



UNIVERSIDADE
ESTADUAL DE MARINGÁ
PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

*Relações estrutura/superfície no estudo de
suportes para catálise*

Nivaldo Eloi de Souza

Orientador: Prof. Dr. Ivair Aparecido dos Santos

Maringá – PR
Outubro de 2011

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)
(Biblioteca Central - UEM, Maringá – PR., Brasil)

S729r Souza, Nivaldo Eloi
Relações estrutura/superfície no estudo de
suportes para catálise / Nivaldo Eloi de Souza. --
Maringá, 2011.
132 f. : il. col., figs., tabs.

Orientador: Prof. Dr. Ivair Aparecido dos Santos.
Tese (doutorado) - Universidade Estadual de
Maringá, Programa de Pós-Graduação em Física, 2011.

1. Suporte para catalisador. 2. Catalisador. 3.
Alumina (Suporte para catalisar). 4. Mecanossíntese.
Estrutura cristalina - Propriedades catalíticas. I.
Santos, Ivair Aparecido dos, orient. II.
Universidade Estadual de Maringá. Programa de Pós-
Graduação em Física. III. Título.

CDD 21.ed. 530.412

GVS-001294



UNIVERSIDADE
ESTADUAL DE MARINGÁ
PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

*Relações estrutura/superfície no estudo de
suportes para catálise*

Tese apresentada à Universidade Estadual de Maringá, para a obtenção do grau de “Doutor em Física”.

Nivaldo Eloi de Souza

Orientador: Prof. Dr. Ivair Aparecido dos Santos

Maringá – PR
Outubro de 2011

Ao infinito Deus, ainda que nossas mentes finitas sejam demasiadamente pequenas para compreendê-lo.

Agradecimentos

Agradeço ao meu orientador, Prof. Dr. Ivair Aparecido dos Santos, pela oportunidade de realizar este trabalho, e pela orientação presente.

Agradeço ao professor Dr. Luiz Fernando Cótica pelas longas explicações e discussões sobre o refinamento estrutural de Rietveld e pela ajuda na preparação das reações envolvendo transesterificação.

Como disse o filósofo chinês Lao-Tsé “uma Jornada de 1000 milhas começa com um pequeno passo. Assim, quero agradecer a aqueles que foram meus professores no DFI, pelo conhecimento transmitido e paciência. Sem esses professores não teria condições de realizar esse trabalho.

Agradeço a todos os colegas do laboratório de materiais, pela ajuda, informações e auxílio quando precisei. Em especial aos colegas Gustavo Sanguino Dias e Valdirlei Fernando Freitas pela ajuda em operar o microscópio eletrônico de varredura. Também, a Ivânia T. Albrecht Schuquel pela presteza nas medidas de ressonância magnética nuclear, bem como ao departamento de química (DQI-UEM).

Em especial, agradeço a minha esposa, pelo companheirismo, dedicação e ajuda na composição da estrutura dessa tese.

À Universidade Estadual de Maringá e ao Departamento de Física, pela oportunidade de realizar este curso de pós-graduação, a Comcap pelas medidas de análise térmica e ao CNPq pelo suporte financeiro.

Enfim, agradeço a todos aqueles que desejaram o êxito desse trabalho.

Resumo	viii
Abstract	ix
Objetivo	x
Capítulo 1: Introdução	1
Capítulo 2: Revisão Bibliográfica	
2.1. Aspectos básicos de catalisadores..	5
2.2. Conceitos em catalisadores heterogêneos.....	7
2.3. Marcos da catálise.	7
2.4. Teoria de processos catalíticos	9
2.5. Metais.....	10
2.6. Atividade catalítica de semicondutores	11
2.7. Óxidos estequiométricos	14
2.8. Seletividade.....	15
2.9. Atividade.....	16
2.10. Estabilidade e regenerabilidade	16
2.11. Propriedades térmicas e mecânicas	17
2.12. Propriedades texturais.....	18
2.13. Desativação de Catalisadores.....	18
2.14. Envenenamento, Incrustação e transformações do estado sólido	19
2.15. Adsorção	20
2.16. Obtenção de biodiesel por catálise heterogênea: Uma breve revisão bibliográfica	21
Capítulo 3: Técnicas Experimentais	
3.1 Isoterma BET	36
3.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	37
3.3 Análise Térmica	39
3.4 Termogravimetria (TG)	39
3.5 Análise Térmica diferencial (DTA)	40
3.6 Calorimetria Diferencial de varredura (DSC).....	40

3.7 Difração de raios-x	40
3.8 Cristais e suas estruturas.....	44
3.9 Método de Rietveld.....	48
3.10 Programa DBWS.....	54

Capítulo 4: Preparação de Amostras e Testes

Catalíticos

4.1 Materiais para Síntese das Amostras	56
4.2 Sínteses de Amostras	56
4.3 Análise das Amostras	57
4.4 Ensaio Catalítico para reação de biodiesel.....	58

Capítulo 5 Resultados e discussões

5.1 Introdução: Suporte.....	60
5.2. Sistema (x) Al ₂ O ₃ /TiO ₂ (y).....	77
Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	81
Adsorção Térmica	82
Análise térmica	82
Difração de Raios X (DRX) e Refinamento de Rietveld	85
Ressonância Magnética Nuclear (RMN)	91
5.3 Sistema (x) Al ₂ O ₃ / CaO(y)	94
Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	95
Adsorção Térmica	96
Análise térmica	96
Difração de Raios X (DRX) e Refinamento de Rietveld	98
Ressonância Magnética Nuclear (RMN)	106
5.4 Sistema (x) Al ₂ O ₃ / NaOH(y).....	107
Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	108
Adsorção Térmica	109
Análise térmica	109
Difração de Raios X (DRX) e Refinamento de Rietveld	110
Ressonância Eletrônica Nuclear (RMN)	114

Capítulo 6 Conclusões	116
Referências Bibliográficas	118

Resumo

O estudo de suportes sólidos para catálise heterogênea é muito importante, tendo em vista que as propriedades dos suportes, sejam elas estruturais ou térmicas, podem permitir desenvolver sistemas catalíticos mais eficientes e duradouros. Este trabalho objetivou investigar as propriedades do suporte alumina ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$), quando impregnado com óxido de titânio, óxido de cálcio e também hidróxido de sódio sob efeito de moagem em altas energias em moinho de bolas, e também como a moagem interfere nas propriedades catalíticas desses sistemas. Na mecanossíntese, quando a alumina e os demais óxidos foram moídos juntos, esses precursores reagiram e formaram fases ou soluções sólidas com propriedades e características físicas distintas. A moagem em altas energias proporcionou uma considerável transferência de energia para as partículas submetidas à moagem, e conseqüentemente, uma redução na distribuição de tamanhos dessas partículas e na introdução de defeitos e imperfeições na estrutura cristalina do material moído, que potencializaram as propriedades catalíticas do mesmo. Os estudos efetuados nos sistemas $(x)\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2(y)$, $(x)\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CaO}(y)$ e $(x)\text{Al}_2\text{O}_3/\text{NaOH}(y)$, e principalmente àqueles realizados por meio de ensaios de transesterificação de óleos vegetais, forneceram informações do quão importante é a estrutura e o nível de imperfeições estruturais na geração de sítios cataliticamente ativos em sistemas óxidos complexos.

Palavras chaves: suporte, alumina, mecanossíntese, catalisador, estrutura

Abstract

The study of solid supports for heterogeneous catalysis is very important because some properties of the support, as thermal or structural ones, might permit the development of more lasting and efficient catalytic systems. This work intends to investigate some properties of the alumina ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) support, impregnated with titanium oxide, calcium oxide and sodium hydroxide under high-energy ball milling, and investigate as the high-energy ball milling protocol can interfere in the catalytic properties of these systems. In the mechano-synthesis, when the alumina was milled with the other oxides, these precursors react and are origin to phases or solid solutions with distinct properties or characteristics. The high-energy milling provides a considerable energy transfer to the milled particles, and consequently, a reduction in the particle sizes distribution and the introduction of defects and imperfections in the crystalline structure of the milled material, which potentiates its catalytic properties. The studies conducted in the $(x)\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2(y)$, $(x)\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CaO}(y)$, and $(x)\text{Al}_2\text{O}_3/\text{NaOH}(y)$ systems, and mainly those performed by vegetable oil transesterification assays, provide information on as important is the structure and the imperfections level for generating active catalytic sites in complex oxide systems.

Keyword: support, alumina, mechano-synthesis, catalyst, structure.

Objetivo:

O objetivo deste trabalho foi estudar as relações entre as estruturas e a superfície de suporte de catalisadores e relacionar com suas propriedades catalíticas de sistemas heterogêneos, propriedades tais como: área superficial, textura, porosidade e atividade. Para isto, a confrontação de resultados em diferentes sistemas permitirá inferir qual é a importância da estrutura do suporte para que estes sistemas sejam usados como catalisadores, estabelecer nesses sistemas a importância e a extensão dos efeitos relativos aos dos parâmetros estruturais/ micro estruturais.

Capítulo 1: Introdução

Desde que Berzelius definiu o conceito de catalisador, essas substâncias vêm sendo estudadas largamente, tendo em vista sua grande importância para a indústria química em geral [1]. Os processos industriais modernos requerem em seus mecanismos uma imensa aplicação de catalisadores, tanto homogêneos quanto heterogêneos.

A catálise, por sua vez, é a ciência que estuda os processos nas quais substâncias alteram a cinética de uma reação, mas não a termodinâmica da reação, promovendo um caminho energético favorável, que se traduz geralmente na diminuição da energia de ativação, com o consequente aumento da velocidade, para que a reação ocorra. Desta forma, catalisadores são elementos simples ou compostos que são usados para promover uma reação química desejada. Uma definição para catalisadores pode ser: substância que modifica a velocidade de uma reação, sendo que essas substâncias não entram na estequiometria da reação. Assim, uma maior fração de moléculas na reação possui energia suficiente para reagir, aumentando o número de colisões efetivas e, conseqüentemente, a velocidade da reação.

Um catalisador homogêneo é definido como aquele que se encontra na mesma fase que os reagentes, como por exemplo, na fase líquida. Um catalisador heterogêneo é aquele que se encontra presente em uma fase diferente daquela ocupada pelos reagentes, como por exemplo, em um meio sólido/líquido. Dentre eles, destacam-se os sólidos usados em reações em fase gasosa ou líquida.

A catálise heterogênea é intensamente utilizada na indústria química, pois apresenta a vantagem de uma maior facilidade na separação e remoção dos produtos da catálise. Desta forma, o uso de catalisadores em processos industriais movimentada em torno de 400 bilhões (2001) de dólares anuais [1, 2,3], valores apenas das cinquenta maiores indústrias químicas. Assim, a aplicação da catálise é algo incorporado à sociedade moderna, sendo que em torno de 80% das sínteses de produtos químicos se requer a presença de catalisadores [1,3].

A literatura [1] mostra que muitas substâncias, tanto simples como compostas, em diversas formas, tais como sólida ou líquida possuem a capacidade de atuar sobre outras substâncias totalmente diferentes da afinidade química usual. O desenvolvimento dessas substâncias requer a compreensão dos mecanismos de transferência de massa, de elétrons, sítios ativos, dopagem, concentração, textura, e como estas propriedades interagem em relação ao suporte, no caso da catálise heterogênea. Portanto, no caso da catálise heterogênea, o suporte é utilizado para dar resistência mecânica e térmica ao catalisador. Como a catálise heterogênea envolve tantos aspectos a serem estudados, a compreensão de cada mecanismo só é possível mediante a utilização de várias técnicas experimentais. Neste aspecto, o desenvolvimento de um novo catalisador heterogêneo e seus mecanismos de atuação requer interdisciplinaridade entre a química e a física, sendo um trabalho desenvolvido em conjunto, pois praticamente, é difícil compreender o amplo conjunto de técnicas experimentais relevantes ao estudo de catalisadores [1].

A maior parte dos catalisadores usados na indústria é composta de partículas depositadas sobre superfícies com imensa área superficial. Como a superfície do catalisador não é uniforme, as reações podem ocorrer em locais específicos da superfície denominados centros ativos. Essas partículas, que podem ser nanométricas, arranjadas sobre esta superfície, interagem com os átomos destas superfícies, bem como outros átomos próximos, como por exemplo, em uma reação em meio líquido. A física de superfícies pode ser usada para estudar o papel das propriedades estruturais e eletrônicas dos átomos mais externos [2]. Todavia, o número de defeitos, tais como fraturas, vacâncias, entre outras, também pode contribuir para o processo catalítico [2, 4]. Desta forma, a rota de processamento desses materiais é importante no que diz respeito às propriedades dos catalisadores obtidos, e a preparação de catalisadores sólidos envolve muitas etapas. Cada uma dessas etapas possui vários fatores que influenciam nas propriedades, inclusive no tamanho de grãos das partículas e na área superficial total das partículas. Dentre os métodos empregados na preparação de catalisadores, encontram-se os métodos de precipitação, impregnação, impregnação sem interação ou com interação, sol gel, método de precursores poliméricos, Pichini etc [1].

Em relação ao método de preparação, os catalisadores são classificados como suportados e não-suportados. Um catalisador suportado é aquele que a fase ativa está dispersa num suporte inerte, em geral, sílica ou alumina; ou ainda o suporte pode constituir uma segunda fase ativa. Catalisadores não-suportados, ou mássicos, são aqueles formados por uma única fase ativa, em geral, óxidos de metais de transição. Na preparação de catalisadores, o processo utilizado pode influenciar nas propriedades finais do mesmo, logo

esses métodos devem ser escolhidos apropriadamente em cada situação, levando em consideração os objetivos finais, inclusive para catalisadores nanoestruturados [1]. Neste aspecto, o uso de uma rota apropriada para obtenção do catalisador deve ser cuidadosamente estudado, e desta forma, a verificação da efetividade desta rota na obtenção do catalisador desejado deve ser testada. A mecanossíntese pode ser uma rota apropriada [5, 6,7], visto que este procedimento acarreta aos elementos precursores grandes quantidades de defeitos e modifica a textura e morfologia das partículas moídas. Essa rota pode transformar os precursores em novas fases ou soluções sólidas, e introduzir nestes sistemas ou soluções sólidas, um conjunto de defeitos que pode atuar como centros de cargas ou sítios ativos [4], além de obter estruturas de tamanhos nanométricas, o que pode contribuir para a atividade catalítica desejada.

Nesse sentido, no segundo capítulo desta tese será apresentada à revisão bibliográfica de catalisadores utilizados em reações de transesterificação para biodiesel e também, uma revisão das principais propriedades de catalisadores. No terceiro capítulo, um breve relato das técnicas experimentais empregadas nas análises das amostras, e no quarto capítulo, a metodologia de preparação da amostras e do testes catalíticos envolvendo os catalisadores preparados. No quinto capítulo, serão os resultados e as discussões sobre esses resultados, terminando no sexto capítulo com as conclusões.

Capítulo 2: Revisão bibliográfica

2.1. Aspectos Básicos de Catalisadores

Em virtude do crescimento do consumo mundial de energia, e dos problemas ambientais que advém da queima de combustíveis fósseis, a diversificação da matriz energética tem se tornado-se um assunto relevante para pesquisas tanto de valor científico como tecnológico. Dentre as diversas formas de obtenção de fontes alternativas de energia está a produção de combustíveis derivados de matérias primas renováveis, como o etanol e o biodiesel derivado de oleaginosas e também de gordura [8]. O uso de óleos vegetais se apresenta como uma alternativa viável para a substituição de combustíveis derivados de petróleo, além de possuir grande importância social e econômica.

