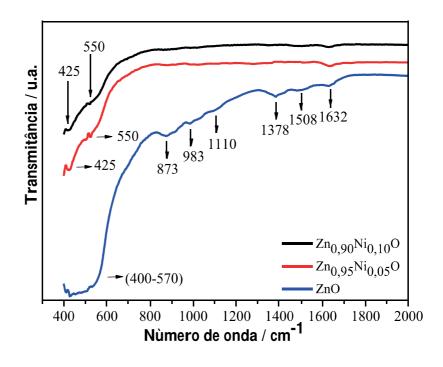
Os espectros de infravermelho dos sistemas, ZnO puro e dopado com 5% e 10% de Ni<sup>2+</sup>, calcinados à 500 °C são apresentados no Gráfico 5.10. No sistema puro (ZnO) foi observada uma banda de absorção bem alargada e intensa na região entre 400 - 570 cm<sup>-1</sup>, acredita-se que seja uma sobreposição de bandas referente ao estiramento da ligação do Zn-O, indicativo da formação do ZnO, porém com certa desorganização a curto alcance (PUDUKUDY; HETIEQA; YAAKOB, 2014) (PEREIRA, 2016) (PEREIRA et al., 2017). Foi observada também uma pequena banda em torno de 873 cm<sup>-1</sup>, referente ao estiramento Zn-O coordenado tetraedricamente (PEREIRA, 2016) (PEREIRA et al., 2017).

Com a inserção de 5% e 10% do Ni<sup>2+</sup> na estrutura do ZnO foi observada que a banda de absorção na região entre 400-570 cm<sup>-1</sup> tornou-se mais definida, com uma banda mais estreita em torno de 425 cm<sup>-1</sup> e um ombro em torno de 570 cm<sup>-1</sup>. Acredita-se que essas bandas sejam sobreposição de bandas referente tanto ao estiramento Ni-O como Zn-O, de acordo com a literatura, ambas ocorrem nessa região (EL-KEMARY; NAGY; EL-MEHASSEB, 2013) (PEREIRA et al., 2017). Esse comportamento pode ser um indicativo da entrada parcial do Ni<sup>2+</sup> na rede do ZnO, uma vez que não foi observada deslocamento dessas bandas em relação

ao sistema puro. Foi também observada que a banda na região de 873 cm<sup>-1</sup> referente ao estiramento Zn-O presente no sistema puro, desaparece com a inserção do Ni<sup>2+</sup> no ZnO. Apenas no sistema puro foram observadas bandas em torno de 1378, 1508 cm<sup>-1</sup>, que de acordo com Kumar et al. (2016) são referentes ao estiramento assimétrico e simétrico, respectivamente, do grupo carbonila (C=O), devido ao éster formado e ainda presente no material calcinado à 500 °C.

Em todos os sistemas foi observada uma banda em torno de 1632 cm<sup>-1</sup>, referente ao grupo aquoso, indicativo da presença de água adsorvida na superfície do material, acredita-se que a água foi adsorvida da atmosfera. Apenas no sistema puro foram observadas bandas referentes ao grupo hidroxila, em torno de 983 cm<sup>-1</sup> e 1110 cm<sup>-1</sup>. De acordo com Nakamoto (1980), o grupo hidroxila pode ser distinguido do grupo aquoso, que apresentam modos vibracionais de deformação do grupo H-O-H próximos a 1600 cm<sup>-1</sup>, enquanto o complexo hidroxila-metal M-OH exibe um modo vibracional em torno de 1200 cm<sup>-1</sup>.

**Gráfico 5. 10** Espectro de absorção na região do infravermelho dos sistemas ZnO,  $Zn_{0.95}Ni_{0.05}O$  e  $Zn_{0.90}Ni_{0.10}O$ , calcinados à 500 °C.

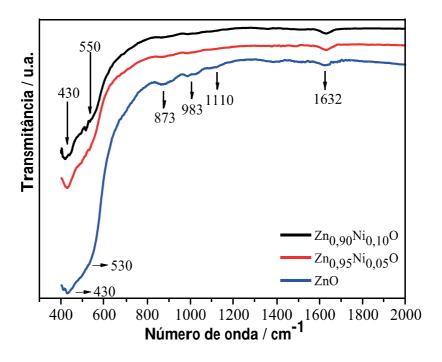


Fonte: Elaboração própria.

Os espectros de infravermelho dos sistemas calcinados à 600 e 700 °C são apresentados nos Gráficos 5.11 e 5.12. Foi possível observar que o aumento do tratamento

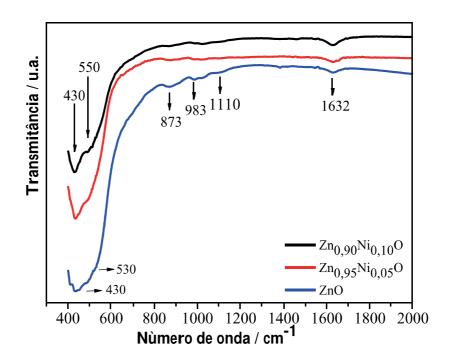
térmico, 600 e 700 °C, a banda alargada na região entre 400-570 cm<sup>-1</sup> apresentada para o ZnO puro a 500 °C, tornou-se mais estreita e melhor definida, com uma banda em torno de 430 cm<sup>-1</sup> e outra em torno de 530 cm<sup>-1</sup>, acredita-se que seja devido diminuição da desorganização estrutural a curto alcance do material. Nos sistemas com a inserção de Ni<sup>2+</sup>, com o aumento da temperatura (600 e 700 °C), a banda 430 cm<sup>-1</sup> e o ombro 550 cm<sup>-1</sup> se tornam mais bem definidas, assim como um deslocamento do ombro em 550 cm<sup>-1</sup>, acredita-se que seja devido à incorporação parcial do níquel, como também uma diminuição na desorganização estrutural dos materiais. De acordo com Elilarassi e Chandrasekaran (2010) comportamento semelhante foi observado, os autores verificaram que as bandas de 412 cm<sup>-1</sup>, 460 cm<sup>-1</sup> referente ao ZnO sofreram um deslocamento e eles acreditam que seja pelo fato da incorporação dos íons Ni<sup>2+</sup> nos sítios tetraédricos da estrutura wurtzita do ZnO. A banda em torno de 873 cm<sup>-1</sup> referente ao estiramento Zn-O, presente no ZnO puro, desaparece com a dopagem do níquel no ZnO em ambas as temperaturas.

**Gráfico 5. 11** Espectro de absorção na região do infravermelho dos sistemas ZnO,  $Zn_{0.95}Ni_{0.05}O$  e  $Zn_{0.90}Ni_{0.10}O$ , calcinados à 600 °C.



Fonte: Elaboração própria.

**Gráfico 5. 12** Espectro de absorção na região do infravermelho dos sistemas ZnO,  $Zn_{0,95}Ni_{0,05}O$  e  $Zn_{0,90}Ni_{0,10}O$ , calcinados à 700 °C.



Com o aumento da temperatura foi observado que as bandas em torno de 1378, 1508 cm<sup>-1</sup>, devido ao éster formado, desaparecem, indicativo que as espécies orgânicas são removidas. Apenas no sistema puro foi observada que a banda, referente ao grupo hidroxila, em torno de 983 cm<sup>-1</sup> e 1110 cm<sup>-1</sup> diminui de intensidade com o aumento da temperatura.