Neste contexto, o uso de catalisadores certamente pode acelerar as reações que geram produtos úteis à matriz energética, tais como hidrogênio e combustíveis renováveis. Nos processos em que o catalisador está presente, um estudo importante, com vista ao entendimento dos mecanismos de catálise, refere-se às relações de como o suporte se comporta quando impregnado com um determinado agente, visando o entendimento dos mecanismos entre a superfície do suporte e a estrutura/microestrutura do mesmo. O entendimento desses mecanismos pode contribuir para o desenvolvimento de catalisadores mais ativos e seletivos que podem posteriormente serem utilizados em diversas reações. No caso de combustíveis renováveis, em especial, o biodiesel, os catalisadores podem ter um papel importante no desenvolvimento de mais uma fonte alternativa para a matriz energética, permitindo reações mais eficientes e pouco poluentes.

O biodiesel pode ser definido como um mono-aquil éster de ácidos graxos, derivados de fontes renováveis, tais como óleos vegetais e animais, na qual ocorre uma transformação que produz moléculas menores de ésteres de ácidos graxos [9]. O biodiesel pode ser obtido em uma mistura de álcool mais óleo na presença ou não de um catalisador, em determinadas temperaturas. O biodiesel pode ser ainda produzido por diversos métodos tais como craqueamento, processos catalíticos e enzimáticos [9]. Catalisadores homogêneos têm sido empregados desde 1890 nos processos de transesterificação. Estes catalisadores formam uma solução única com os componentes na preparação de biodiesel, sendo que o catalisador pode ser usado na reação uma única vez. Tais catalisadores são os mais utilizados na produção de biodiesel por reação de transesterificação [9]. Dentre tais catalisadores, uns dos primeiros empregados na produção de biodiesel foram o hidróxido de sódio (NaOH) e o hidróxido de potássio (KOH). Industrialmente, o catalisador mais empregado nas reações para produção de biodiesel é o metilato de sódio (NaOH_3). Isto se deve ao fato que tal catalisador permite que transesterificação ocorra em tempos reduzidos, sendo adicionados à solução em baixas concentrações, fornecendo altas taxas de conversão, a temperaturas relativamente baixas. O mecanismo deste catalisador envolve a transferência de elétrons para o composto intermediário conhecido como metóxido. A reação de transesterificação ocorre a partir de uma mistura catalisador/álcool/óleo que é agitada durante certo tempo. O controle das variáveis de tempo, concentração e temperatura permitem a obtenção de biodiesel com diferentes taxas de rendimentos [9]. Uma grande desvantagem

dos catalisadores homogêneos é a possibilidade de usá-lo apenas uma vez, além da necessidade de purificar os produtos obtidos.

Como o cerne deste trabalho é o estudo das relações estruturais em catalisadores heterogêneos se faz necessárias definições das propriedades mais relevantes no estudo destes sistemas, e conseqüentemente depois o seu emprego para transesterificação de óleos em biodiesel.

2.2. Conceitos em catalisadores heterogêneos

O desenvolvimento de catálise como ciência autônoma passou por diversas fases, desde que Berzelius, em 1836, criou o termo catálise para descrever processos que eram ativados por pequenas quantidades de substâncias, permitindo que reações químicas ocorressem e que essas não fossem consumidas durante a reação. Essas substâncias que permitem que as reações químicas ocorram, foram chamadas de catalisadores. A preparação de catalisadores foi, durante muito tempo, considerada uma arte alquimista. Porém, a partir do século XIX, as bases teóricas da preparação dos catalisadores foram e têm sido intensivamente estudadas e desenvolvidas, tornando-se um ramo ativo das ciências. Como exemplo, pode-se citar a síntese das zeólitas de estruturas cristalinas com poros de dimensões inferiores a 5 nm e a dispersão de baixos teores de metais, em escala atômica, em suportes cerâmicos [1].

2.3 Marcos da Catálise

Utilização de catalisadores: Há mais de 5000 anos [1].

Primeiras utilizações: fabricação de vinho, queijo e pão.

1836 – Berzelius denomina com o nome catálise as reações que ocorrem na presença de uma substância que não é consumida.

1901 – Ostwald estabelece a natureza cinética da catálise- (Prêmio Nobel de Química em 1909).

1911 – Sabatier propõe a formação de compostos intermediários instáveis na superfície do catalisador -(Prêmio Nobel de Química em 1912).

1912 – Síntese de Amônia (NH_3): Processo Haber-Bosh como catalisador de ferro (Fe)-(Prêmio Nobel de Química em 1919).

1915–Langmuir formula a teoria de adsorção química (Prêmio Nobel de Química em 1932).

1923 – Síntese do metanol: Processo Basf de alta pressão com catalisador $\text{ZnO-Cr}_2\text{O}_3$.

1925 - Taylor introduz o conceito de centros ativos na superfície do catalisador heterogêneos.

1927- Síntese de Hidrocarbonetos: Processo Fischer-Tropsch com catalisador de ferro (Fe) e (Co).

1936 – Craqueamento Catalítico: Processo Hondry com catalisador de SiO_2 - Al_2O_3 .

1938 – Brunamer, Emmekt e Teller desenvolvem a isoterma de adsorção física e um método para determinar a área específica dos catalisadores.

1949 – Reforma Catalítica: Processo UOP com catalisador $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$.

1945 – Polimerização estereoespecífica: Processo Ziegler- Nalta com catalisador de $(\text{Ti}) + \text{AlR}_3$ (Prêmio Nobel em 1965).

1956- Primeiro congresso internacional de catálise.

1960 – Oxidação do Etileno a acetaldeído: Processo Wack de catálise homogênea com catalisador $\text{PdCl}_2/\text{CuCl}_2$.

1962- Inicia-se a publicação do Journal of Catalysis: Introdução de Zeolitas como catalisador de craqueamento catalítico.

1964- Oxicloração do Etileno a cloreto de vinila com catalisador $\text{CuCl}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$.

1967- Introdução de catalisadores bimetálicos de reforma.

1968- Descoberta a seletividade de forma (Zeólitos).

2.4 Teoria de processos catalíticos

Existem abordagens diferentes na forma de tentar entender como os catalisadores funcionam, e porque funcionam. Com o advento de novas técnicas e teorias, a síntese de catalisadores passou a ser mais racional e as

tentativas de consegui-lo, puderam ser mais bem controladas. Em catálise heterogênea, diversas combinações de fase são possíveis, em geral, o catalisador é um sólido, que constitui uma fase separada, enquanto os reagentes e produtos estão em fases líquidas ou gasosas. A catálise heterogênea é um fenômeno superficial, e a reação ocorre na superfície do catalisador e é altamente dependente da área disponível [1, 2, 3]. Em relação ao efeito de superfície, é fácil compreender que a diminuição do tamanho de partícula leva ao aumento da fração de átomos situados na superfície do material e, conseqüentemente, a um aumento da área específica desse material. Como a superfície do catalisador não é uniforme, as reações ocorrem em locais específicos, os chamados centros ativos. A concentração de centros ativos é da ordem de $10^{15}/\text{cm}^2$ nos metais e de $10^{11}/\text{cm}^2$ nos catalisadores ácidos. Em relação à classificação dos catalisadores, ela compreende os denominados como condutores, semicondutores e isolantes, de acordo com a mobilidade dos seus elétrons.

2.5 Metais

Os metais a baixas temperaturas são condutores, e para catálise, são importantes, principalmente, os metais de transição [1, 2, 3]. Quando metais são usados como catalisadores, a atividade catalítica pode ser explicada utilizando duas vertentes, a teoria de eletrônica de Dowden e as correlações semiempíricas de Sabatier. A teoria de Dowden baseia-se no fato de que as moléculas reagentes são ativadas por uma transferência de carga para a superfície do catalisador após a adsorção. A transferência de carga depende da estrutura eletrônica do metal, e também da existência de níveis energéticos

da camada d não preenchidos do metal de transição. Contudo, e com base em muitos resultados experimentais, a teoria de Dowden não mostrou satisfatória. Os princípios de Sabatier [1], ou seja, as correlações semiempíricas da atividade com a força de adsorção, diz que a essência da catálise é a formação de compostos intermediários com o catalisador, e que estes não devem ser nem demasiado estáveis nem demasiado instáveis. Existe, neste caso, uma estabilidade ótima que corresponde à atividade catalítica máxima. Essa estabilidade depende fortemente da força de ligação de adsorção química. A Figura 1 ilustra a relação entre a atividade e força de adsorção como proposto por Sabatier e a Figura 2, ilustra a decomposição do ácido fórmico catalisada por metais, sendo que a atividade máxima para esta reação é dada pelos metais platina e irídio [1].

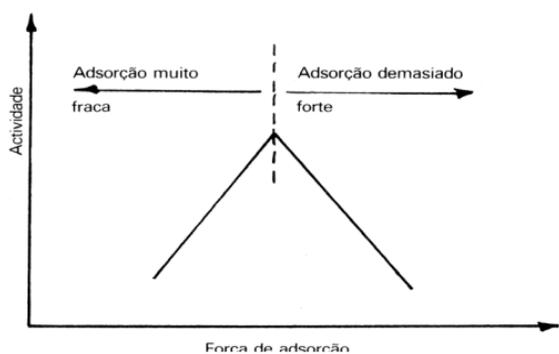


Figura 1: Relações entre atividade e força de adsorção proposto por Sabatier. Adaptada referência 1

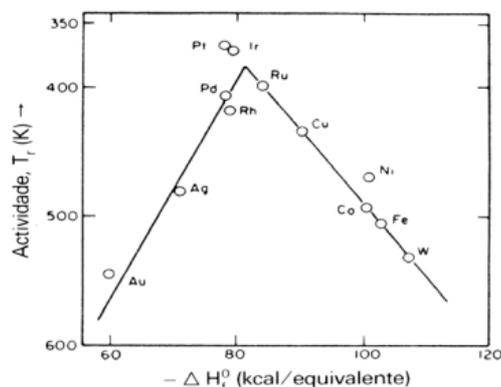


Figura 2: Decomposição do ácido fórmico catalisado por metais. Adaptada referência 1

Ao analisar a Figura 2, se pode inferir claramente que a estabilidade depende da força da ligação de adsorção química. Se a adsorção for muito forte, a ligação com a superfície é difícil de se quebrar, e a substância atua como veneno para catálise. No caso de a adsorção ser muito fraca, a concentração de espécies adsorvida será em quantidades pequenas e a reação será lenta.

2.6 Atividade catalítica dos semicondutores

Os óxidos e sulfuretos de metais de transição podem tornar-se não estequiométricos. Quando isto acontece, estes óxidos apresentam características semicondutoras à temperatura elevadas (10 a $10^{-5}\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$). Os semicondutores são denominados de extrínsecos quando essa propriedade é devida à existência de impurezas ou defeitos na rede cristalina. Existem dois tipos de semicondutores: os do tipo p (positivo) e os do tipo n (negativo). A Tabela 1 lista as características dos semicondutores do tipo n e p [1].

Tabela 1: Características dos semicondutores do tipo n e p.

<i>Tipo</i>	<i>Aumento de temperatura</i>	<i>Aumento de P_{O_2}</i>	<i>Tipo de condutividade</i>	<i>Exemplos</i>
n	Perde O_2	Diminui a condutividade	(-)	ZnO, Fe_2O_3 , V_2O_5
p	Ganha O_2	Aumenta a condutividade	(+)	NiO, CoO, Cr_2O_3

Como exemplo de um semicondutor tipo p, pode-se citar o NiO, há excesso de oxigênio relativamente, e uma falta de Ni relativo à proporção estequiométrica. A Figura 3 explicita esta relação entre os oxigênios e o níquel.

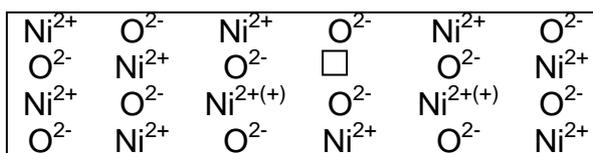
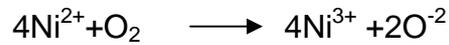


Figura 3: Influência da temperatura na taxa de conversão. Adaptada da referência 1.

Esse excesso de oxigênio pode ser obtido aquecendo em atmosfera livre, isto é ao ar, o que resulta em acréscimo de oxigênio a rede cristalina segundo o esquema:



Este exemplo demonstra que o controle da atmosfera em que o catalisador se encontra pode ser vital para obtenção das propriedades e atividade desejada. Desta forma, para cada íon O^{2-} formado resultam em dois íons Ni^{3+} , cada um dos quais tem um excesso de carga relativo ao íon de óxido metálico. A condutividade elétrica será resultado dos movimentos de elétrons entre Ni^{2+} e Ni^{3+} , que corresponde à migração em sentido contrário de lacunas (+) excedentes. A condutividade é proporcional a concentração de cargas (+) e pode ser aumentada ou diminuída pela adição de pequenas impurezas ao óxido metálico. Ao incorporar cátions monovalentes na rede, Figura 4, aumenta-se o número de cargas (+) e conseqüentemente, a condutividade [1]:

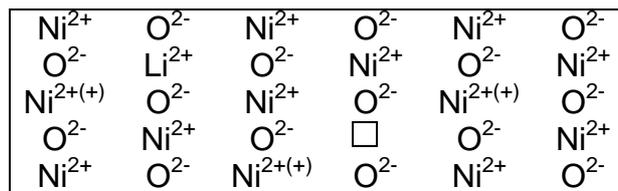


Figura 4: Influência da temperatura na taxa de conversão. Adaptada da referência 1.

Na incorporação de cátions trivalentes, Figura 5, a condutividade elétrica diminui:

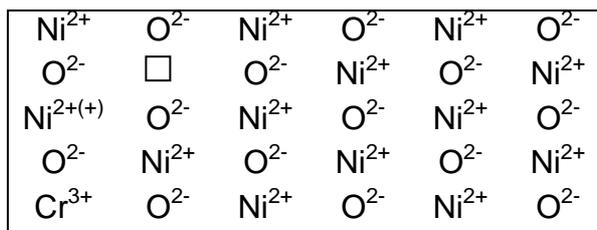


Figura 5: Influência da temperatura na taxa de conversão. Adaptada da referência 1.

Nos semicondutores do tipo n, a exemplo ZnO, existe um excesso de Zn relativamente a proporção estequiométrica, Figura 6.

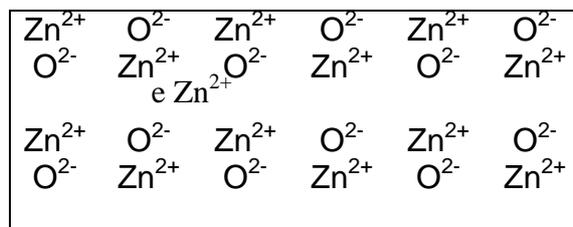


Figura 6: Influência da temperatura na taxa de conversão. Adaptada da referência 1.

Neste caso, a semicondutividade é devida às cargas negativas proporcionadas pelo excesso de Zn. Em geral, um semicondutor é do tipo p quando o cátion tem acesso a um estado de oxidação superior, e um semicondutor do tipo n quando o cátion está no estado de oxidação mais elevado. No caso de ausência de impurezas, a atividade catalítica dos semicondutores não estequiométricos do tipo p dever ser proporcional ao excesso estequiométrico de oxigênio da rede. Correlação análoga pode ser feita para os semicondutores do tipo n.