No que se refere aos perfis dos espectros de infravermelho dos sistemas dopados  $(Zn_{0.95}Ni_{0.05}O\ e\ Zn_{0.90}Ni_{0.10}O)$  calcinados à  $600^{\circ}C\ e\ 700^{\circ}C$ , observou-se que o tratamento térmico promoveu um comportamento semelhante desses sistemas com o ZnO puro, o que foi diferentemente observado a  $500^{\circ}C$ . Este comportamento vem a corroborar com os resultados apresentados no DRX, em que nas temperaturas de  $600^{\circ}C\ e\ 700^{\circ}C$  a inserção parcial de Ni<sup>2+</sup> no ZnO promoveu um pequeno deslocamento para valores inferiores de  $2\theta\ em\ relação\ ao\ ZnO\ puro.$ 

### 5.1.3 Espectroscopia de absorção na região do UV-Visível (UV- Vis)

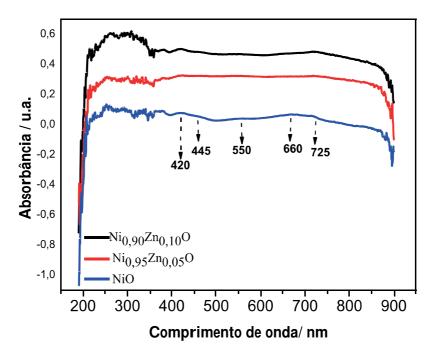
No presente trabalho, com intuito de avaliarmos o estado de oxidação, localização dos íons nos sítios da rede e as energias ópticas, foi realizada a análise de espectroscopia de absorção na região do Ultravioleta-Visível. Os espectros de UV-Visível dos sistemas NiO, Ni<sub>0,95</sub>Zn<sub>0,05</sub>O, Ni<sub>0,90</sub>Zn<sub>0,10</sub>O e ZnO, Zn<sub>0,95</sub>Ni<sub>0,05</sub>O, Zn<sub>0,90</sub>Ni<sub>0,10</sub>O, calcinados à 500, 600 e 700°C, são apresentados nos Gráficos 5.13 a 5.18. Os valores de band gap foram calculados utilizando o método de Wood e Tauc (WOOD; TAUC, 1972), o qual consiste na estrapolação da reta tangente na região que tende a linearidade no gráfico.

Em todos os sistemas foi observada uma banda alargada na região entre 200 e 350 nm, relacionada à transição de transferência de carga ligante-metal, essa transição ocorre fora da região do visível. E entre 350 e 900 nm foram observadas bandas referentes às transições eletrônicas do tipo d-d.

Os espectros de absorção no UV-Visível para o sistema NiO, Ni<sub>0,95</sub>Zn<sub>0,05</sub>O e Ni<sub>0,90</sub>Zn<sub>0,1</sub>O calcinados à 500°C são apresentados no Gráfico 5.13. Ao avaliar o elemento níquel, o mesmo pode assumir estados de oxidação variando de (-I) a (+IV), porém dentre essa variação os estados mais estáveis e conhecidos são (+II) e (+III) (LEE, 2000). Ao avaliarmos o íon Ni<sup>2+</sup> o mesmo apresenta uma configuração eletrônica d<sup>8</sup>, com tendência de ocorrer transições *d-d*, bem como também transições de transferências de cargas. Foi observada no sistema puro (NiO) bandas em aproximadamente 420, 445 e 725 nm, referentes ao Ni<sup>2+</sup> em coordenação octaédrica. Porém a banda em 445 nm é uma superposição de bandas, relacionadas ao Ni<sup>2+</sup> em coordenação tetraédrica e Ni<sup>3+</sup> em coordenação tetraédrica e octaédrica. Foi observada também bandas próximas a 550 e 660 nm referente ao Ni<sup>2+</sup> em coordenação tetraédrica.

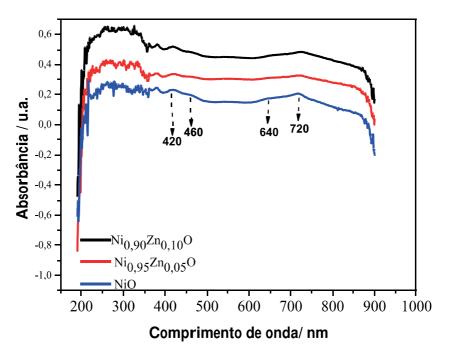
Acredita-se que a existência do níquel em vários estados de oxidação e em coordenações diferentes seja responsável por uma desorganização do material a curto alcance. Esse resultado está de acordo com estudos reportados por Vasileva et al. (2012), como também corroboram com os resultados de espectroscopia na região do infravermelho, em que se observa uma certa desorganização do material, quando calcinado à 500 °C. Com a inserção de 5 e 10% de Zn²+ foi observada que as bandas referentes ao Ni²+ em coordenação tetraédrica, em torno de 445, 550 e 660 nm, tornam-se menos definida, enquanto que as bandas em 420 e 725 nm referentes ao Ni²+ em coordenação octaédrica torna-se mais evidenciadas, ou seja, com predominância de Ni²+ em coordenação octaédrica, isso é um indicativo que a inserção do Zn²+ ajudou a diminuir a desorganização do material.

**Gráfico 5. 13** Espectros de absorção na região do UV-Vis dos sistemas NiO,  $Ni_{0,95}Zn_{0,05}O$  e  $Ni_{0.90}Zn_{0.10}O$ , calcinados à 500°C.

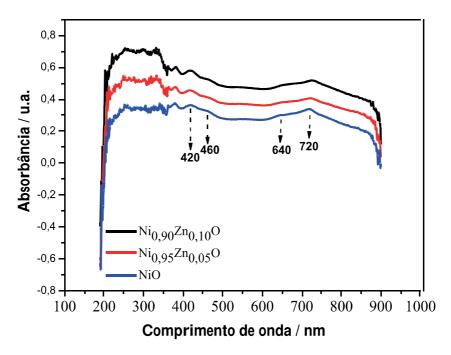


Os sistemas NiO puro e dopados com 5 e 10% de Zn<sup>2+</sup>, calcinados à 600 e 700°C são apresentados nos Gráficos 5.14 e 5.15, respectivamente. Com o aumento da temperatura do tratamento térmico e com o aumento da dopagem foi observado que as bandas em aproximadamente 420, 460 e 720 nm, referentes ao Ni<sup>2+</sup> em coordenação octaédrica e tetraédrica e ao Ni<sup>3+</sup> em coordenação tetraédrica e octaédrica, tornam-se mais definidas, assim como a banda em 640 nm. Porém as bandas em 420 e 720 nm, referentes ao Ni<sup>2+</sup> em coordenação octaédrica são mais evidentes, indicando que o Ni<sup>2+</sup> é predominante nesse ambiente, e que o aumento da temperatura favorece a diminuição da desordem a curo alcance. Quanto à banda em torno de 550 nm observada na temperatura de 500°C, não foram observadas com o aumento do tratamento térmico.

**Gráfico 5. 14** Espectros de absorção na região do UV-Vis dos sistemas NiO,  $Ni_{0,95}Zn_{0,05}O$  e  $Ni_{0,90}Zn_{0,10}O$ , calcinados à  $600^{\circ}C$ .



**Gráfico 5. 15** Espectros de absorção na região do UV-Vis dos sistemas NiO,  $Ni_{0.95}Zn_{0.05}O$  e  $Ni_{0.90}Zn_{0.10}O$ , calcinados à 700°C.



Fonte: Elaboração própria.

A tabela 5.2 mostra as bandas de absorção relatadas por Vasileva et al. (2012) em seus estudos juntamente com as bandas observadas no presente trabalho em função da temperatura e da dopagem.

**Tabela 5. 2** Bandas de absorção do  $\mathrm{Ni}^{2^+}$  e  $\mathrm{Ni}^{3^+}$  em ambientes tetraédricos e octaédricos. \* 500, 600, 700 °C

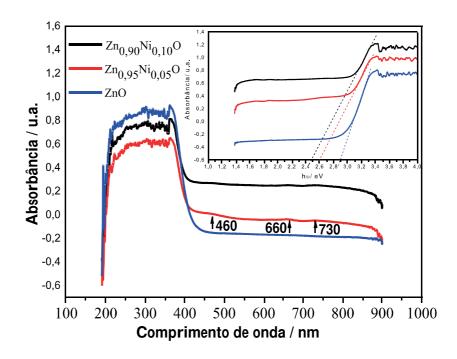
	PRESENTE TRABALHO							VASILEVA		
	NiO		Ni <sub>0</sub>	Ni <sub>0,95</sub> Zn <sub>0,05</sub> O		Ni <sub>0,90</sub> Zn <sub>0,10</sub> O Organização		Zn <sub>0,10</sub> O Organização		et al. 2012
500	600	700	500	600	700	500	600	700	estrutural	ct un zorz
420	420	420	420	420	420	420	420	420	Ni <sup>2+</sup> - Octaédrico	416 nm
									Ni <sup>2+</sup> - Octaédrico	
445	460	460	445	460	460	445	460	460	Ni <sup>3+</sup> -Tetraédrico	450 nm
									Ni <sup>3+</sup> - Octaédrico	
550	-	-	550	-	-	550	-	-	Ni <sup>2+</sup> - Tetraédrico	549 nm
660	640	640	660	640	640	660	640	640	Ni <sup>2+</sup> - Tetraédrico	680 nm
725	720	720	725	720	720	725	720	720	Ni <sup>2+</sup> - Octaédrico	740 nm

Fonte: Elaboração própria.

Com relação aos valores de band gap dos sistemas NiO, Ni<sub>0,95</sub>Zn<sub>0,05</sub>O e Ni<sub>0,90</sub>Zn<sub>0,1</sub>O, calcinados à 500, 600 e 700°C, não foi possível estimar os valores de energia do band gap, pois os sistemas apresentaram uma alta absorbância, acredita-se que esse comportamento estar relacionado as transições eletrônicas observadas para os respectivos sistemas.

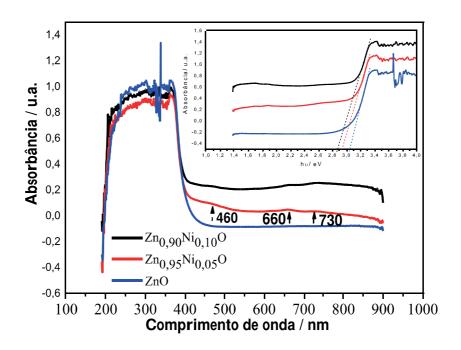
Os espectros de absorção na região do UV-Visível dos sistemas ZnO, Zn<sub>0,95</sub>Ni<sub>0,05</sub>O e Zn<sub>0,90</sub>Ni<sub>0,10</sub>O, calcinados à 500, 600 e 700°C são apresentados nos Gráficos 5.16 a 5.18. O íon Zn<sup>2+</sup> apresenta orbital *d* totalmente preenchido, gerando uma alta estabilidade do orbital, implicando na inexistência de possíveis transições eletrônicas de seus compostos. No Gráfico 5.16, nos sistemas calcinados à 500 °C foi possível observar uma banda na região de 200 a 350 nm. De acordo com Pudukudy et al. (2014) bandas próximas a essa região é atribuída a absorções do ZnO na estrutura hexagonal- wurtzita. Ao analisar a inserção de 5% e 10% de Ni<sup>2+</sup> na rede do ZnO foi observada bandas sutis em torno de 460, 660 e 730 nm e de acordo com Vasileva et al. (2012) essas bandas estão associadas a Ni<sup>2+</sup> e Ni<sup>3+</sup> em coordenação tetraédrica, bem como em coordenação octaédrica.

**Gráfico 5. 16** Espectros de absorção na região do UV-Vis dos sistemas ZnO,  $Zn_{0,95}Ni_{0,05}O$ ,  $Zn_{0,90}Ni_{0,10}O$ , calcinados à  $500^{\circ}C$ .

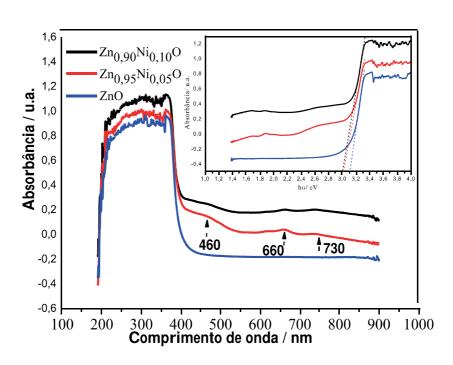


Os espectros de UV-Vis dos sistemas ZnO, Zn<sub>0,95</sub>Ni<sub>0,05</sub>O, Zn<sub>0,90</sub>Ni<sub>0,10</sub>O, calcinados à 600°C e 700°C são apresentadas nos Gráficos 5.17 e 5.18, respectivamente. Os sistemas calcinados à 600 e 700 °C apresentaram comportamento semelhante aos sistemas calcinados à 500°C. Foi também observada uma banda na região de 200-350 nm. Observou-se que as bandas em 460, 660 e 730 nm são mais evidentes no sistema dopado com 5% de Ni<sup>2+</sup> e com o aumento da temperatura tornam-se mais definidas, acredita-se que 5% do dopante é melhor incorporado na rede do ZnO, enquanto que 10% do dopante pode ter dificultado sua entrada na rede. Esse comportamento pode ser um indicativo da presença do níquel como fase secundária, o que vem corroborar com os resultados exibidos no DRX. Logo de acordo com Vasileva et al. (2012) essas bandas são referentes as transições eletrônicas do Ni<sup>2+</sup> e Ni<sup>3+</sup> em coordenação tetraédrica ou octaédrica.

**Gráfico 5. 17** Espectros de absorção na região do UV-Vis dos sistemas ZnO,  $Zn_{0,95}Ni_{0,05}O$ ,  $Zn_{0,90}Ni_{0,10}O$ , calcinados à  $600^{\circ}C$ .



**Gráfico 5. 18** Espectros de absorção na região do UV-Vis dos sistemas ZnO,  $Zn_{0,95}Ni_{0,05}O$ ,  $Zn_{0,90}Ni_{0,10}O$ , calcinados à  $700^{\circ}C$ .



Fonte: Elaboração própria.

Com relação aos valores de band gap dos sistemas ZnO, Zn<sub>0,95</sub>Ni<sub>0,05</sub>O, Zn<sub>0,90</sub>Ni<sub>0,10</sub>O, calcinados à 500, 600 e 700°C, os mesmos foram estimados conforme Wood e Tauc (1972) e os respectivos valores são apresentados na tabela 5.3. Ao avaliarmos o comportamento do ZnO puro, observou-se que o aumento do tratamento térmico promoveu o aumento dos valores de band gap, acredita-se que esse comportamento seja um indicativo da diminuição da desorganização estrutural a curto alcance. Os valores obtidos estão próximos com o encontrado pela literatura para o ZnO de 3.3 eV (KLINGSHIRN, 2007) (CHAKARBORTY e KUMBHAKAR, 2014) (MAYRINCK et al., 2014) (SALAHUDDIN; EL-KEMERY; IBRAHIM, 2015). Para os sistemas dopados com 5% e 10% de Ni<sup>2+</sup>, observamos que os valores da energia do band gap diminuem quando comparado ao ZnO puro, acredita-se que esse comportamento seja proveniente da criação de níveis intermediários na estrutura de bandas, proporcionando possíveis defeitos na estrutura do ZnO.

**Tabela 5. 3** Valores de energia do band gap dos óxidos ZnO, Zn<sub>0,95</sub>Ni<sub>0,05</sub>O, Zn<sub>0,90</sub>Ni<sub>0,10</sub>O, calcinados à 500, 600 e 700°C.