2.7 Óxidos Estequiométricos

Os óxidos estequiométricos têm como propriedade catalítica mais importante a acidez. Por ordem de acidez decrescente tem-se:

Al_2O_3 tratada com HF > zeólitas > SiO_2 > Al_2O_3 > $\text{SiO}_2\text{-MgO}$ > Al_2O_3 > SiO_2
> TiO_2 > ZrO_2 > Mg Al_2O_3 > UO_2 > CaO > MgO

Para estes óxidos a atividade é maior quanto maior for a acidez da sua superfície. Os ácidos podem promover a formação de íons carbônicos e são catalisadores para reações de “cracking”, isomerização, polimerização e alquilação. Para esses óxidos, o grau de atividade tem relação direta com a acidez da superfície, e os óxidos estequiométricos não ácidos, são geralmente utilizados em reações de hidratação ou desidratação. Esses óxidos são utilizados como catalisadores nestas reações devido à facilidade de adsorverem substâncias polares.

2.8 Seletividade

Seletividade é o termo utilizado para comparar as velocidades relativas de duas ou mais reações simultâneas [1,2,3]. Pode-se definir a seletividade como a razão entre a formação do produto desejado, v_d , pela velocidade de formação dos produtos secundários v_s . Matematicamente a seletividade pode ser expressa na forma:

$$S = \frac{v_d}{\sum v_s}$$

Para os catalisadores industriais, esta talvez seja a propriedade mais importante, pois uma boa seletividade inibe a formação de produtos indesejáveis, que no caso do biodiesel, por exemplo, pode ser a saponificação. Os fatores que determinam a seletividade intrínseca dos catalisadores são de origem eletrônica ou geométrica:

- a) Se os centros ativos são átomos isolados na superfície, a reação exige um número mínimo de centros de coordenação (posições livres) por átomo superficial.
- b) Se o centro ativo for um conjunto de vários átomos superficiais adjacentes, a reação exige um tamanho mínimo deste conjunto.

2.9 Atividade

Atividade exprime a velocidade com que o catalisador pode realizar uma reação. Uma medida absoluta de atividade seria o número de moléculas que reagem por unidade de tempo por cada centro ativo. Em geral, a formulação do catalisador é o fator mais importante em sua atividade intrínseca. Isto acarreta que se um catalisador for muito ativo, sua seletividade será baixa. Assim se faz necessário saber quais ligações das moléculas dos reagentes serem quebradas, e quais não convêm ativar. Nos catalisadores metálicos verifica-se que, a velocidade de certas reações é independente do tamanho, forma e outras características dos cristalitos, sendo proporcional apenas ao número total de átomos metálicos expostos ao reagente. Como a superfície do sólido é

a responsável pela atividade, um aumento na área superficial pode aumentar a atividade catalítica.

2.10 Estabilidade e Regenerabilidade

A estabilidade de um catalisador é fundamental, pois um bom catalisador deve ser usado por um período longo. Essa característica de ser ativo por períodos longos é determinada pela estabilidade das diversas fases sólidas e pela resistência aos diversos processos de desativação do catalisador. Se os íons que constituem um sólido tiverem mobilidade suficiente, poderão ocorrer processos que levam a minimizar a energia superficial, tais como alteração da forma das partículas e coalescência das partículas pequenas, formando partículas maiores, de menor razão área por volume. Processos desse tipo são tanto mais rápidos quanto menores forem as partículas e maior for a temperatura. A temperatura de Tammann [1], os íons no interior do sólido tornam-se apreciáveis para $T_T = 0,5T_f$ e, na superfície, para $T_H = 0,3T_f$ sendo T_f o ponto de fusão da substância. Para impedir a sinterização do catalisador, e por conseqüência a diminuição da atividade, suporta-se a fase ativa sobre material refratário. A maior ou menor facilidade que um catalisador tem de sofrer um processo de regeneração pode determinar o sucesso deste em uma determinada reação catalítica, porque um catalisador inevitavelmente sofrerá desativação.

2.11 Propriedades Térmicas e Mecânicas

A forma e o tamanho dos catalisadores industriais dependem do processo a que se destinam e também do estado físico dos reagentes. Dependendo da utilização a que se destina, o catalisador deve ter elevada resistência mecânica ao atrito, pois, no processo de uso, o catalisador pode sofrer alteração de conformação, modificando o rendimento do mesmo em uma determinada reação. Outros tipos de catalisadores devem suportar elevadas cargas de pressão, e deste modo, devem possuir elevada resistência à compressão. Assim, a forma e a resistência mecânica das partículas do catalisador são os fatores que determinam, por exemplo, o correto escoamento do fluido em um determinado tipo de reator. Quando catalisadores são submetidos a processos endotérmicos e exotérmicos, uma característica importante é a condutividade térmica. A condutividade térmica favorece a transferência térmica de calor e ajuda a diminuir os gradientes de temperatura.

2.12 Propriedades texturais

A grande parte dos catalisadores industriais é porosa, onde a maior área é interna ao catalisador, deve ser acessada por meio de poros. A distribuição espacial dos átomos ou íons forma a estrutura espacial do catalisador. A propriedade conhecida do catalisador, definida como textura, são os vazios encontrados nos grãos do catalisador. Fazendo uma ampliação de um grão se percebe que um catalisador poroso contém micro grãos que se unem deixando vazios. Esses poros podem ter tamanhos dos mais diversos, constituindo redes ou túneis, permitindo que uma área maior possa ser útil para a reação. Geralmente esses catalisadores possuem elevadas áreas, podendo atingir

mais de 800 m²/g, como é o caso de algumas zeólitas [1]. A caracterização textural é feita analisando a área superficial, volume específico de poros, porosidade e tamanhos de grão. Em relação aos poros, esses são classificados em três grupos de acordo com a largura: macroporos (> 50 nm), mesoporos (2-50 nm) e microporos (< 2 nm). Esses parâmetros são normalmente determinados a partir de isotérmicas de adsorção.

2.13 Desativação de Catalisadores

Por ser uma substância que aumenta a velocidade da reação sem ser consumido, vários mecanismos podem desativar o catalisador durante sua vida útil. Com a diminuição da atividade de um catalisador industrial, o processo para que o catalisador possa continuar sendo usado consiste em aumentar a temperatura de operação do mesmo. Todavia, esse aumento de temperatura tem limitações que envolvem a própria estrutura do catalisador. Deste modo, se faz necessário, depois de certo tempo de uso, a regeneração do catalisador. Os mecanismos de desativação devem ser bem detalhados para, eventualmente, em um processo industrial, haver a substituição do catalisador.

2.14 Envenenamento, incrustação e transformações de estado sólido

Existem três causas de desativação que podem ser classificadas em envenenamento, incrustação e transformações de estado sólido. Envenenamento é uma adsorção química forte de impurezas sobre os centros ativos do catalisador, diminuindo a atividade em virtude da diminuição da quantidade dos centros ativos disponíveis. Incrustação é o depósito de um

material não reativo sobre a superfície do catalisador, que obstrui os poros e diminui o acesso à estrutura porosa do catalisador. Nas transformações de estado sólido as diversas fases sólidas podem se alterar por meio de transformações estruturais e por sinterização. As modificações estruturais podem ser devido à participação dos seus constituintes em reações químicas ou a sua sinterização, processos que podem ser simultâneos. A sinterização inclui todos os processos dependentes da temperatura que podem conduzir ao crescimento das partículas, e à diminuição da área BET, onde a área BET é a área total acessada de uma superfície [1, 2]. Em metais, por exemplo, cada partícula metálica está dispersa no suporte sob a forma de pequenos cristalitos, de forma a garantir elevada área. Essa situação é termodinamicamente instável, uma vez que, por aglomeração dos cristalitos resultará na diminuição da energia livre da superfície. Como a temperatura é a variável importante no controle de sinterização, uma boa medida de estabilidade do suporte é a temperatura do seu ponto de fusão. Esse controle pode evitar a desativação do catalisador. Outra variável importante é o controle da atmosfera de trabalho, sendo nociva a presença de substâncias polares, tais como H_2O , H_2S , HCl e NH_3 para alguns tipos de catalisadores.

2.15 Adsorção

Fenômenos de adsorção são importantes no entendimento dos mecanismos de catálise heterogênea. Desta forma, o estudo dos mecanismos de interação entre os reagentes e a superfície do catalisador é um fenômeno de adsorção e resulta da não compensação de forças na superfície. Há dois tipos de adsorção: a adsorção física e adsorção química. Na adsorção física há

processos semelhantes à condensação. Nesse processo não há alteração química das moléculas adsorvidas, e o calor de adsorção é baixo, próximo a ordem de grandeza do calor de condensação. A adsorção química, por sua vez, envolve a formação de ligações, e o calor de adsorção é da ordem de grandeza dos calores da reação. Em todos os processos de catálise heterogênea pelo menos um dos reagentes deverá ficar retido por um período significativo na superfície exterior do catalisador sólido. Esta acumulação de matéria (moléculas ou átomos) na superfície do catalisador é o fenômeno de adsorção [1, 2, 3,]. O fenômeno de adsorção é diferente do de absorção, sendo este último um fenômeno que ocorre no interior da superfície. No caso dos zeólitas, por exemplo, a superfície não é só a face externa do sólido, mas também as cavidades e canais de dimensão molecular no seu interior. A forma mais fraca de adsorção é a adsorção física e é caracterizada pela ausência de ligação química entre o adsorvido e o substrato. A adsorção ocorre por meios de forças de interação moleculares que podem ser de dipolo permanente, dipolo induzido e atrações quadrupolares.

2.16 Obtenção de biodiesel por catálise heterogênea: Uma breve revisão bibliográfica

A procura por catalisadores heterogêneos tem sido alvo de intensas pesquisas acadêmicas, que visam obter catalisadores heterogêneos para serem empregados na reação de transesterificação de biodiesel, e que produzam expressiva conversão. O uso de catalisadores sólidos merece atenção especial, pois a preparação desse tipo de catalisador é mais simples, e

seu emprego em soluções do tipo sólido-líquido [9], geralmente elimina a possibilidade de formação de sabão, algo indesejável na produção de biodiesel. Pesquisas com diversos materiais cerâmicos têm mostrado a possibilidade de se obter catalisadores robustos e ativos para esse fim específico. As propriedades desejadas destes catalisadores são: alta resistência mecânica, seletividade, regenerabilidade e eficiência a baixas temperaturas. Assim, as propriedades quando esses catalisadores estiverem prontos podem ser sólidos ácidos ou básicos. Essa característica do catalisador dependerá dos processos de preparação, bem como os precursores utilizados na preparação. Os catalisadores heterogêneos podem ser opções viáveis para a obtenção de biodiesel industrialmente. Contudo, para que isto venha a acontecer, um conjunto de características precisa ser observada. Dentro dessas características, para que catalisadores sejam viáveis as indústrias estão às seguintes [9]:

- i) O catalisador deve realizar a transesterificação dos ésteres sem precisar que as matérias primas (qualquer matéria lipídica) sejam pré – tratadas;
- I) Deve atuar sob pressão atmosférica e a temperaturas moderadas, (<60 °C);
- III) Ser 100% insolúvel no meio reacional;
- IV) Ser reutilizável;
- V) Não apresentar reações paralelas, isto é, ser bastante seletivo;
- VI) Ser altamente eficiente;
- VII) Facilidade de obtenção comercial;
- VIII) Rapidez para promover as reações.

A literatura acerca de catalisadores heterogêneos tem proposto uma gama de substâncias e sistemas para serem utilizados na catálise

heterogênea, em especial, pode ser promissora quando empregada em uma reação de transesterificação. [9]. De uma forma geral qualquer sistema básico ou ácido pode ser usado como catalisador para promover uma reação de transesterificação. Transesterificação é o termo geral utilizado para descrever uma classe de importantes reações orgânicas nas quais um éster é transformado em outro através da troca do grupo álcoxi. Na transesterificação de óleos vegetais, os triacilgliceróis reagem com um álcool na presença de um catalisador, que pode se ácido ou básico, formando uma mistura de ésteres alquílicos de ácidos graxos e glicerol. O processo é uma sequência de reações reversíveis consecutivas na quais cada molécula de ácido graxo é separada da molécula de glicerol como produto intermediário. Essa reação pode ser expressa na figura abaixo.



Dentro desta procura por novos catalisadores estão os catalisadores cerâmicos. Os catalisadores cerâmicos, que podem ser ácidos ou básicos, possuem uma característica importante, que é a resistência mecânica. Catalisador cerâmico é geralmente um conjunto de partículas sólidas, de diferentes tamanhos e propriedades, sendo essas partículas robustas e resistentes a altas temperaturas, o que pode contribuir para um aumento da vida útil do mesmo. A característica de ser resistente a altas temperaturas é uma das propriedades dos compostos cerâmicos. Assim um catalisador cerâmico pode ter a capacidade de resistir a altas temperaturas sem ser desativado. A definição precisa do que é cerâmica não é algo concisa, pois cerâmica é uma classe vasta de materiais. Cerâmica pode ser considerada

como um sistema inorgânico, composto de materiais não metálicos e podem ser cristalinos ou amorfos. Os compostos cerâmicos são formados entre elementos metálicos e não metálico como alumínio e oxigênio (alumina- Al_2O_3), cálcio e oxigênio (cálcio- CaO), e silício e nitrogênio (silício nitretos- Si_3N_4). De uma forma concisa materiais cerâmicos são formados por ligação entre cátions e ânions. Os materiais cerâmicos possuem larga escala de propriedades que facilitam seu uso em muitas áreas. Os produtos da cerâmica incluem argila tais como tijolos, tubulações de esgoto, telhas, louça, dispositivos elétricos sanitários, porcelana, decorativa cerâmica, refratários, abrasivos e cimentos. A cerâmica avançada assim chamada compreende os materiais estruturais usados para componentes de motor, revestimentos, ferramentas cortantes e biocerâmicas usadas na medicina como implantes. As últimas aplicações exigem uma resistência elevada para desgaste e corrosão. A aplicação de cerâmicas em catálises pode ser considerada como uma área não tradicional de emprego de cerâmicas.

Independente do tipo de catalisador procurado seja um catalisador cerâmico ou não, desenvolvido para uma reação de transesterificação, esterificação, produção de hidrogênio ou quaisquer outras reações, se faz necessário testes reacionais. Em especial para a transesterificação de óleos vegetais em biodiesel, dezenas de artigos têm proposto sistemas catalíticos heterogêneos, sendo a abordagem dos parâmetros químicos como o cerne dessas pesquisas. Tais parâmetros são taxa de conversão, propriedades básicas e ácidas, concentração do catalisador em relação ao óleo, etc. A forma de como a estrutura cristalina se relaciona com as propriedades de superfície, como por exemplo, excesso de cargas advindo da forma de estrutura, tanto do

suporte como do impregnante, não tem sido convenientemente explorada na literatura.

Usando a rota de impregnação úmida, alumina foi usada como suporte para iodeto de potássio na transesterificação de óleos [10]. Neste artigo foi obtido o catalisador KI/Al_2O_3 , e que foi usado na reação de transesterificação e proporcionou uma taxa de conversão na ordem de 90%. A otimização do catalisador foi obtida a uma temperatura de 773 K, e isso proporcionou em um produto com maior basicidade. Isto acontece porque há diferente decomposição térmica do iodeto de potássio em K_2O e da distribuição do potássio no suporte de alumina. O aumento da temperatura produziu um catalisador menos eficiente, como ilustra a Figura 8. Isto pode estar relacionado à sublimação do potássio ou penetração do mesmo no suporte. Esse é um indício de que o suporte poderia, também, estar contribuindo para a reação. A estrutura do catalisador sintetizado não é apresentada neste artigo, onde os testes catalíticos foram o enfoque principal.