Óxidos	Energia de Gap exp./ eV						
Oxidos	500°C	600°C	700°C				
ZnO	2,85	3,03	3,11				
Zn <sub>0,95</sub> Ni <sub>0,05</sub> O	2,60	2,93	3,03				
Zn <sub>0,90</sub> Ni <sub>0,10</sub> O	2,48	2,85	3,00				

Fonte: Elaboração própria.

Resultados semelhantes foram observados por Pereira et al. (2017), que sintetizou óxido de zinco puro e dopado com 5% de Al<sup>3+</sup> pelo método dos precursores poliméricos. Os autores observaram um decaimento do valor do gap óptico de 3,20 eV para 2,95 eV quando o ZnO foi dopado com Al<sup>3+</sup>. Ainda, de acordo com Fabbiyola et al. (2017), ao sintetizar ZnO dopado com 5% de Ni<sup>2+</sup> observaram uma diminuição da energia óptica de 3,27 eV do ZnO puro para 3,18 eV quando dopado. De acordo com os autores este comportamento pode ser um indicativo que a inserção do dopante promove substituições de Ni<sup>2+</sup> na rede do ZnO.

### 5.1.4 Avaliação da presença de sítios ácidos/básicos nos óxidos

É de grande importância o estudo da presença de sítios ácidos ou básicos nos óxidos, assim como avaliar a influência da concentração do dopante nesses sítios. O caráter ácido/básico foi determinado apenas para os óxidos que se apresentaram monofásico e calcinados a 600 °C. A avaliação do caráter ácido/básico foi determinada pela metodologia descrita por Corro et al. (2017) e Pereira, (2016), em que as espécies OH ou H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> são possivelmente adsorvida/liberadas na/da superfície dos materiais.

O comportamento ácido/básico dos sistemas ZnO, NiO, Ni<sub>0,95</sub>Zn<sub>0,05</sub>O e Ni<sub>0,90</sub>Zn<sub>0,10</sub>O são apresentados no Gráfico 5.19, foi observado que a solução com o sistema ZnO, inicialmente, tem um pH aproximadamente 2, mas que rapidamente esse valor de pH aumenta para 7, mostrando que o ZnO tem um caráter básico, pois a mudança nos valores de pH indica que espécies H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>/OH<sup>-</sup> foram adsorvidas/liberadas da superfície do óxido. É bem conhecido que o óxido de zinco é um óxido de caráter anfótero (PEREIRA, 2016). Para o sistema NiO, foi possível observar que, praticamente, não ocorreu variação no pH do meio, o mesmo apresentou um caráter ácido. Esse resultado corrobora com os dados da literatura, que de acordo com Teo, Rashid e Taufiq-yap, (2014), o NiO não possui sítios ativos básicos.

No sistema dopado, Ni<sub>0,95</sub>Zn<sub>0,05</sub>O, foi observado que a inserção de 5% do dopante (Zn<sup>2+</sup>), não promoveu um aumento significante no pH, indicando que não houve adsorção/liberação das espécies H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>/OH<sup>-</sup>, ou seja, o caráter ácido do material NiO não foi alterado pela inserção do dopante. Enquanto que, com o sistema Ni<sub>0,90</sub>Zn<sub>0,10</sub>O, a dopagem com 10% de Zn<sup>2+</sup>, foi observado que houve um aumento no valor do pH do meio, ou seja, apenas 10% de Zn<sup>2+</sup> potencializou tanto a capacidade quanto a velocidade de adsorção/liberação das espécies OH<sup>-</sup>/H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> na/da superfície do NiO, promovendo uma mudança do caráter ácido do NiO para um caráter mais básico, caráter semelhante ao ZnO. Logo, a concentração do dopante é importante, uma vez que, com 10% de íons Zn<sup>2+</sup> o meio reacional é modificado, o que mostra que o sistema Ni<sub>0,90</sub>Zn<sub>0,10</sub>O tem um caráter básico. Como o ZnO apresentou em nosso estudo um caráter básico, o mesmo tendeu a deslocar o caráter do NiO para o meio básico.

8,0 7,5 7,0 6,5 6,0 5,5 5,0 **등** 4,5 Ni<sub>0.95</sub>Zn<sub>0.05</sub>O 4,0  $Ni_{0.90}Zn_{0.10}O$ 3,5 3,0 2,5 2,0 1,5 40 60 80 100 120 140 160 180 200 220 240 260 0 20 t(min)

**Gráfico 5. 19** Estudo avaliativo do caráter ácido/básico dos óxidos sintetizados em meio ácido.

Fonte: Elaboração própria.

Neste contexto, a utilização de um catalisador heterogêneo baseado em óxido de níquel dopado com Zn<sup>2+</sup> pode ser uma alternativa viável para a síntese de biodiesel, uma vez que a dopagem pode deslocar o caráter do óxido para um maior caráter ácido ou básico e, desse modo, apresentar vantagens para a reação de transesterificação quando comparado ao catalisador homogêneo bem como ao óxido puro.

## **5.2 Testes Catalíticos**

Objetivando avaliar a conversão dos triacilglicerídeos foi realizada a reação de transesterificação. Foram testados os catalisadores ZnO, NiO, Ni<sub>0,90</sub>Zn<sub>0,1</sub>O, Ni<sub>0,95</sub>Zn<sub>0,05</sub>O calcinados à 600 °C, pois foram os que apresentaram-se monofásicos e com boa cristalinidade, de acordo com os resultados apresentados na difração de raios–X. Já os catalisadores Zn<sub>0,95</sub>Ni<sub>0,05</sub>O e Zn<sub>0,90</sub>Ni<sub>0,10</sub>O não foram utilizados, pois os mesmos apresentaram fase secundária. Logo a presença desta fase promoveria um resultado duvidoso, pois a eficiência do catalisador na obtenção do produto tanto poderia ser oriunda da existência da segunda fase ou pela predominância da fase majoritária.

De acordo com os resultados de caráter ácido/básico, o NiO apresentou um caráter ácido, enquanto o ZnO apresentou um caráter básico. Logo, como o intuito foi avaliar a

influência da basicidade do ZnO no caráter ácido do NiO, optou-se por avaliar a reação de transesterificação em mecanismo básico, pois as reações do ZnO são mais efetivas por esse mecanismo. Como também de acordo com relatos da literatura, a reação de transesterificação de óleos com baixo índice de acidez (0,25 mg KOH/g) é mais favorecida utilizando-se o mecanismo básico (RAMOS et al., 2017b). Esse mecanismo consiste na adsorção do álcool na superfície do catalisador, misturando-se o etanol com o catalisador, deixando-os reagirem, e posteriormente, à adição de óleo de soja.

## 5.2.1 Viscosidade Cinemática

Com o objetivo de avaliar o comportamento reacional, foi realizada a determinação da viscosidade do produto obtido após a reação de transesterificação, uma vez que a transesterificação promove a redução da viscosidade. Os resultados obtidos são mostrados na Tabela 5.4.

**Tabela 5. 4** Viscosidade cinemática e índices de redução dos biodieseis obtidos a partir do óleo de soja.

Catalisador	Razão molar (Óleo: álcool)	Viscosidade cinemática a 40 ºC (mm²/s)	Redução da viscosidade (%)
Óleo	-	32,71	Padrão (0%)
ZnO	1:6	15,32	53,20
	1:12	11,95	63,47
NiO	1:6	31,10	4,94
	1:12	28,98	11,40
Ni <sub>0,95</sub> Zn <sub>0,05</sub> O	1:6	20,14	38,44
	1:12	18,75	42,68
Ni <sub>0,90</sub> Zn <sub>0,10</sub> O	1:6	18,75	42,68
	1:12	11,95	63,47

Fonte: Elaboração própria.

O óleo de soja utilizado no presente estudo apresentou uma viscosidade de 32,71mm²/s. Ao avaliar os catalisadores sintetizados pelo método dos precursores poliméricos, quanto a eficiência na redução da viscosidade, o catalisador ZnO foi o que apresentou a maior redução da viscosidade, ao utilizar uma proporção óleo: álcool de 1:6 a

redução foi 53,20%, e quando se aumentou a proporção para 1:12 a redução foi 63,47%. De acordo com a literatura este óxido apresenta um alto potencial para este tipo de reação e conforme Pereira et al. (2017) ao aplicar o ZnO sintetizado pelo método de Pechini modificado, na reação de transesterificação etanólica do óleo de algodão, em mecanismo básico nas condições experimentais: razão molar 12:1, 3% de catalisador, 200°C por 4 hora, obtiveram um resultado de 78,6% de redução de viscosidade.

Ao analisar o produto da reação com o catalisador NiO, foi perceptível que a razão molar 1:6 não promoveu significativamente a redução na viscosidade, com apenas 4,94% de redução, no entanto ao utilizar a proporção 1:12 observou-se um pequeno aumento na redução de 11,40 %. Porém um resultado não tão satisfatório, ou seja, um óxido que não apresenta uma boa atividade catalítica para esta aplicação. Segundo Teo, Rashid e Taufiq-yap (2014), ao aplicar óxido de níquel sintetizado pelo método de co-precipitação como catalisador na reação de transesterificação do óleo de pinhão manso (*Jatropha curcas L.*), eles avaliaram que este óxido não possuía atividade catalítica, este veio a corroborar como os nossos resultados obtidos.

Já ao avaliar o catalisador de NiO dopado com 5 e 10 % de Zn<sup>2+</sup> foi observado que a pequena dopagem potencializou o óxido de níquel como catalisador, provocando uma maior redução da viscosidade do óleo após a reação. Com 5 e 10% foi reduzido 38,44 e 42,68%, respectivamente, na proporção óleo: álcool 1:6, e com o aumento da proporção (1:12) foi observado um aumento da redução de 42,68 e 63,47%, respectivamente. Ao fim da reação com a proporção 1:6 não foi observado a presença de álcool remanescente como subproduto, como também foi observado que a pressão do reator tendeu a diminuir, logo baseado nessas observações, foi realizada a reação com a proporção 1:12. Nessa proporção, observou-se a presença do álcool remanescente e a pressão estável. Sendo assim a proporção óleo: álcool é um parâmetro importante, pois garante o deslocamento do equilíbrio da reação, proporcionando um maior rendimento dos produtos.

Ainda pode-se observar que de fato, a porcentagem do dopante foi mais significante para a redução da viscosidade e foi observada que os catalisadores dopados com 5 e 10% de Zn<sup>2+</sup> apresentaram uma melhora na redução de quase e/ou mais de 10 vezes em relação ao catalisador NiO puro, apresentando uma melhora na redução semelhante ao ZnO, ou seja, o dopante foi capaz de promover propriedades adequadas para que os sistemas atuassem como catalisador, e resultando assim em uma maior atividade catalítica.

## 6. CONCLUSÕES

Os sistemas ZnO, NiO, Ni<sub>0,95</sub>Zn<sub>0,05</sub>O e Ni<sub>0,90</sub>Zn<sub>0,10</sub>O foram obtidos com sucesso pelo método dos precursores poliméricos. Por meio da análise de difração de Raios-X foi comprovada a efetividade do método para estes sistemas uma vez que se mostraram monofásicos. Quanto ao estudo do tratamento térmico observamos que com o aumento da temperatura os sistemas apresentaram-se mais cristalinos.

Para os sistemas  $Zn_{0,95}Ni_{0,05}O$  e  $Zn_{0,90}Ni_{0,10}O$  indicaram formação majoritária da fase hexagonal wurtzita do óxido de zinco, porém uma segunda fase foi identificada correspondente a estrutura cúbica do óxido de níquel. Logo a presença da fase secundária impossibilitou os mesmos a serem aplicados como catalisadores na reação de transesterificação.

A análise de infravermelho para os sistemas simples e binários corroboraram com resultados apresentados na análise de DRX, uma vez que confirmaram as ligações de Zn-O e Ni-O, dos respectivos óxidos sintetizados. Como também a inserção do Zn<sup>2+</sup> na rede cristalina do NiO. Além do que, o aumento da temperatura proporcionou uma diminuição na desorganização do material.

Os resultados de UV-Visível permitiu identificar no sistema NiO puro vários estados de oxidação (Ni<sup>2+</sup> e Ni<sup>3+</sup>) e em ambientes diferentes (octaédricos e tetraédricos), gerando uma maior desordem devido a competição dos cátions nos sítios da estrutura cristalina. Por outro lado, o Zn<sup>2+</sup> na rede do NiO tende a favorecer apenas um estado de oxidação e em uma coordenação, gerando uma menor desordem a curto alcance.

Baseado em dados da literatura e em nossos resultados, o caráter básico do catalisador favoreceu um bom desempenho catalítico na reação de transesterificação.

Os catalisadores ZnO puro e NiO dopado com 10% de Zn, na proporção 1:12, apresentaram os melhores resultados de redução da viscosidade cinemática, ambos com 63,47% de redução. Apenas 10% do ZnO potencializou a capacidade catalítica do óxido de níquel na reação de transesterificação do óleo de soja, apresentando-se como alternativas promissoras para a 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 Energy Reviews,** v. 70, p. 1040-1043, 2017.

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

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

AL-JABERI, S. H. H; UMER RASHID, AL-DOGHACHI, F.A.J.; ABDULKAREEM-ALSULTAN, G.; TAUFIQ-YAP, Y. H. Synthesis of MnO-NiO-SO<sup>-2</sup><sub>4</sub>/ZrO<sub>2</sub> solid acid catalyst for methyl ester production from palm fatty acid distillate. **Energy Conversion and Management**, v. 139, p.166-174, 2017.

AMANI, H.; AHMAD, Z.; HAMEED, B. H. Highly active alumina-supported Cs–Zr mixed oxide catalysts for low-temperature transesterification of waste cooking oil. **Applied Catalysis A: General**, v.487, p. 16-25, 2014.

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

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

BARRÓN CRUZ, A. E. MELO BANDA, J.A; HERNANDEZ MENDOZA; Ramos-Galvan, C. E.; MERAZ MELO, M. A.; DOMINGUEZ ESQUIVEL. Pt and Ni supported catalysts on SBA-15 and SBA-16 for the synthesis of biodiesel. **Catalysis Today**, v. 166, p.111-115, 2011.