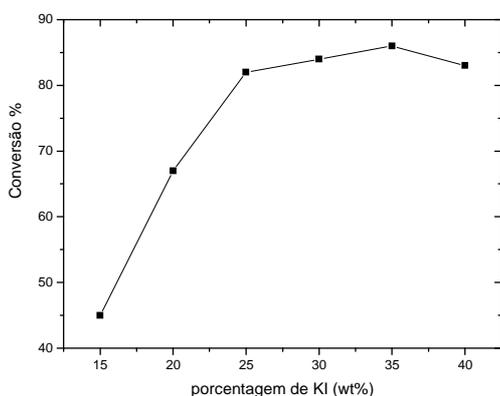


Figura 7: Influência da concentração na taxa de conversão. Adaptada da referência 10.

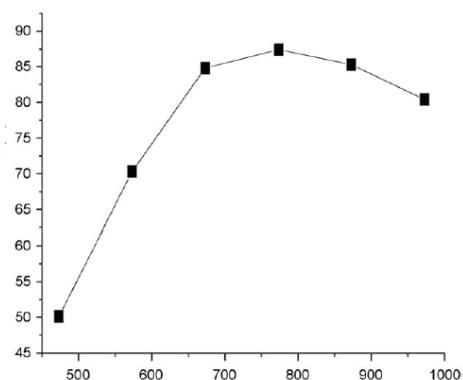
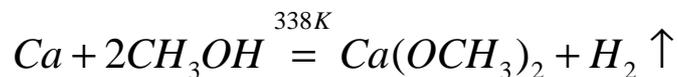


Figura 8: Influência da temperatura ($^{\circ}C$) no na taxa de conversão. Adaptada da referência 10.

Metóxido de cálcio foi sintetizado utilizando cálcio com metanol em um reator a 338 K por 4 horas [11]. O catalisador foi seco por uma hora para remover o metanol por filtração seguindo a reação:



Este catalisador mostrou-se ativo, (ativo por mais de vinte vezes), Figura 9, com uma taxa de conversão de mais de 95% para 3 horas de reação. A Figura 9 mostra que a reutilização diminui a atividade do catalisador muito pouco. E isso é um aspecto importante para que um catalisador possa ser viável na catálise heterogênea.

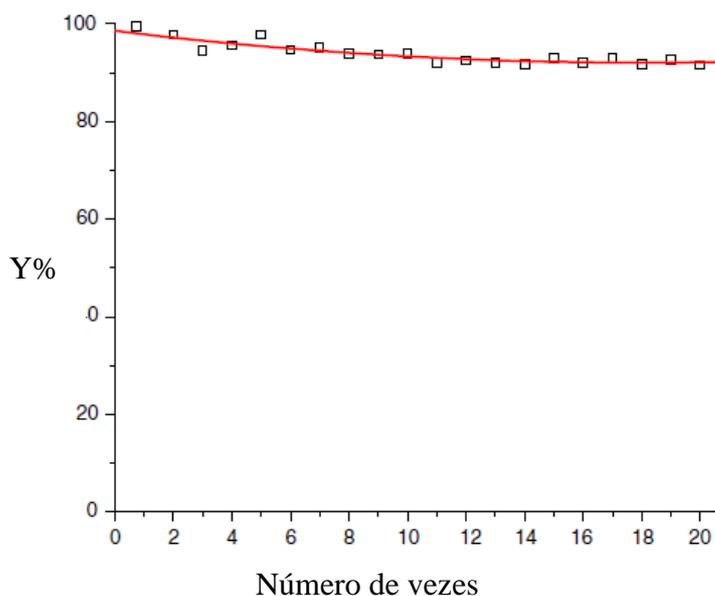


Figura 9: Taxa de conversão em função da reutilização do catalisador. Adaptada da referência 11.

As maiores taxas de conversão aconteceram quando a temperatura da reação foi de 65 °C. O catalisador sólido básico, metóxido de cálcio, com área

superficial moderada, de $19 \text{ m}^2/\text{g}$, Figura 10A, com distribuição de partículas ampla, na ordem de centenas de nanômetros, poros estreitos, Figura 10B, e forte basicidade mostrou atividade catalítica com conversão total em biodiesel.

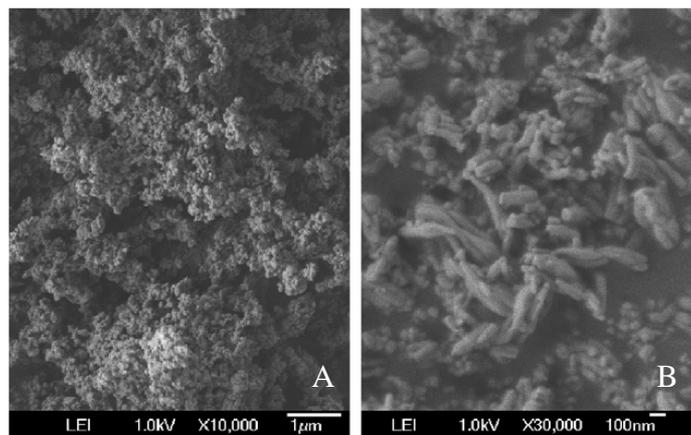


Figura 10: Microscopia eletrônica de varredura. Adaptada da referência 11.

O mecanismo catalítico proposto supõe que o metanol e os triglicérides são adsorvidos em dois sítios vizinhos livres. A superfície O^- extrai um hidrogênio H^+ e Ca^+ adsorve CH_3O^- a partir de CH_3OH para formar um intermediário. A adsorção do triglicerídeo forma um complexo intermediário. Os dois sítios vizinhos adsorvem a espécie para reagir e resultar na formação de éster metílico de ácido graxo e diglicerídeo. O diglicerídeo reage com metanol ao longo dos processos semelhantes na superfície do catalisador para formar glicerol [11].

O óxido de cálcio obtido pela pulverização e calcinação de CaCO_3 a 900°C por 1,5 horas em fluxo de hélio e hidróxido de cálcio $\text{Ca}(\text{OH})_2$ por hidratação do CaO em fluxo de hélio úmido [12]. Os compostos obtidos tiveram suas áreas medidas pelo método BET, medidas utilizando adsorção de nitrogênio a 77 K. A Tabela 2 lista as área BET destes compostos utilizados para transesterificação.

Tabela 2: Área BET de diferentes compostos. Adaptada referência12

<i>Composto</i>	<i>Área BET (m²/g)</i>
CaO	13
Ca(OH) ₂	16
CaCO ₃	10
CaO- Air	13

A calcinação em atmosfera livre promoveu uma desativação do catalisador, indicando que o ar promove no catalisador uma diminuição da basicidade. Neste caso, a estrutura também não foi apreciada neste trabalho.

Gama alumina (γ -Al₂O₃) foi usada como suporte para impregnação de acetato de cálcio em solução aquosa. γ -Al₂O₃ é um óxido comumente utilizado como suporte para espécies ativas, largamente utilizado na indústria para processos de reforma de metano, hidrogenação e entre outros. Essa ampla gama de aplicações se deve a sua alta estabilidade térmica, grande área superficial, (maior que 300 m²/g) e presença de mesoporos entre 5 e 15 nm. Desta forma, a alta área superficial de γ -Al₂O₃ proporciona uma grande área sobre a qual o óxido de cálcio pode ser depositado [13]. Nas condições ótimas de temperatura, 690 °C, o rendimento alcançado deste tipo de catalisador foi de 88 %. Todavia, a fase gama de alumina pode mudar quando a temperatura aumenta, e esta mudança na estrutura da fase pode modificar o suporte e alterar as propriedades do catalisador. Logo, as propriedades do catalisador também dependem da estrutura do suporte, e neste caso a área BET muda com aumento da temperatura. Outras imperfeições do suporte também se alteram quando a estrutura muda, podendo deixar de existir, e influenciar na atividade catalítica. γ -Al₂O₃, que é elevada em poros, transformada em fase teta com menor porosidade e área superficial quando a temperatura de calcinação aumenta além de 800 °C, e, conseqüentemente, a quantidade

de concentração e atividade dos sítio ativo do catalisador são diminuídos. O mecanismo de ativação do óxido de cálcio em contato com álcool metílico foi estudado por Kawashima et all [14]. O óxido de cálcio reage com metanol e transforma em $\text{Ca}(\text{OCH}_3)_2$ e água. Esta nova estrutura básica pode promover conversão em biodiesel da ordem de 90%. A difração de raios X indica o aparecimento de novos picos com pequena intensidade, atribuídos à fase $\text{Ca}(\text{OCH}_3)_2$. Neste estudo, a configuração desta fase não é explorada pelos autores.

Tabela 3: Taxas de conversão de compostos usando metais alcalinos e alcalinos terrosos como suporte [14]

<i>Catalisador</i>	<i>Temperatura de calcinação ($^{\circ}\text{C}$)</i>	<i>Rendimento (%)</i>
$\text{LiNO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$	450	91,6
	550	93,4
	650	76,6
	850	4,1
$\text{NaNO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$	450	24,7
	550	93,8
	650	95,1
	850	94,7
$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	450	10,4
	550	3,8
	650	2,4
	850	1,5
$\text{KNO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$	450	34,5
	550	94,7
	650	86,3
	850	54,4
$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	450	94,3
	550	21,7
	650	3,5
	850	3,6

Al_2O_3 (126 m^2/g) foi usado como suporte para metais alcalinos e alcalinos terrosos [15]. Usando o método de impregnação com forte agitação, os nitratos dos metais foram incorporados ao suporte em meio aquoso. Na Tabela 3 estão listados os compostos obtidos desse procedimento e as taxas de conversão.

A temperatura de calcinação teve uma forte influência na atividade catalítica, exceto para o catalisador $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, que exibe uma baixa taxa de conversão em todas as temperaturas estudadas. Os sistemas catalíticos $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ e $\text{LiNO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ proporcionaram taxas altas de conversão, quando calcinado a $450\text{ }^\circ\text{C}$. Com o aumento da temperatura, a taxa de conversão caiu devido à formação de aluminato metálico. Nos sistemas $\text{NaNO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ $\text{KNO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ com o aumento da temperatura, a atividade dos catalisadores foi notavelmente melhorada quando a calcinação foi realizado acima de $550\text{ }^\circ\text{C}$. A estrutura do suporte não teve grande apreciação neste trabalho, visto que o enfoque principal estava relacionado a testes catalíticos.

Tabela 4: Taxas de conversão de diversos sistemas. (N.A) Não calculado

<i>Amostra</i>	<i>Área BET (m^2/g)</i>	<i>Metil Ésteres %</i>
CaTiO_3	4,9	79
CaMnO_3	1,5	92
$\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$	0,71	92
CaZrO_3	1,8	88
CaCeO_3	2,9	89
BaTiO_3	N.A	0,0
BaZrO_3	3,3	0,4
BaCeO_3	2,8	0,0
MgTiO_3	N.A	0,0
MgZrO_3	7,4	0,5
MgCeO_3	7,7	0,4
LaZrO_3	N.A	0,0
LaCeO_3	N.A	0,0

Kawashima et al pesquisou diversos sistemas baseado em cálcio [16]. O sistema CaTiO_3 , foi preparado em uma mistura equimolar de TiO_2 e CaCO_3 moído em cadinho de ágata, calcinado a $1050\text{ }^\circ\text{C}$ por 2 horas. O sistema $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$, foi preparado com uma razão molar de 1:2 de Fe_2O_3 e CaCO_3 , moído e calcinado a $900\text{ }^\circ\text{C}$. Os outros catalisadores foram preparados da mesma maneira. A Tabela 4 lista os sistemas estudados e as taxas de conversão alcançadas.

A área superficial obtidas nesses sistemas não foi expressiva, com área BET variando de 0,71 a 7,7 m²/g. A razão de a área BET ser pequena é que os métodos de preparação do catalisador envolvem a calcinação a alta temperatura. A difração de raios X (Figura 11) indica que os compostos CaTiO₃ e CaZrO₃ possuem estrutura tipo perovskita e as distorções destas estruturas podem ter relações com as atividades catalíticas destes compostos [16]. Estas distorções também não foram devidamente apreciadas pelos autores. Neste artigo, o uso de difração de raios X para caracterização de fases dos catalisadores foi utilizado mostrando indícios que nas amostras preparadas há defeitos e distorções, situações que podem ou não favorecer a atividade catalítica.

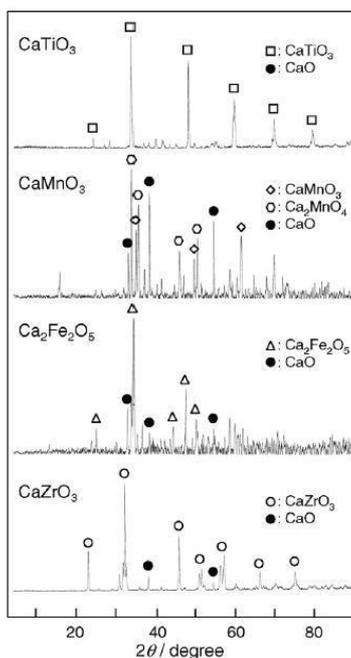


Figura 11: Raios X. Adaptada da referência 21

Vyas et al usaram KNO₃/Al₂O₃ para a transesterificação de óleo de Pinhão manso [17]. Impregnando a alumina em solução aquosa com nitrato de potássio, calcinado a 773 K em atmosfera livre por 4 horas. A alumina usada

como suporte tem uma área BET de 126 m²/g. A taxa de conversão em função da quantidade de catalisador KNO₃/Al₂O₃ está ilustrada na Figura 12.

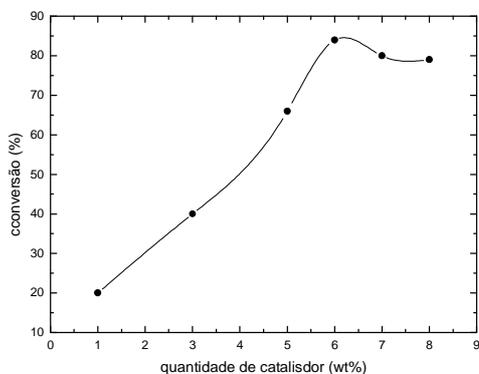


Figura 12: Conversão em função da quantidade de catalisador Adaptada da referência 17

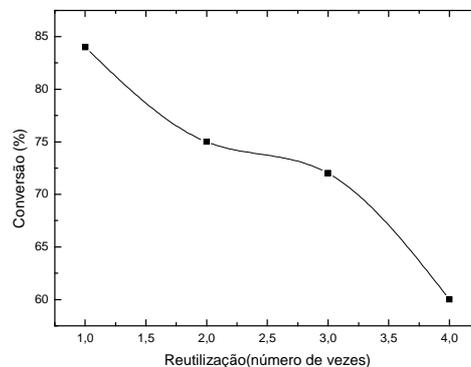


Figura 13: Conversão em função da reutilização do catalisador. Adaptada da referência 17.

A reutilização do catalisador por três vezes mostrou um decréscimo na taxa de conversão, indicando que algum processo químico pode estar envenenando o catalisador, como ilustra a Figura 13. Potássio suportado em alumina foi eficaz na transesterificação de óleo em biodiesel.

Garcia et al usando zircônia (S-ZrO₂) obtido pelo método de solvente livre a partir dos precursores ZrOCl₂.8H₂O e (NH₄)SO com uma razão molar 1:6 foi obtida em moinho de ágata e calcinada por 5 horas a 600 °C [18]. Também, foi obtido pelo método de precipitação a partir de oxicloreto de zircônia e hidróxido de amônio o composto SO₄/ZrO₂. Neste trabalho, a estrutura das fases, como mostrado na Figura 14 difere para os compostos obtidos pelo método de impregnação e do solvente livre, comparado com o padrão ZrO₂ obtido a partir oxicloreto de zircônio hidratado a 600 °C. A difração de raios X demonstra três padrões diferentes correspondendo às amostras, sendo duas cristalinas e uma amorfa.