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

- BASKAR, G., ABERNA EBENEZER SELVAKUMARI, I., 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.
- BEACH, E. R.; SHQAU, K.; BROWN, S. E.; ROZEVELD, S. J.; MORRIS, P.A. Solvothermal synthesis of crystalline nickel oxide nanoparticles. **Materials Chemistry and Physic**, v. 115, p. 371-372, 2009.
- BELTRÃO, N. E. M.; OLIVEIRA, M. I. P. Oleaginosas e seus óleos: Vantagens e desvantagens para a produção de biodiesel. Campina Grande, PB: Embrapa Algodão, p. 28, **Documento**, 201, 2008.
- BENVENUTTI, E. V.; MORO, C. C.; COSTA, T. M. H.; GALLAS, M. R. Materiais híbridos a base de sílicas obtidos pelo método sol-gel. **Química Nova**, v.32, n.7, p. 1926-1933, 2009.
- BIDADI, H.; HASANLI, SH. M.; HEKMATSHOAR, H.; BIBADI, S.; MOHAMMMADI AREF, S. Temperature dependence of electrophysical characteristics of zinc oxide based varistores. **Vacuum**, v. 84, p. 1232-1235, 2010.
- BORGES, M. L; DÍAZ, L. Recent developments on heterogeneous catalysts for biodiesel production by oil esterification and transesterification reactions: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 16, p. 2829-2849, 2012.
- BRAGA, A. N. S.; DUARTE-NETO, J. F.; MENEZES, R. R.; LIRA, H. L.; NEVES, G.A. Síntese de mulita pelo processo sol-gel: uma revisão da literatura. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 9, n.2, p.60-73, 2014.
- BRASIL. **Lei 13.263, 23 de março do 2016**. Dispõe sobre os percentuais de adição de biodiesel ao óleo diesel comercializado no território nacional. Disponível em: <a href="http://www.planalto.gov.br/ccivil\_03/\_ato2015-2018/2016/lei/L13263.htm">http://www.planalto.gov.br/ccivil\_03/\_ato2015-2018/2016/lei/L13263.htm</a>. Acesso em: 24 maio de 2017.
- CABRAL, A. J. F. Manganita de Níquel (NiMn<sub>2</sub>O4) e o Compósito NiO/NiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>: Síntese, Caracterização Estrutural e Propriedades Magnéticas. **Tese de Doutorado** Programa de Pós-Graduação em Física. Universidade Federal do Pará, Belém-Pará, 2015.
- CHAKARBORTY, S.; KUMBHAKAR, P. Effect of polyethylene glycol on the particle size and photoluminescence emissions characteristics of chemically synthesized ZnO nanoparticles. **Optics Communication**, v. 318, p. 61-66, 2014.

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

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

CORDEIRO, C. L.; SILVA, F. R.; WYPYCH, F.; RAMOS, L. P. Catalisadores heterogêneos para a produção de monoésteres graxos (biodiesel). **Química Nova**, v. 34, n. 3, p. 477-486, 2011.

CORRO, G.; SÁNCHEZ, N.; PAL. U.; CEBADA, S.; FIERRO, J. L.G. Solar-irradiation driven biodiesel production using Cr/SiO2 photocatalyst exploiting cooperative interaction between Cr<sup>6+</sup> and Cr<sup>3+</sup> moieties. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 203, p.45–52, 2017.

DELATORRE, A. B.; RODRIGUES, P. M.; AGUIAR, C. J.; ANDRADE, V. V. V.; ARÊDES, A.; PEREZ, V. H. Produção de biodiesel: Considerações sobre as diferentes matérias-primas e rotas tecnológicas de processos. **Perspectivas Online, v. 1, n. 1, 2011.** 

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

EL-KEMARY, M.; NAGY, N.; EL-MEHASSEB, I. Nickel oxide nanoparticles: Synthesis and spectral studies of interactions with glucose. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v. 16, p.1749, 2013.

FABBIYOLA, S; SAILAJA, V.; JOHN KENNEDY, L.; BOUOUDINA, M.; JUDITH VIJAYA, J. Optical and magnetic properties of Ni-doped ZnO nanoparticles. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 694 p. 522-531, 2017.

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

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

FEYZ, M.; KHAJAVI, G. Investigation of biodiesel production using modified strontium nanocatalysts supported on the ZSM-5 zeolite. **Industrial Crops and Products**, v. 58, p. 298-304, 2014.

FÍEVET, F.; GERMI, P.; DE BERGEVIN, F.; FIGLARZ, M. Lattice parameter, microstrains and n-stoichiometry in NiO. Comparison between mosaic microcrystals and quasi-perfect single microcrystals. **Journal of Applied Crystallography**, v. 12, p. 387-394, 1979.

GOEL, P.; YADAV, K. L. A comparative analysis of PBZT synthesized by co-precipitation and sol-gel method. **Indian Journal of Engineering e Materials Sciences**, v. 12, p. 522-556, 2005.

GOUTHAM, S.; KAUR, S.; SADASIVUNI, K. K.; BAL, K. J.; JAYARAMBABU, N.; KAMUR, D. S.; RAO, K.V. Nanostructured ZnO gas sensors obtained by green method and combustion technique. **Materials Science in Semiconductor Processing**. V. 57, p. 110-115, 2017.

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

GOSWAMI, N. and SAHAI, A. Structural transformation in nickel doped zinc oxide nanostructures. **Materials Research Bulletin**, 48, p. 346-351, 2013.

GHESTI, G.F.; MACEDO, J. L.; DIAS, J.A.; DIAS, S. C. L. Produção de biodiesel via transesterificação etílica com zeolitas básicas. **Química Nova**, v. 35, n. 1, p.119-123, 2012.

GHOTBI, M. Y. Nickel doped zinc oxide nanoparticles produced by hydrothermal decomposition of nickel-doped zinc hydroxide nitrate. **Particuology**, 10, p. 492-496, 2012.

HARIHARAN, C. Photocatalytic degradation of organic contaminants in water by ZnO nanoparticles: Revisited. **Applied Catalysis A: General**, v. 304, p.55-61, 2006.

HASANY, S. F.; AHMED, I.; RAJAN, J.; REHMAN, A. Systematic review of the preparation techniques of iron oxide magnetic nanoparticles. **Nanoscience and Nanotechnology**, v. 2(6). p. 148-158, 2012.

HASNIDAWANI, J. N.; AZLINA, H. N.; NORITA, H.; BONNIA, N. N.; RATIM, S.; Ali, E. S. Synthesis of ZnO Nanostructures Using Sol-Gel Method. **Procedia Chemistry**, v.19, p.211-216, 2016.

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

IZYUMSKAYA, N.; AVRUTIN, V.; ÖZGÜR, U; ALIVOV, Y. I. AND MORKOÇ, H. Preparation and properties of ZnO and devices. **Physica Status Solidi**, v.244, n. 5, p. 1439-1450, 2007.

KANJWAL, M. A.; CHRONAKIS, I.S.; BARAKAT, N. A. M. Electrospun NiO, ZnO and composite NiO-ZnO nanofibers/ Photocatalytic degradation of dairy effluent. **Ceramics International**, v. 41, p. 12229-12236, 2015.

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

KIM, Y-T.; PARK, J.; KIM, S. PARK, D. W.; CHOI, J. Fabrication of hierarchical ZnO nanostructures for dye- sensitized solar cells. **Electrochimica Acta**, v. 78, p.417-421, 2012.

KLINGSHIRN, C. ZnO: Material, Physics and Applications. **Chephsychem**, v. 8, p. 782-803, 2007.

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

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

KOUO, C-L.; WANG, C-L.; KO, H-H.; HWANG, W-S.; CHANG, K-M, LI, W-L, HUANG, H-H, CHANG, Y-E.; WANG, M-C. Synthesis of zinc oxide nanocrystalline powders for cosmetic applications. **Ceramics International**, v.36, p.693-698, 2010.

KULKARNI, M. G.; DALAI, A. K. Waste cooking oil - An economical source for biodiesel: A Review. **Ind. Eng. Chem. Res.**, 45, 2901-2913, 2006.

KUMAR, H. RANI. R. Structural and Optical Characterization of ZnO Nanoparticles Synthesized by Microemulsion Route. **International Letters of Chemistry, Physics and Astronomy**, v.14, p. 26-36, 2013.