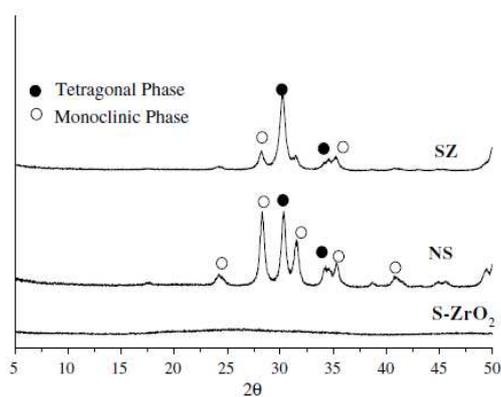


Figura 14: Difração de raios X do catalisador. Adaptado referência 18.

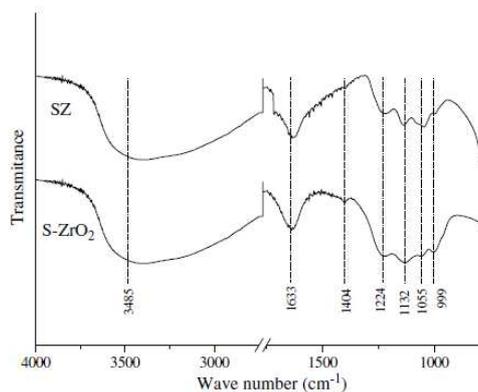


Figura 15: Infravermelho. Adaptado referência 18.

Todavia o espectro de infravermelho indica a mesma espécie de sulfeto presente nos compostos SZ e S-ZrO₂, como indica a Figura 15. O sulfeto de zircônia preparado pelo método do solvente livre (S-ZrO₂) é mais efetivo que a zircônia sulfa quitada normal. Esta alta atividade não pode ser apenas explicada levando em consideração as respectivas áreas BET, de 126 e 89 m²/g, mas também a o tipo da espécie de sulfeto. A fase tetragonal é possivelmente um fator importante na formação de sítios ácidos de Bronsted. A fase amorfa S-ZrO₂ tem muito mais sítios ácidos para a transesterificação de óleos vegetais.

Kalsilite (KAlSiO₄) foi usado como catalisador heterogêneo para a transesterificação de óleo de soja com metanol [19]. A difração de raios X indica que a calcinação a 1200 °C produz cristalização da KAlSiO₄. Também indica que não há outras fases de potássio, sugerindo um estado de compensação de carga completa de K⁺ para a substituição de Al³⁺ para Si⁴⁺. O pó forma aglomerados, consistindo de partículas finas. Os catalisadores foram muito porosos, com poros variando de 0,2 a 1,0 μm, que forneceu passagens para os reagentes para acessar os sítios ativos (Figura 16).

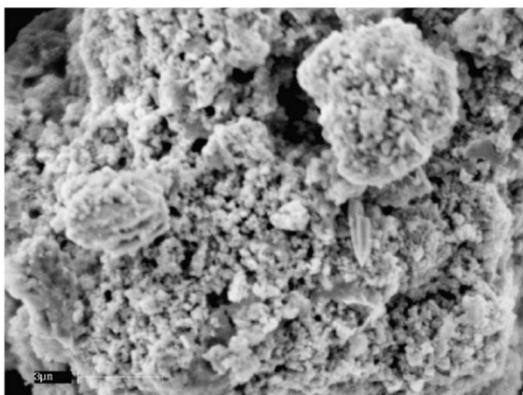


Figura 16: Microscopia eletrônica Adaptada referência 19

A adição de LiNO_3 a este catalisador exibiu uma melhor performance para a transesterificação de óleos. A Figura 17 exibe o difratograma do catalisador.

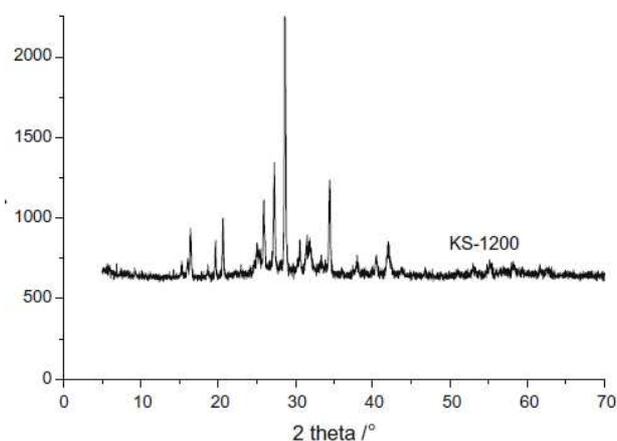


Figura 17: Difração de raios x do catalisador. Adaptada referência 19

Gama alumina foi usada como suporte para hidróxido de sódio ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{NaOH}$), formando um catalisador heterogêneo. Este foi comparado com NaOH , que desta forma, é um catalisador homogêneo. O suporte foi impregnado em solução aquosa e calcinado a temperatura de 673 K por 12 horas [20].

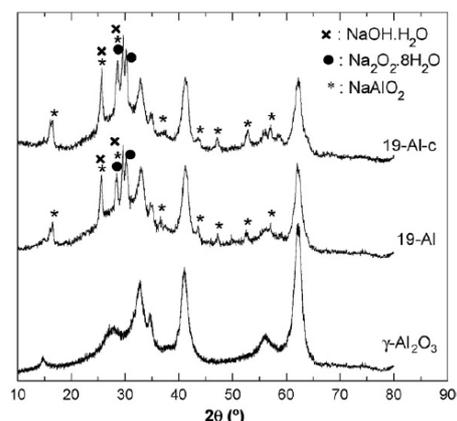


Figura 18: Difração de raios X.
Adaptada referência 20.

A difração de raios X fornece informações sobre as estruturas dos compostos secos a 353 K e do composto calcinado a 673 K. A difração indica, Figura 18, claramente a presença de NaOH e Na₂O₂ em ambos os compostos, bem como aluminato de sódio NaAlO₂. Este resultado indica que o hidróxido de sódio foi bem suportado. A introdução do hidróxido de sódio no suporte gama alumina conduz a uma diminuição da área BET, e conseqüentemente afeta a textura, como por exemplo, os poros do suporte. Fica bem evidente, que, por ser solúvel o hidróxido de sódio, utilizado como catalisador homogêneo para biodiesel apresenta um rendimento maior em comparação com γ -Al₂O₃/NaOH e que a formação de metóxido de sódio depende da área superficial do catalisador e também das propriedades de textura do suporte.

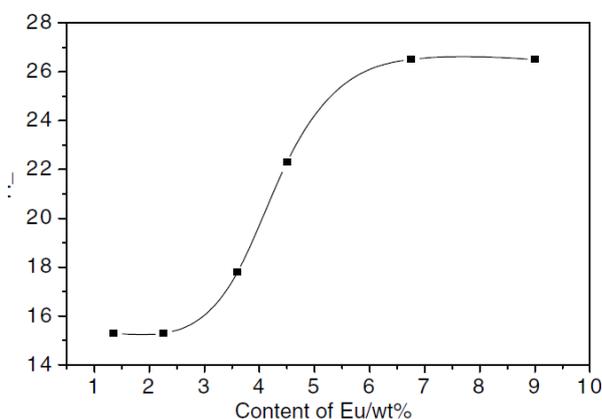


Figura 19: Basicidade do composto.
Adaptada referência 21.

Uma superbase de $\text{Eu}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ preparada por impregnação, foi usado para a transesterificação de óleo por Li et al [21]. A forte basicidade em função da concentração de európio foi estudada, e que o aumento de európio aumenta também a basicidade até a saturação, como ilustra a Figura 19. O rendimento máximo foi da ordem de 63%. A reutilização do catalisador mostrou um decréscimo na taxa de transesterificação, bem como uma diminuição da área BET das amostras. O decréscimo do rendimento pode estar associado ao decréscimo da área superficial destes catalisadores.

Como mostrado nos diversos artigos [22, 23, 24, 25, 26, 27, 28, 29, 30] os autores que propuseram sistemas catalíticos dos mais diversos, mas não teve grandes preocupações com a forma da estrutura/ microestrutura dos suportes. Nestes artigos o enfoque principal sempre foi os testes catalíticos de sistemas heterogêneos, bem como os mecanismos de otimização da conversão dos óleos para biodiesel. Em geral os aspectos abordados foram os tempos de reação, a razão molar catalisador/óleo e a temperaturas. Desta forma, o enfoque primordial desta tese é a abordagem das relações estruturais do suporte e as propriedades de superfícies contidas neste suporte, bem como a interação desta superfície com átomos impregnados (Ca, Na, Ti) e suas relações com a atividade catalítica para a transesterificação de óleos em biodiesel

Cristais e suas estruturas

Cristais são arranjos atômicos ou moleculares cuja estrutura se repete numa forma periódica tridimensional. Um exemplo, como mostrado na Figura é o sal de cozinha, NaCl , cuja estrutura consiste em átomos de Sódio e Cloro

dispostos de forma que um átomo de sódio terá sempre átomos de cloro como vizinhos e vice-versa. Esta estrutura produz uma difração de raios X característica que permite identificar o composto. A difração é geralmente mostrada em uma Figura de intensidade por duas vezes o ângulo. O difratograma característico do NaCl é mostrado na Figura 20.

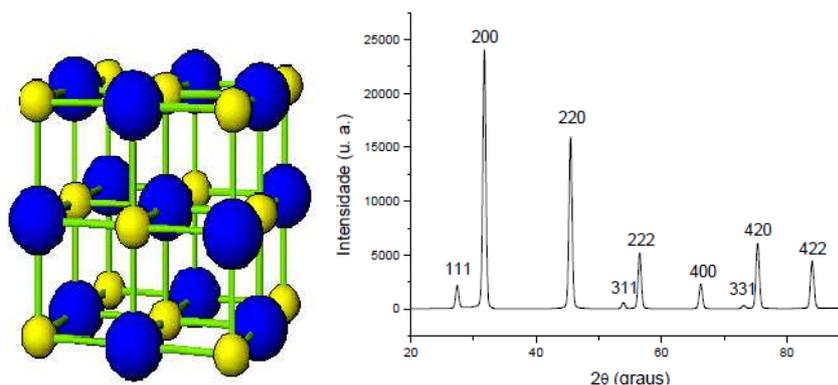


Figura 20: Cella unitária do NaCl e o padrão de difração de raios X correspondente.

A Figura 20 apresenta um exemplo, a célula unitária do NaCl. Cella unitária é a menor estrutura que representa um cristal, isto é, um cristal é formado por diversas celas unitárias arranjadas tridimensionalmente. Esse arranjo periódico é chamado de estrutura cristalina. Existem celas unitárias com sete tipos de simetria: cúbica, tetragonal, ortorrômbica, romboédrica (trigonal), hexagonal, monoclinica e triclinica. O que diferencia esses tipos de celas unitárias é a relação entre seus parâmetros de rede e os ângulos. Os três parâmetros de rede que definem a célula unitária são: Parâmetros a , b e c , que indicam o comprimento dos três eixos. Parâmetros α , β e γ , três ângulos existentes em um vértice da cela. A tabela 5 lista as simetrias e os ângulos Bravais.

Tabela 5: simetrias e os ângulos Bravais para diversas celas.

<i>Sistema</i>	<i>Parâmetros de Rede</i>
Cúbica	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Tetragonal	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Ortorrômbico	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ $a = b \neq c$
Romboédrico	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$
Hexagonal	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ ; \gamma = 120^\circ$
Monoclínico	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$
Triclínico	$a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$

A partir desses sete sistemas, é possível obter as 14 redes de Bravais, ilustradas na Figura 21.

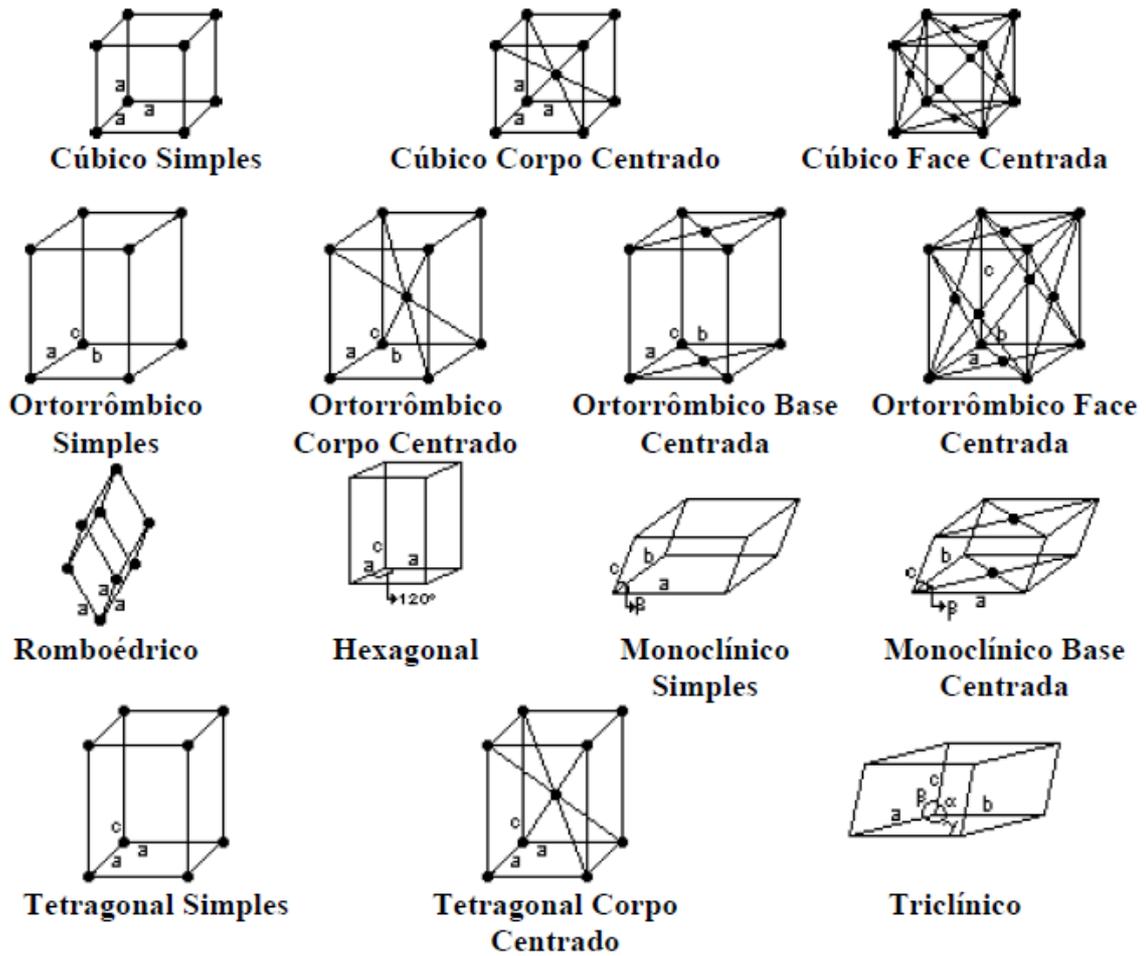


Figura 21: Rede de Bravais

Capítulo 3: Técnicas Experimentais

Neste capítulo serão apresentadas sucintamente as técnicas experimentais utilizadas nesta tese. As técnicas escolhidas dão suporte aos estudos das propriedades de superfície e a interação com átomos depositados nesta superfície, permitindo obter as informações necessárias no estudo das relações estrutura/ superfície [1, 2, 3].