- KUMAR, Y.; SAHAI, A.; OLIVE-MÉNDEZ, S. F.; GOSWAMI, N.; AGARWAL, N. Morphological transformations in cobalt doped zinc oxide nanostructures: Effect of doping concentration. **Ceramics International**, v.42; p.5190, 2016.
- LEE, J. D., Química Inorgânica não tão concisa, Ed. 5<sup>a</sup>, São Paulo, Editora Edgard Bucher LTDA, 2000.
- LEE, H. V.; TAUFIQ-YANP, Y.H.; HUSSEIN, M.Z.; YUNUS,R. Transesterification of *Jatropha* oil with methanol over Mg/Zn mixed metal oxide catalysts. **Energy**, v. 49, p. 12-18, 2013.
- LEITNER, J., BARTUN'EK, V., SEDMIDUBSK', D.; ANKOVSK'Y, O. Review: Thermodynamic properties of nanostructured ZnO. **Applied Materials Today**, v. 10, p. 1-11, 2018.
- LI, G-J.; HUANG, X-X.; SHI, Y.; GOU, J-K. Preparation and characteristics of nanocrystalline NiO organic solvent method. **Materials Latters**, v.51, p. 325, 2001.
- LI, Y.; LI, G.; YIN, Q. Preparation of ZnO varistors by solution nano-coating technique. **Materials Science and Engineering**, v. B 130, p. 264-268, 2006.
- LI, L.; ZHAI, T.; BANDO, Y.; GOLBERG, D. Recent progress of one-dimensional ZnO nanostructured solar cells. **Nano Energy**, v.1, p. 91-106, 2012.
- LI, X. B.;MA, S. Y.; LI, F.M.; CHEN, Y.; ZHANG, Q. Q.; YANG, X.H.; WANG, C.Y; ZHU, J. Porous spheres-like ZnO nanostructure as sensitive gas sensors for acetone detection. **Materials Letters**, v. 100, p.119-123, 2013.
- LIN, L.; CUNSHAN, Z.; VITTAYAPADUNG, S.; XIANGQIAN, S.; MINGDONG, D. Opportunities and challenges for biodiesel fuel. **Applied Energy**, v. 88, p. 1024, 2011.
- LIU, Y. LI, G. MI. R.; DENG, C.; GAO, P. An environment-benign method for the synthesis of p-NiO/n-ZnO heterostructure with excellent performance for gas sensing and photocatalysis. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v.191, p.537, 2014a.
- LIU, Y.; LIU, H.; CHEN, Z.; KADASALA, N.; MAO, C.; WANG, Y.; ZHANG, Y.; LIU, H.; LIU, Y.; YANG, J.; YAN, Y. Effects of Ni concentration on structural, magnetic and optical properties of Ni-doped ZnO nanoparticles. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 604, p. 281–285, 2014b.

- LIU, F.; SANG, Y.; MA, H.; LI, Z.; GAO, Z. Nickel oxide as an effective catalyst for catalytic combustion of methane. **Journal of Natural Gas Science and Engineering**, v.41, p. 1-6, 2017.
- LOPES, O. F.; DE MENDONÇA, V. R.; SILVA, F. B. F.; PARIS, E. C.; RIBEIRO, C. ÓXIDOS DE NÍOBIO: Uma revisão sobre a síntese de  $Nb_2O_5$  e sua aplicação em fotocatálise heterogênea. **Química Nova**, v. XY, p.4, 2014.
- LUI, H.; COSTA, P. de; TAIEF, H. B.H.; BENZINA, M.; GALVEZ, M. H. Ceria and zirconia modified natural clay based nickel catalysts for dry reforming of methane. **International Journal of Hydrogen Energy**, v.42, p.23509, 2017.
- MARDHIAH, H. H.; ONG, H. C.; MASJUKI, H. H., LIM, S, LEE, H. V. A review on latest developments and future prospects of heterogeneous catalyst in biodiesel production from non-edible oils. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 67, p. 1225-1236, 2017.
- MADHUVILAKKU, R.; PIRAMAM, S. Biodiesel synthesis by TiO2–ZnO mixed oxide nanocatalyst catalyzed palm oil transesterification process. **Bioresource Technology**, v.150, p. 55-59, 2013.
- MAHMUDUL, H. M.; HAGOS, F. Y.; MAMAT, R.; ABDUL ADAM, A.; ISHAK, W. F. W.; ALENEZI, R. Production, characterization and performance of biodiesel as an alternative fuel in diesel engines: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 72, p. 497-509, 2017.
- MAYRINCK, C.; RAPHAEL, E.; FERRARI, J. L.; SCHIAVON, M. A. Síntese, propriedades e aplicações de óxido de zinco nanoestruturado. **Revista Virtual de Química**, v. 6, n. 5, p. 1185-1204, 2014.
- MELO, D. S. *et al.* Thermal and structural investigation of SnO<sub>2</sub>/Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> obtained by the polymeric precursor method. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 87, p.697-701, 2007.
- MENDONÇA, D. R. Emprego da argila montmorilonita como catalisador para a síntese de biodiesel de sebo bovino. **Tese de Doutorado** Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2013.
- MENEGHETTI, S. P.; MENEGHETTI, M. R.; BRITO, YARIADNER, C. A reação de transesterificação, algumas aplicações e obtenção de biodiesel. **Revista Virtual de Química**, v. 5, n. 1, p. 67-71, 2013.

MORAIS, A.; TORQUATO, R.A.; COSTA, A. C. F. M. Estudo da característica estrutural e morfológica do semicondutor magnético diluído dopado com 0,15 e 0,25 mols de Ni<sup>2+</sup> sintetizado por reação de combustão. **Revista Eletrônica de Materiais e Processo**, v. 10, n. 2, p.73-76, 2015.

MOTA, C. J. A.; MONTEIRO, R. S. Química e sustentabilidade: Novas Fronteiras em Biocombustíveis. **Química Nova**, v. 36, n. 10, p. 1483-1490, 2013.

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

NAKAMOTO, K., Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, **John Wiley and Sons**, New York, 1980.

NASREEN, S.; LIU, H.; SKALA, D.; WASEEM, A.; WAN, L. Preparation of biodiesel from soybean oil using La/Mn oxide catalyst. **Fuel Processing Technology**, v. 131, p.290-296, 2015.

NERIS, A. M.; ARAUJO, D.; CAVALCANTE, Y.; FARIAS, A. F. F.; MOURA, K. F.; CUTRIN, A.A.; NASCIMENTO, J. D. S. S.; LONGO, E.; SOUZA, A.G.; SANTOS, I. M. G. Avaliação de argilas pura e impregnada com SnO<sub>2</sub> como catalisador para a produção de biodiesel. **Cerâmica**, v. 61, p. 323-327, 2015.

OLIVEIRA, D. M.; ONGARATTO, D. P.; FONTOURA, L. A. M.; NACIUK, F. F.; SANTOS, V. O. B.; KUNIZ, J. D.; MARQUES, M. V.; SOUZA, A. O.; PERREIRA, C. M. P.; SAMIOS, M. Obtenção de biodiesel por transesterificação em dois estágios e sua caracterização por cromatografia gasosa: óleos e gorduras em laboratório de química Orgânica. **Química Nova**, v. 36, n.5, p 734-737, 2013.

ÖZGUR, Ü.; ALIVOV, Y. I.; LIU, C.; TEKE, A.; RESHCHIKOV, M. A.; DOĞAN, S.; AVRUTIN, V.; CHO, S. -J. and MORKOÇ, H. Comprehensive Review of ZnO Materials and devices. **Journal of Applied Physics**, 98, p.1-103, 2005.

PAIVA, D. L.; LAMPMAN, G. M.; KRIZ, G. S.; VYVYAN, J. R. Introdução a Espectroscopia - Tradução da 4ª Edição norte-americana. Ed. Cengage Learning, São Paulo, 2012.

PARK, Y. R.; KIM, K. J.; Sol-gel preparation and optical characterization of NiO and Ni $_1$  <sub>x</sub>Zn<sub>x</sub>O thin films. **Journal of Crystal Growth**, v. 258, p. 380, 2003.

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

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

PEREIRA, F. de A. R. Síntese, caracterização e avaliação catalítica do aluminosilicato mesoestruturado Al-MCM-41 na Transesterificação de óleos vegetais. **Dissertação de Metrado**- Programa de Pós-Graduação em Química. Universidade Federal da Paraíba-UFPB. João Pessoa- PB, 2010.

PEREIRA, M. G.; CAMACHO, C. F.; FREITAS, M. A. V.; SILVA, N. F. The renewable energy market in Brazil: Current status and potential. **Renewable and Sustainable Energy Reviews,** n. 16, p. 3786-3802, 2012.

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

PEREIRA, M. F.; SILVA-NETA, A.R.; FARIAS, A. F.F.; SOUZA, A. G.; FONSECA, M.G.; PONTES, L.F.B.L.; SANTOS, I. M. G. Pure and Al-doped ZnO obtained by the Modified Pechini method applied in ethanolic transesterification of cottonseed oil. **Cerâmica**, v. 63, p. 82-89, 2017.

POURETEDAL, H. R.; TOFANGSAZI, T. KESSHEVARZ, M.H. Photocatalytic activity of mixture of ZrO<sub>2</sub>/ SnO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>/ CeO<sub>2</sub>, SnO<sub>2</sub>/ CeO<sub>2</sub> nanoparticles. **Journal of Alloys and Compounds**, v.513, p.359-360, 2012.

PUDUKUDY, M.; HETIEQA, A.; YAAKOB, Z. Synthesis, characterization and photocatalytic activity of annealing dependent quasi-spherical and capsule like ZnO nanostructures. **Applied Surface Science**, v. 319, p.223, 2014.

QUEIROZ, R. M.; COELHO, T. L.; QUEIROZ, I. M.; PIRES, L. H. O.; SANTOS, IM. G.; ZAMIAN, J. R.; DA ROCHA FILHO, G. N.; DA COSTA, C. E. F. Structural and thermal characterization of Ni<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>4</sub> synthesized by the polymeric precursor method. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, 2015.

QUIRINO, M. R.; OLIVEIRA, M. J. C.; KEYSON, D.; LUCENA, G. L.; OLIVEIRA, J. B. L.; GAMA, L. Synthesis of zinc oxide by microware hydrothermal method for application to transesterification of soybean oil (biodiesel). **Materials Chemistry and Physics**, v. 185, p. 24-30, 2017.

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

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

REFAAT, A.A. Different techniques for the production of biodiesel from waste vegetable oil. **International Journal of Environmental Science and Technology**, v.7, n.1, p. 188-292, 2010.

RINALDI, R.; GARCIA, C. MARCINIUK, L. L.; ROSSI, A. V.; SCHUCHARDT, U., Síntese de Biodiesel: Uma proposta contextualizada de experimento para laboratório de química geral. **Química Nova**, v. 30, n. 5; p. 1374-1380; 2007.

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

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

SANTOS, A. P. B.; PINTO, A. C. Biodiesel: Uma alternativa de combustível limpo. **Química Nova na Escola**, v. 31, n.1, 2009.

SATO, H.; MINAMI, T.; TAKATA, S.; YAMADA, T. Transparent conducting p-type thin films prepared by magnetron sputtering. **Thin Solid Films**, v. 236, p. 27, 1993.

SILVA, A. S. Avaliação de Catalisadores de NiO e MoO<sub>3</sub> suportados em MCM-41, na obtenção de biodiesel de óleo de algodão. **Tese de Doutorado**- Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos. Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande-PB, 2011.

SILVA, S. A. L. Perovskitas SrSnO3:Cu2+ impregnadas sobre suportes à base de SnO2-ZrO2 aplicadas na descoloração fotocatalítica de um azo corante. **Dissertação de Mestrado**-Programa de Pós-Graduação em Química. Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2016.

- SHANNON, R. D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. **Acta Crystalographica**, A32, p.753, 1976.
- SHARMA, R. K.; KUMAR, D.; GHOSE, R. Synthesis of nanocrystalline ZnO-NiO mixed metal oxide powder by homogeneous precipitation method. **Ceramics International**, v. 42, p.4090-4098, 2016.
- SHEENA, P. A.; PRIYANKA, K.P.; SABU, A. N.; SABU, B.; VARGHESE, T. Effect of calcination temperature on the structural and optical properties of nickel oxide nanoparticles. **Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics**, v. 5, n.3, p, 441-449, 2014.
- SHULER, A. R. P. Processo de transesterificação metílica alcalina de óleos vegetais e gorduras animais e caracterização quantitativa de biodieseis. **Tese de Doutorado**-Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Universidade Federal de Pernambuco-UFPE. Recife-PE, 2010.
- SOLLIS, J. L.; ALEJO, L.; KIROS, Y. Calcium and tin oxides for heterogeneous transesterification of Babasssu oil (*Attalea speciosa*). **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v.4, p.4870-4877, 2016.
- TAIN, F.; LIU, Y. Synthesis of p-type NiO/n-type ZnO heterostructure and its enhanced photocatalytic activity. **Scripta Materialia**, v. 69, p. 417-419, 2013.
- TANTIRUNGROTECHAI, J.; THEPWATEE, S.; YOOSUK, B. Biodiesel synthesis over Sr/MgO solid base catalyst. **Fuel** v. 106, p. 279–284, 2013.
- TEIXEIRA, K S. N. Nanomaterial híbrido funcional constituído pelo análogo de azul da prússia de cobalto e óxido de zinco: síntese, caracterização e propriedades supramoleculares. **Dissertação de Mestrado** Programa de Pós-Graduação em Química. Universidade Federal do Piauí, Teresina, 2016.
- TEO, S.H.; RASHID, U.; TAUFIQ-YAP, Y.H. Biodiesel production from crude Jatropha Curcas oil using calcium based mixed oxide catalysts. **Fuel**, v.136, p.244-252, 2014.
- TOUSSAINT, C.J. A high temperature X-ray diffraction study of the NiO-Li<sub>2</sub>O system. **Journal of Applied Crystallography**, v. 4, p. 293-295, 1971.
- TRAN, T. H. and NGUYEN, V. T. Copper Oxide Nanomaterials Prepared by Solution Methods, Some Properties, and Potential Applications: A Brief Review. **International Scholarly Research Notices**, 14, 2014.

ULLAH, F.; DONG, L.; BANO, A.; PENG, Q.; HUANG, J. Current advances in catalysis toward sustainable biodiesel production. **Journal of Energy Institute**, v. 89, p. 282-292, 2016.

VARSHNEY, D.; DWIVEDI, S. Synthesis, structural, Raman spectroscopic and paramagnetic properties of Sn doped NiO nanoparticles. **Superllattices and Microstructures**, v. 86; p. 433, 2015.

VASILEVA, N.V.; GERUS, P. A.; SOKOLOV, 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**, v.45, 2012.

VERMA, S.; JOY, P.A.; KHOLLAM, Y. B.; POTDAR, H. S.; DESHPANDE, S. B. Syntheses of nanosized MgFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> powders by microwave hydrothermal method. **Materials Letters**, v.58, p. 1092-1095, 2004.

VIEIRA, D. A.; RIBEIRO, M. A.; COSTA, A. C. F. M.; SIMÕES. A. N.; KIMINAMI, R. H. G. A.; GAMAL, L. Avaliação estrutural e morfológica de pós de Zn<sub>0,9</sub>Co<sub>0,1</sub>O sintetizado pelos métodos de reação de combustão e Pechini. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 3.3, p. 27, 2008.

WOOD, D. L.; TAUC, J. Weak Absorption Tails in Amorphous Semiconductors. **PHYSICA L REVIEW B**, v. 5, n. 8, p. 3144–3151, 1972.

WONG, Y.C; TAN, Y. P.; TAUFIQ-YAP, Y.H.; RAMLI, I.; TEE, H. S Biodiesel production via transesterification of palm oil by using CaO–CeO2 mixed oxide catalysts. **Fuel**, v. 162, p.288-293, 2015.

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

YAN, S.; SALLEY, S. O.; SIMON NG, K.Y. Simultaneous transesterification and esterification of unrefined or waste oils over ZnO-La2O3 catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 353, p. 203-2012, 2009.