3.1 Isoterma: Área BET

A determinação experimental de isotermas de adsorção pode ser feita mediante técnicas que empregam métodos estáticos ou dinâmicos. Para isso, a amostra necessita ser desgasificada por aumento de temperatura, utilizando processos de evacuação para retirada dos gases presentes nos poros da amostra [1,2,3]. O tratamento quantitativo para adsorção foi proposto primeiramente por Langmuir. A isoterma de adsorção, que representa certa quantidade de gás adsorvido por um sólido em função da pressão de equilíbrio, a certa temperatura constante. A isoterma para a determinação da área BET (área total) é obtida com o auxílio da equação da isoterma de Brunauer-Emmett-Teller, conhecida como isoterma BET. Essa equação pode ser obtida utilizando as seguintes hipóteses para sua dedução: i) Em cada camada, a velocidade de adsorção é igual à velocidade de desorção; ii) O calor de adsorção a partir da segunda camada é constante e igual ao calor de condensação; iii) Quando a pressão $p=p_0$, o vapor condensa como um líquido

ordinário e o número de camadas adsorvidas é infinito. Assim, a equação de BET pode ser escrita:

$$\frac{p}{n^a(p_0 - p)} = \frac{1}{n^a_m c} + \frac{c-1}{n^a_m c} (p/p_0)$$

Os parâmetros desta equação são $c = \text{Exp}\{(E_L - E_i)/RT\}$ e n^a_m que é a capacidade da monocamada. Nessa equação p é a pressão e p_0 é a pressão de referência. Experimentalmente, o método consiste em obter a capacidade da monocamada, de um sólido, a partir de uma isoterma de adsorção física, determinada experimentalmente. A adsorção é feita, geralmente, com nitrogênio líquido a 77 K. Todavia, existem outros gases que podem ser utilizados, dependendo da natureza química da superfície. A Figura 22 abaixo ilustra aparelhos típicos para utilização na determinação da área BET de amostras [1].



Figura 22: Equipamento de adsorção térmica para medida de área BET.

3.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura é uma técnica de análise microestrutural, que é aplicada em várias áreas das ciências. A interação de um fino feixe de elétrons em uma área determinada gera uma gama de sinais que podem ser utilizados para caracterizar as propriedades das substâncias analisadas, tais como topografia, composição etc.

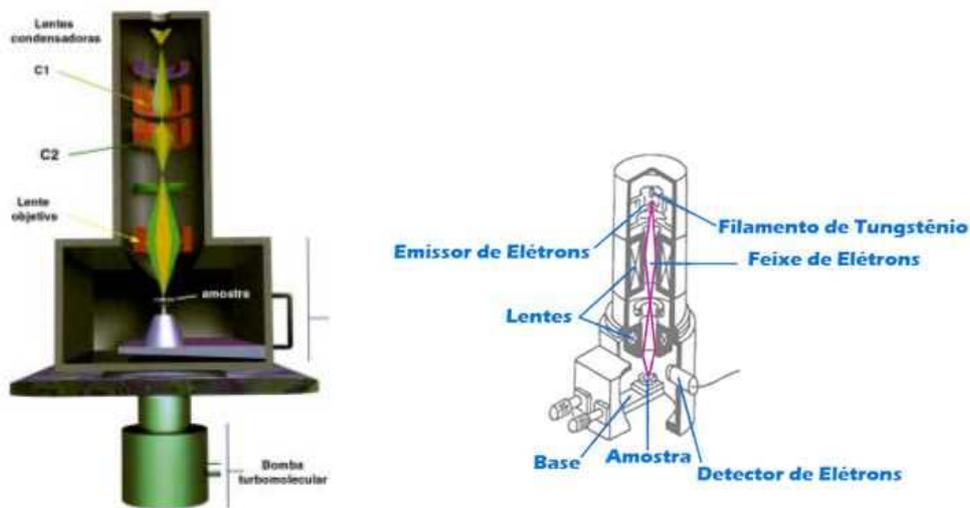


Figura 23: Desenho esquemático de um microscópio eletrônico de varredura

Na microscopia eletrônica, Figura 23, os sinais de maior importância para produção de imagens estão relacionados aos elétrons secundários e elétrons retroespalhados, como explicitado na Figura 24. Grande parte dos elétrons perde energia no seu caminho através do material. Esta energia é liberada da amostra de diferentes formas, dependendo do tipo de interação entre o elétron primário e os átomos da amostra. Como resultado das interações elásticas e inelásticas os elétrons podem se tornar elétrons retroespalhados. Estes elétrons têm sua trajetória desviada em mais de 90 graus em relação ao feixe incidente. Os elétrons retroespalhados mostram dependência com o número atômico e a energia dos elétrons. A utilização dos

elétrons retroespalhados permite a individualização de fases em função do número atômico médio. Os elétrons secundários englobam todos os elétrons com energia inferior a 50 eV. A utilização desses elétrons permite gerar a visualização da topografia da imagem com profundidade de foco [3].

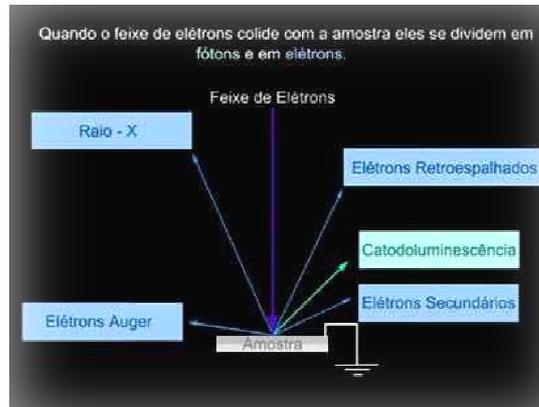


Figura 24: Esquema da interação do feixe com a amostra.

Apesar da complexidade dos mecanismos para a obtenção da imagem, o resultado é uma imagem de muito fácil interpretação. O microscópio eletrônico (MEV) possui resolução na ordem de 2 a 5 nm (20 - 50 Å). Atualmente existem instrumentos com até 1 nm (10 Å) [2].

3.3 Análise Térmica

Análise Térmica se refere a um grupo de técnicas nas quais uma propriedade física ou química de uma substância é monitorada em função do tempo ou temperatura, enquanto a temperatura da amostra, sob uma atmosfera específica, é submetida a uma programação variada. Dentre dessas técnicas estão à análise termogravimétrica, a calorimetria diferencial exploratória e a análise térmica diferencial, entre outras. Cada uma dessas técnicas pode dar informações sobre processos térmicos observados na substância em análise [3].

3.4 Termogravimetria (TG)

A termogravimetria é a técnica na qual a mudança da massa de uma substância é medida em função da temperatura enquanto esta é submetida a uma programação controlada. A mudança na massa é determinada por uma termobalança.

3.5 Análise Térmica diferencial (DTA)

É a técnica na qual a diferença de temperatura entre uma substância e um material de referência é medida em função da temperatura enquanto a substância e o material de referência são submetidos a uma programação controlada de temperatura.

3.6 Calorimetria Diferencial de varredura (DSC)

Nesta técnica tanto a amostra quanto referência, ambos são controlados a mesma temperatura durante o ciclo térmico programado. Para isso é necessário a correção da temperatura da amostra durante eventos térmicos, a compensação térmica. Isso é feito mantendo o mesmo fluxo de calor, tanto para a amostra como para o cadinho de referência. É então o processo registrado durante o ciclo térmico. Nesse tipo de análise, picos endotérmicos são relacionados à fusão, perda de massa, desorção ou redução e picos exotérmicos estão relacionados à cristalização, polimerização, cura, oxidação, degradação oxidativa e adsorção.

3.7 Difração de Raios X

A difratometria de raios X é uma das principais técnicas de caracterização estrutural de materiais cristalinos, tanto para monocristais quanto para substâncias na forma de pó. Os raios X são produzidos quando uma substância é irradiada por um feixe de partículas ou fótons de alta energia. O método mais utilizado para produzir raios X é fazendo com que um elétron de alta energia (gerado no cátodo do tubo catódico) colida com um alvo metálico (ânodo). Quando o alvo é bombardeado por elétrons, o espectro obtido é mostrado na Figura 25 [2,3].

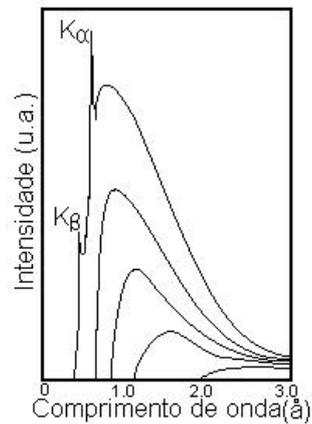


Figura 25: Espectro de emissão de raios X.

O espectro consiste de uma banda larga de radiação contínua. A radiação contínua é produzida pela desaceleração dos elétrons de alta energia pelos elétrons do átomo do elemento alvo. Existe um comprimento de onda mínimo, λ_{\min} para um máximo potencial de aceleração V dos elétrons incidentes; ou seja:

$$\lambda_{\min} = \frac{hc}{V} = \frac{12.398}{V} (\text{Å}) \quad (1)$$

A produção da radiação acontece na interação entre os elétrons do átomo alvo e a partícula incidente. Partículas do átomo alvo podem ser removidas da sua posição atômica, e deixar o átomo em estado ionizado. O elétron livre é, então, denominado foto-elétron, e que sairá do átomo. A região do espectro eletromagnético de raios X está no intervalo da ordem da distância interatômica, por isso são usados em análise estrutural. O comprimento de onda dos raios X está na região dos raios γ e a de raios ultravioleta. Em energia, tal intervalo corresponde 0.1keV e 100 keV. De um modo geral, as difrações do feixe de raios X formam um padrão característico em uma chapa fotográfica, como ilustra a Figura 26. Modernamente a chapa fotográfica é trocada por um detector CCD.

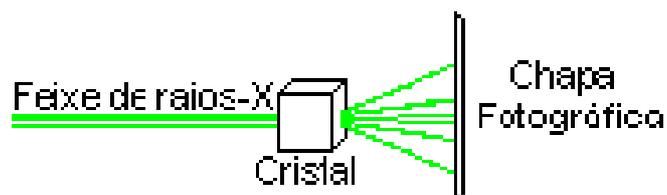


Figura 26: Feixe de raios X difratados por um cristal

A difração de raios X pode ser analisada em diferentes níveis, sendo o mais básico o espalhamento por um único elétron, que pode ser incoerente ou coerente. No espalhamento coerente, a onda espalhada tem direção definida, mesma fase e mesma energia em relação à onda incidente. Neste caso há um espalhamento elástico. No espalhamento incoerente, a onda espalhada não tem direção definida. Ela não mantém a fase nem a energia (Efeito Compton). A colisão é inelástica, e a energia referente à diferença entre a onda incidente e a onda espalhada traduz-se em ganho de temperatura (vibração do átomo). Como o comprimento de onda dos raios X é da ordem de grandeza das distâncias interatômicas em uma molécula (ou da dimensão de um átomo) e

quando ele incide sobre uma substância qualquer, há interação com os elétrons nos orbitais atômicos e os raios X são espalhados. Isso dá origem à difração de raios X, a qual irá conter informações sobre as posições relativas entre os átomos e, portanto, da estrutura cristalina do material que causou a figura de difração. A difração de raios X acontece quando a equação de Bragg é satisfeita.

$$\lambda = 2d \sin \theta \quad (2)$$

sendo d a distância entre planos da estrutura cristalina, definido pelos índices de Bragg (hkl), θ o ângulo entre o feixe de raios X difratado e o incidente, λ é o comprimento de onda do raios X. A Figura 27 representa a condição para a lei de Bragg, para que ocorra a difração de raios X.

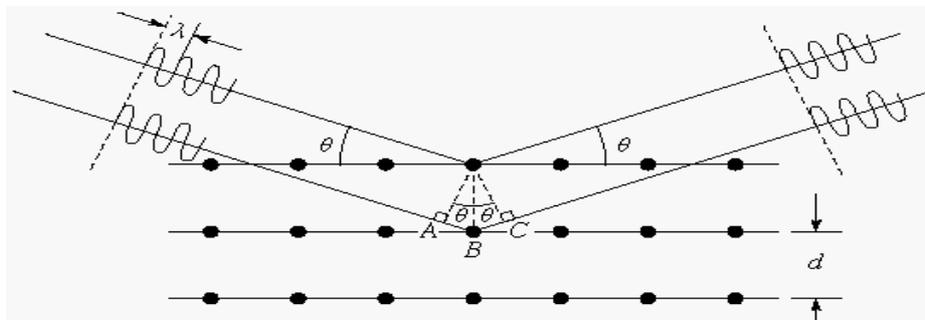


Figura 27: Esquema da difração de raios X para um conjunto de planos.

As linhas horizontais representam os planos cristalinos (hkl), e as setas representam os raios X incidentes e refletidos no cristal. O segmento ABC é a diferença de caminho seguido pelos raios 1 e 2. ABC é o que o raio 2 vai percorrer a mais que o raio 1. Se esse segmento mede exatamente 1 comprimento de onda, tem-se um pico correspondente à primeira ordem da

difração. Da figura temos que $AB = BC = d \sin \theta$. Portanto, $ABC = 2 d \sin \theta$. Quando a Lei de Bragg é obedecida, aparece um pico de difração.

Assim, a difração de raios X é uma excelente ferramenta de caracterização de materiais, permitindo um estudo detalhado da estrutura cristalina, como também a análise quantitativa de fases, determinação de tamanho de cristalito e microdeformação, determinação do grau de orientação preferencial (textura), determinação da cristalinidade, etc. Pode ser usada no estudo de materiais de interesse tecnológico que se apresentam, normalmente, na forma policristalina (pós), permitindo aferir suas propriedades tais como fases, microdeformação da cela, volume, etc.

Além da identificação de fases, a difração de raios X permite, com o auxílio da equação de Caglioti, calcular o comprimento da meia altura (FWHM), Figura 28, dos picos de difração. Isso pode ser feito utilizando a equação 1:

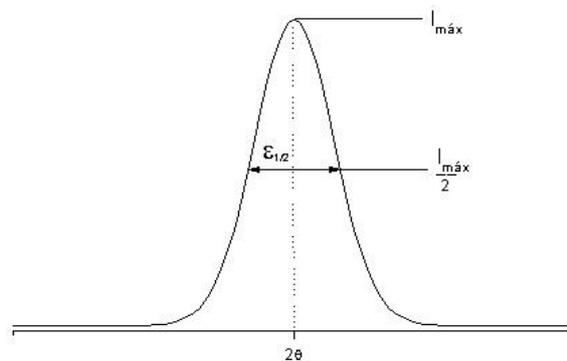


Figura 28: Pico de difração de raios X e a largura a meia altura.

$$FWHM^2 = U \operatorname{tg}^2(\theta) + V \operatorname{tg}(\theta) + W \quad (3)$$

Sendo que os parâmetros U, V e W podem ser obtidos de um refinamento estrutural, ou de uma medida direta nos picos do difratograma e

com a equação Scherrer determinar o tamanho dos cristalitos, com o auxílio da equação 2. O tamanho (D) dos cristalitos pode ser obtido por:

$$D = \frac{k\lambda}{\beta_L \cos \theta} \quad (4)$$

A utilização da equação de Scherrer deve ser feita após a correção instrumental. Neste caso, β_L é a largura do pico a meia altura é expresso pela equação 3.

$$\beta_L = \sqrt{\beta_{\text{exp}}^2 - \beta_{\text{inst}}^2} \quad (5)$$

A microdeformação pode ser obtida por meio da análise do gráfico de Williamson-Hall. Esse gráfico permite extrair o índice de microdeformação e o tamanho da partícula a partir das posições dos picos nos padrões de difração. É uma melhor estima porque leva em consideração um conjunto de pontos. A linearidade do gráfico de Williamson-Hall indica os valores médios da microdeformação e do tamanho de partícula. Dessa forma, pode-se escrever a equação 4:

$$\frac{\beta_L \cos \theta}{\lambda} = \frac{k}{D} + \frac{4\varepsilon}{\lambda} \sin \theta \quad (6)$$

Nesta equação β_L é a largura a meia altura (FWHM), k é uma constante que tem valor igual que pode ser entre 0,9 a 1,28 e ϵ é a microdeformação. Para cristalitos esféricos utiliza-se a constante k com valor igual a um ($k=1$).

3.9 Método de Rietveld

Métodos de Rietveld é o método de caracterização que faz uso da difração de raios X ou de nêutrons e são usados para indexação de fases cristalinas, refinamentos de cela unitária, determinação de tamanho de cristalito e microdeformação de rede, análise quantitativa de fases, etc. O método de Rietveld tem como característica fundamental o ajuste de um difratograma a um padrão difratométrico teórico, permitindo assim extrair informações da estrutura cristalina e informações analíticas dos materiais. O padrão difratométrico de um material cristalino pode ser entendido como um conjunto de picos individuais cujas características dos picos: altura, posição, largura, forma e área, são dependentes do tipo de átomos e de sua posição no agrupamento atômico repetitivo que forma um cristal.

O modelo estrutural adaptado por Rietveld (Young, 1995) inclui vários tipos de parâmetros, entre os quais: Parâmetros da estrutura cristalina, parâmetros do perfil das reflexões, parâmetros globais e parâmetros da intensidade. Os parâmetros da estrutura cristalina incluem: as coordenadas (x,y,z) da posição dos átomos na cela unitária; os deslocamentos atômicos; a densidade ocupacional das posições atômicas; as dimensões (a,b,c) da cela unitária e os ângulos (α,β,γ), tensões e deformações; textura; tamanhos de cristalitos; discordância e defeitos planares. Os parâmetros do perfil das reflexões englobam a largura das reflexões e a forma do pico, e os parâmetros

globais incluem a função da radiação de fundo e parâmetros de correção que incluem o zero da escala 2θ , deslocamento da amostra e absorção. Os parâmetros de intensidade incluem o fator de escala que ajusta a altura de todas as reflexões do padrão difratométrico às do difratograma. Todos esses parâmetros servem para calcular por meio de um algoritmo, um padrão difratométrico adequado à fase que se pretende analisar. Este padrão calculado é comparado então com o difratograma observado. A diferença entre ambos é então minimizada fazendo variar os parâmetros no modelo estabelecido. O processo de minimização é baseado no princípio dos mínimos quadrados. Esta operação é denominada de refinamento estrutural. Assim, o método de Rietveld é um método iterativo que envolve o refinamento de um difratograma a partir do ajuste do padrão difratométrico, registrado na forma digitalizada, de uma amostra experimental simples ou com várias fases. O método pode utilizar um ajuste empírico a partir da forma do pico ou um ajuste a partir de parâmetros fundamentais que são características experimentais.

No ajuste empírico, os métodos utilizados para modelar a forma do pico são funções tais como: de Gauss, Lorentziana, Voigt, Pseudo-Voigt e Pearson VII. No ajuste por parâmetros fundamentais de difração de raios X. Assim, o método Rietveld faz uso da minimização por mínimos quadrados residual. Qualquer programa deve procurar minimizar a função S_y , que corresponde à soma sobre todos os pontos do padrão, entre a intensidade observada e calculada. Matematicamente pode ser calculada pela equação 5:

$$S_y = \sum_i w_i (y_i - y_{ci})^2 \quad (7)$$

sendo y_i é a intensidade observada para o i -ésimo ponto, y_{ci} é a intensidade calculada no i -ésimo ponto e $w_i = 1/y_i$. As intensidades calculadas e implementadas no programa a cada passo podem ser determinadas a partir do módulo quadrático do fator de estrutura. Assim y_{ci} pode ser escrita:

$$y_{ci} = s \sum_i L_k |F_k|^2 \phi(2\theta_i - 2\theta_k) P_k A + y_{bi} \quad (8)$$

S é o fator de escala, k_x representa os índices de Miller. L_k é a função que inclui o fator de Lorentz de polarização e multiplicidade, é a função perfil da reflexão. P_k é a função de orientação preferencial, A é o fator de absorção, F_k é o fator de estrutura da k -ésima reflexão. y_{ci} é a intensidade da linha de base para o i -ésimo ponto. Desta forma L_k , equação 7, pode ser definido como:

$$L_k = \left(\frac{1 + \cos^2 2\theta}{2} \right) \left(\frac{1}{\sin^2 \theta \cdot \cos \theta} \right) \quad (9)$$

O fator de estrutura pode ser calculado, equação 8, por:

$$F_K = \sum_j N_j f_j \exp[2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)] \exp(-2M_j) \quad (10)$$

Nesta expressão h, k, l , são os índice de Miller, N_j é a multiplicidade de ocupação do sítio, f_j é o fator de espalhamento, x_j, y_j, z_j , são as posições dos átomos na cela unitária para os j -ésimos átomos e $2M_j$ o fator de Debye-Waller, que pode ser expresso como:

$$M_j = 4\pi^2 u_s^2 \text{sen}^2 \theta / \lambda^2 \quad (9)$$

onde u_s^2 expressa o deslocamento térmico quadrático médio do j-ésimo átomo ao longo do vetor recíproco H. Outro parâmetro importante é o refinamento da função “background”. A função “linha de base” desenvolvida por Wiles e colaboradores é expressa por []:

$$y_{bi} = \sum_{n=0} B_n \left[\left(\frac{2\theta_i}{BKPOS} \right) - 1 \right]^n \quad (10)$$

Sendo que o termo BKPOS se refere ao valor que deve ser inserido na função “background”. No refinamento é necessário implementar as funções do perfil, que deve ser de acordo com o comprimento de onda no experimento de difração. A função pseudo- Voigt (PV) pode ser definida como uma combinação de Lorentzianas (L) e Gaussianas (G), escrita na forma:

$$PV = \eta L + (1 - \eta)G \quad (11)$$

Nesta equação (11) η é parâmetro que fornece a contribuição em porcentagem da função Lorentziana e da função Gaussiana que contribuem para o perfil do pico. Esse fator também pode ser refinado como uma função linear de 2θ . Assim equação (12) pode ser escrita na forma:

$$\eta = NA + NB(2\theta) \quad (12)$$

As funções de Gauss e Lorentz que são utilizadas na pseudo- Voigt podem ser definidas com G representando a função Gaussiana (13) e L à função Lorentziana (14):

$$G = \frac{C_0^{1/2}}{\pi H_k} \exp \left[\frac{-C_0(2\theta_i - 2\theta_k)^2}{H_k^2} \right] \quad (13)$$

$$L = \frac{C_1^{1/2}}{\pi H_k} \left[1 + \frac{C_1(2\theta_i - 2\theta_k)^2}{H_k^2} \right]^{-1} \quad (14)$$

As constantes que estão nas equações podem ser definidas como:

$$C_0 = 4 \ln 2 \text{ e } C_1 = 4$$

Em um refinamento, a confiabilidade que a função atinja um mínimo deve ser garantida. Esta confiabilidade que o mínimo da função S_y seja atingido são garantidos por parâmetros chamados de fatores de confiança. Esses fatores de confiança contêm a intensidade integrada dos picos calculados e a observada. Essas intensidades integradas estão relacionadas com a estrutura cristalina. Assim, esse índice avalia a qualidade do modelo refinado da estrutura cristalina.

Esses R fatores podem ser escritos na forma (15):

$$R_{bragg} = \frac{\sum_i |I_i(obs) - I_i(cal)|}{\sum_i I_i(obs)} \quad (15)$$

O fator R_{wp} (16) pode ser considerado um bom fator, e indica que esse fator está convergindo para valores pequenos, isto é, o refinamento está sendo bem sucedido.

$$R_{wp} = \left[\frac{\sum_i w_i (y_i(obs) - y_i(cal))^2}{\sum_i w_i (y_i(obs))^2} \right]^{1/2} \quad (16)$$

Outro fator de confiança, R_e (17), que indica por meio do perfil do padrão o limite mínimo que a simulação pode atingir, ou seja, o limite mínimo em que R_{wp} pode atingir. R_e pode ser escrito na forma:

$$R_e = \left[\frac{(N - P)}{\sum_i w_i y_i(obs)} \right]^{1/2} \quad (17)$$

Nesta equação N é o número de parâmetros e P o número de parâmetros refinados. Outra função do R_e é a utilização para extrair o fator de confiança, representando geralmente por Q . Este fator é calculado pela razão entre R_{wp} e R_e .

3.10 Programa DBWS

O programa utilizado para fazer o refinamento de Rietveld neste trabalho foi DBWS 2.3 com interface desenvolvida por Sasaki et al da Universidade Federal do Ceará. Nesse programa, há um arquivo de entrada no formato de texto. Esse arquivo contém todos os dados da estrutura de um material similar ao da amostra estudada. Nesse arquivo existe uma sequência de “codewords”, que determinam quais parâmetros instrumentais e estruturais a serem refinados. Uma sequência apropriada pode ser essa: Refinamento inicial dos parâmetros instrumentais, tais como o fator de escala, deslocamento da posição da amostra, parâmetros de “background”, W e os parâmetros de assimetria. Os parâmetros de assimetria e W estão associados diretamente com a largura à meia altura do pico. Em seguida refinam-se os parâmetros da rede a , b , c e os parâmetros térmicos. Na Tabela 6 está listada uma possível ordem de refinamento.

Tabela 6: Possível ordem de refinamento.

<i>Codeword</i>	<i>Parâmetros</i>
1	Fator de escala
2	Deslocamento da amostra
3	Coefficientes background
4	W
5	NA, NB
6	a , b , c
7	Coefficiente térmico isotrópico
8	Fator de ocupação do átomo no sítio
9	V
10	U

Os resultados dos refinamentos são extraídos em um arquivo de saída gerado pelo DBWS. Neste arquivo está calculado o tamanho de partícula e também a microdeformação. Todavia antes de se obter tais parâmetros se faz necessário corrigir a divergência do feixe de raios X, contida na largura do pico das amostras, por meio dos valores de W , V , U obtidos do refinamento padrão

de silício. Este procedimento foi seguido em todos os refinamentos no corpo deste trabalho.

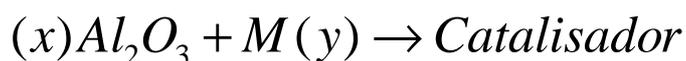
Capítulo 4: Preparação de Amostras e Testes Catalíticos

4.1 Materiais para Síntese das Amostras

Os precursores utilizados são todos analíticos. Como suporte foi usado a alumina, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, da marca Merck, com grau de pureza de 99,99%. Os impregnante usados foram Anatase (TiO_2), com grau de pureza de 99,9%, da marca Merck, óxido de cálcio (CaO), 95% , marca Vetec e o hidróxido de sódio (NaOH), marca nuclear com pureza acima 95 %. Todos os componentes são pós com partículas da ordem de micrometros.

4.2 Sínteses de Amostras

Partindo de precursores analíticos, estes foram submetidos à moagem de alta energia em moinho do tipo planetário, Figura 29, marca Retsch, modelo PM 100, mantendo as seguintes condições constantes: Estequiometria, rotação e também a razão massa amostra/ massa bola. As amostras foram moídas mantendo uma rotação de 300 RPM e a atmosfera livre. Neste processo de moagem a relação entre os precursores e catalisador foi de acordo com a equação:



onde M pode ser TiO_2 , CaO , NaOH



Figura 29: Moinho tipo planetário

As amostras foram moídas em cadinho de alumina, com esferas também de alumina. Este procedimento se fez necessário para evitar a contaminação, visto que na mecanosínteses, a transferência de energia é alta, o que pode levar a contaminação através da parede do cadinho e das esferas utilizadas na moagem.

4.3 Análise das Amostras

As amostras obtidas foram caracterizadas seguindo o algoritmo da Figura 30. Todas as amostras foram submetidas a tratamento térmico diversos por a fim de ativar o catalisador e garantir homogeneidade. As propriedades destes sistemas foram caracterizadas por um conjunto de técnicas apropriadas para o estudo de catálise, e em especial para este trabalho. As técnicas utilizadas foram descritas no capítulo 3.

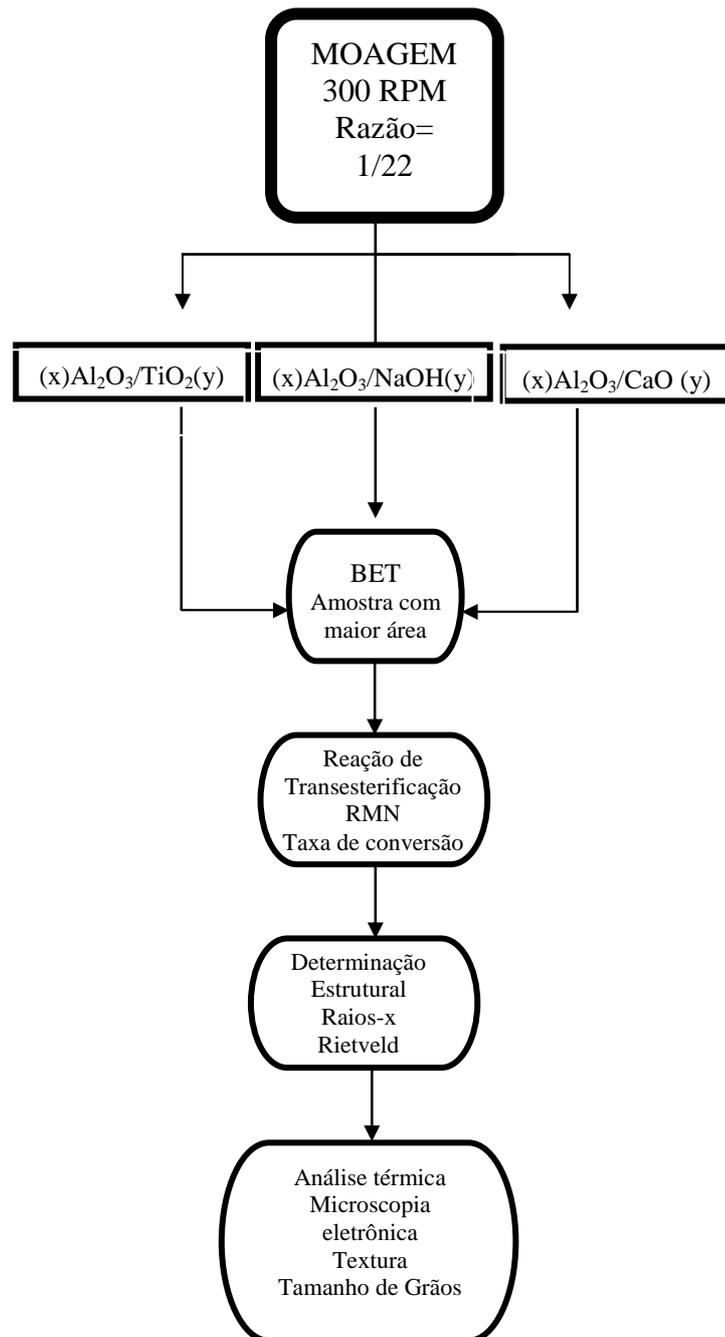


Figura 30: Conjunto de técnicas utilizadas.

4.4 Ensaios Catalíticos para reação de transesterificação de óleos

Os testes das propriedades catalíticas dos sistemas estudados foram realizados em um sistema com refluxo, com temperatura em torno de 65 °C. A reação foi realizada com 40 gr de óleo refinado para 10 gr de álcool metílico,

mantendo o sistema agitado magneticamente, na presença dos sistemas estudados. O catalisador (1 grama) é adicionado previamente no álcool metílico que é mantido e um recipiente fechado sobre agitação magnética por 6 horas a temperatura ambiente. A seguir, o álcool com o catalisador é adicionado ao óleo, com o óleo a temperatura de 50 °C. O sistema é vedado para evitar a evaporação do álcool. Com o sistema fechado, a temperatura é controlada em torno de 65 °C. A taxa de conversão do óleo em biodiesel foi determinada por RMN ¹H. Gelbard et al utilizou RMN ¹H para quantificar as reações envolvendo a metanólise de óleos vegetais. O processo utiliza-se da relação entre a área dos sinais referentes aos hidrogênios do grupo metilênico α-carbonílico (-OCOCH₂-) e a área dos hidrogênios metoxílicos (CH₃OCO-). Assim a quantificação da taxa de conversão é dada na forma:

$$Y\% = 100 \left(\frac{2A}{3B} \right)$$

Onde B se refere à área dos picos relativos aos hidrogênios α-carbonílico e A aos hidrogênios metoxílicos, de acordo com o modelo mostrado na Figura 31.

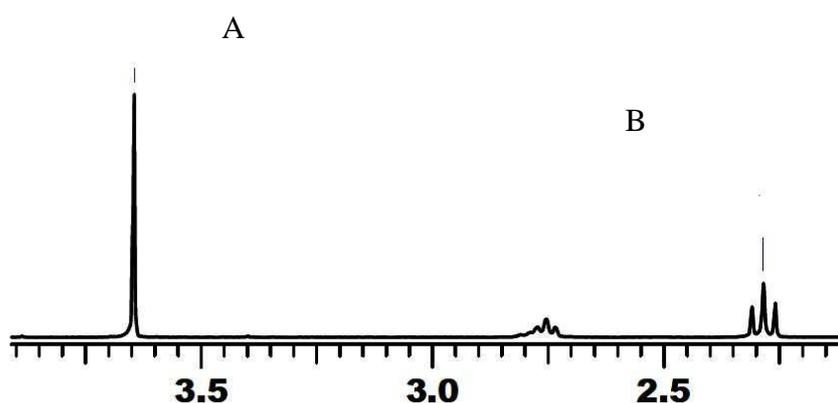


Figura 31: A razão de área dos picos A e B está relacionada ao valor da porcentagem de conversão.

Capítulo 5: Resultados e Discussões

5.1 Introdução: Suporte

Neste capítulo serão apresentados os resultados obtidos nos três sistemas, objetos de estudo desta tese. Nesses sistemas, o suporte utilizado foi a alumina ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$). O diagrama da Figura 32 ilustra o porquê da escolha da alfa alumina como objeto de estudo [1, 3].

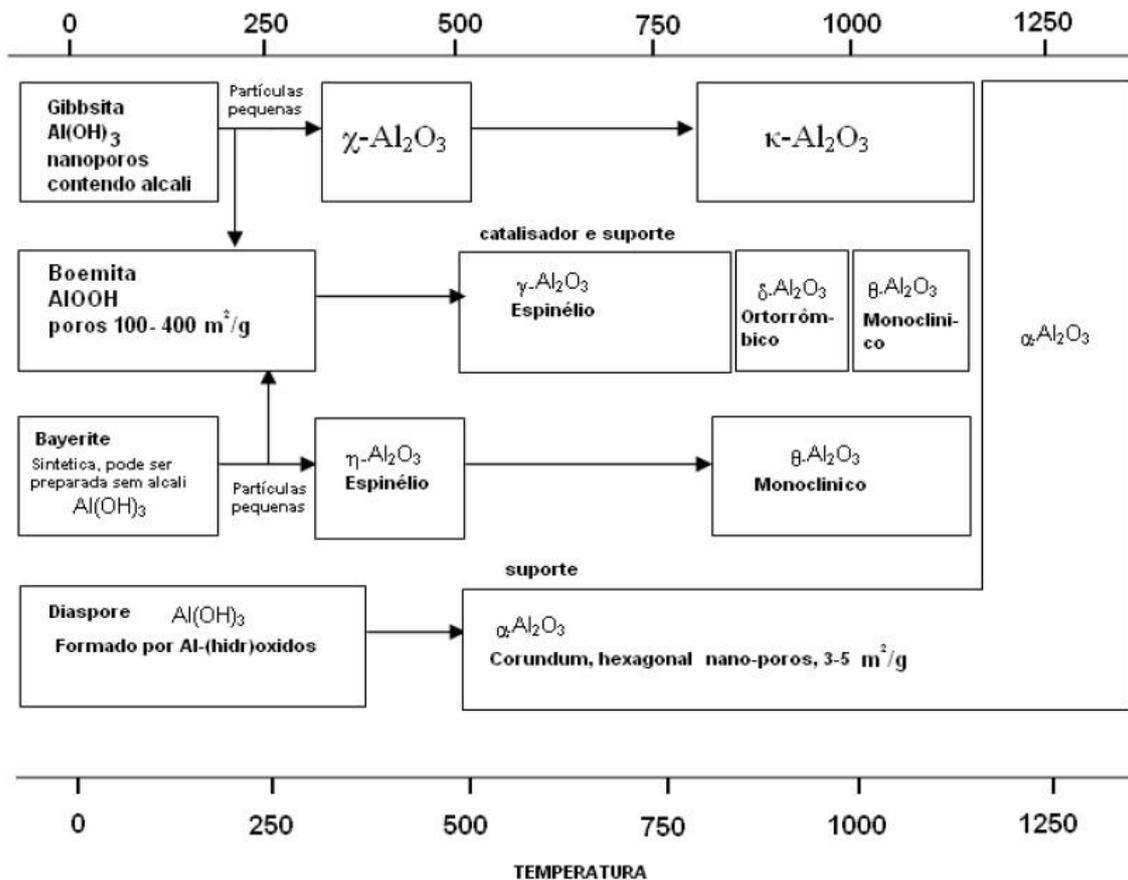


Figura 32: Diagrama da fase obtida das aluminas em função da temperatura ($^{\circ}\text{C}$). Quando a temperatura aumenta todas as fases convergem para alfa alumina.

Como a alumina é a forma mais estável dos trióxidos de alumínio em relação à temperatura, essa fase pode ser utilizada como suporte para uma ampla gama de sistemas/aplicações [1,2,3]. Entretanto, a compactação estrutural desse material pode impedir que o mesmo seja usado como suporte em diversas aplicações práticas [31]. Neste aspecto, a mecanossíntese pode introduzir defeitos e promover a impregnação/introdução de átomos nessa estrutura fechada. Isso acontece porque, durante a moagem, os tamanhos das partículas diminuem, pois a transferência de energia mecânica por parte das esferas para a amostra é grande e eficiente. O tamanho final das partículas dependerá de fatores como velocidade de rotação, tempo de moagem e da razão entre a massa das esferas e a massa das amostras, e também das características intrínsecas de cada amostra/sistema.

Na fase alfa, a alumina está na forma mais compactada, com o volume menor da cela unitária [31]. Como a superfície não apresenta propriedades ácidas ou básicas, esta forma é geralmente utilizada para deposição de metais nobres. Por ser a forma mais estável a temperaturas elevadas e, possuir grande resistência mecânica, a alumina é um suporte eficiente para sistemas que necessitam de estabilidade térmica. A Figura 33 indica que todas as fases trióxido de alumínio convergem para a estrutura hexagonal compacta da alfa alumina. Como exemplo, a gama alumina ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) que possui alta área superficial, entre 50 e 300 m^2/g , mesoporos entre 5 e 15 nm, e volume dos poros em torno de 0,6 cm^3/g . Estes parâmetros da fase mudarão quando a temperatura for elevada, e desta forma as propriedades desse suporte convergem para as da fase alumina. Para evitar isso, e para que o suporte continue com as propriedades citadas, em alguns catalisadores é adicionado

óxido de lantânio para elevar a temperatura de transição entre a fase gama e a fase alfa. No caso da alumina, um dos inconvenientes desta forma de estrutura é a sua baixa área superficial, de somente alguns metros quadrados por grama.

Neste trabalho a alumina utilizada como precursora tem área superficial de aproximadamente $0,5 \text{ m}^2/\text{g}$, determinada por adsorção de nitrogênio a 77 K pelo método estático, e calculado com a equação BET. Os parâmetros estruturais obtidos com o método refinamento de Rietveld para a estrutura hexagonal da alumina resultam em $a=b = 4,7596(9) \text{ \AA}$ e o parâmetro $c = 12,993(1) \text{ \AA}$, volume da cela unitária de $254,9 \text{ \AA}^3$ e densidade de $3,930 \text{ g/cm}^3$. O difratograma de raios X, Figura 33, revela a estrutura do suporte e a Figura 34 ilustra o refinamento Rietveld para o mesmo suporte. Neste trabalho, o refinamento considerou a correção para os parâmetros U, V e W. Para correção da largura de linha foi usado o padrão de silício (Si). Nesse caso, os parâmetros U, V e W foram respectivamente $0,0070(7)$, $-0,0055(9)$ e $0,0169(4)$. Como o silício tem picos de difração próximos aos da alumina, isso possibilita a utilização da equação de Scherrer para o cálculo do tamanho médio dos cristalitos.

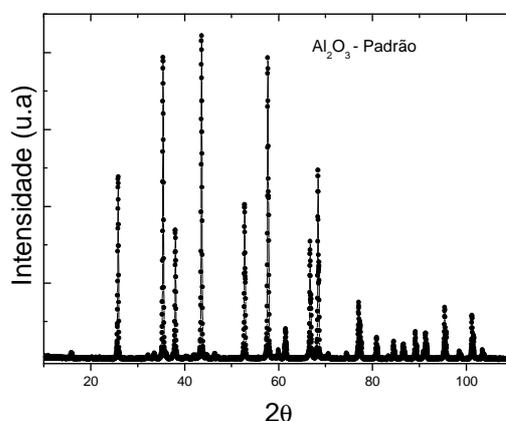


Figura 33: Difração de raios X da alfa alumina. Padrão para o suporte em todos os sistemas.

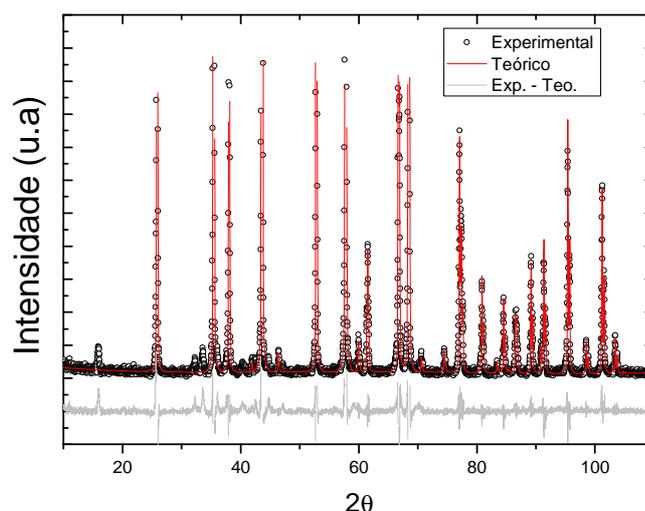


Figura 34: Refinamento de Rietveld da alfa alumina. Padrão para o suporte em todos os sistemas.

A partir dos resultados do refinamento foi possível calcular a distância entre os átomos do sítio octaedral, da alumina, que estão listados na Tabela 7 e, desenhar a cela unitária para a fase hexagonal. Nesse desenho, os sítios mostrados têm a mesma distância entre os átomos, o que acarreta que ambos serem considerados sítios idênticos. A cela unitária alumina possui 46 átomos, como ilustra a Tabela 7.

Tabela 7: Distância entre os átomos de um sítio octaedral. Ao lado o desenho da cela unitária.

Distância em (Å) entre os átomos - Sítio octaedral da α -alumina	
1-27 = 1.8528(1)	
1-25 = 1.9746(1)	
1-13 = 1.9746(2)	
1-15 = 1.8528(0)	
1-19 = 1.9746(1)	
1-41 = 1.8528(0)	

O conjunto de desenhos listados a seguir indica, por diversas perspectivas, a estrutura relativamente fechada da alumina, Figuras 35, 36, 37, 38, 39.

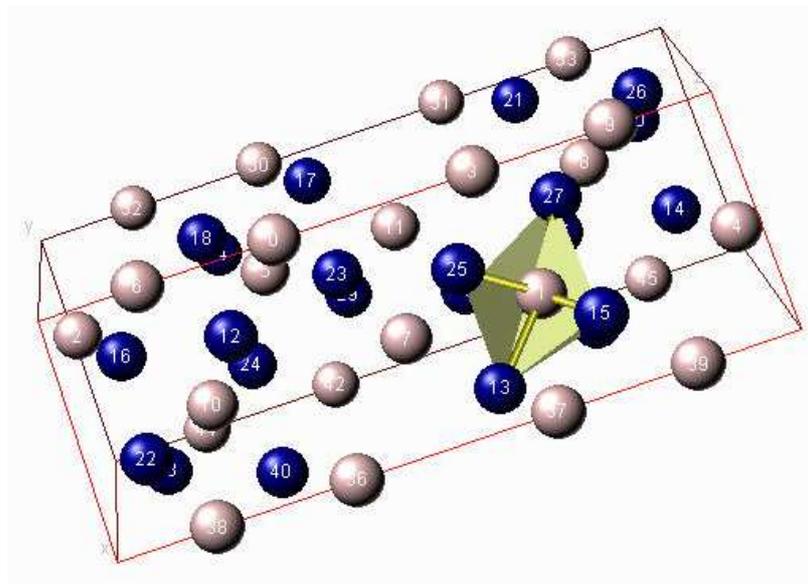
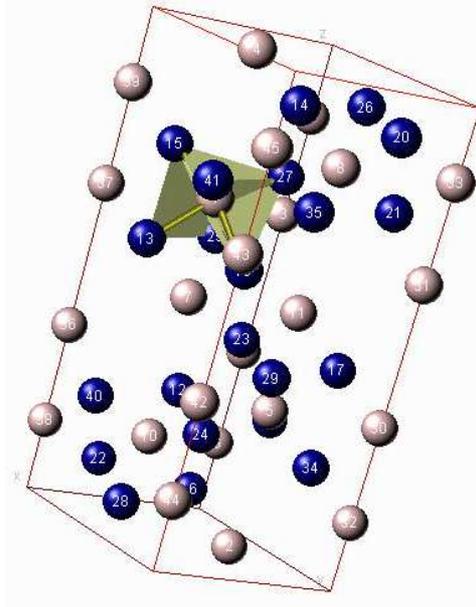


Figura 35: Representação da cela unitária da alumina. Os cristalitos crescem seguindo um padrão compatível com a cela unitária. Esse padrão torna a alumina termicamente estável e sem propriedades básicas ou ácidas.. A Cor azul representa átomos de oxigênio e a cor cinza átomos de alumínio. Nesta Figura alguns átomos foram excluídos.

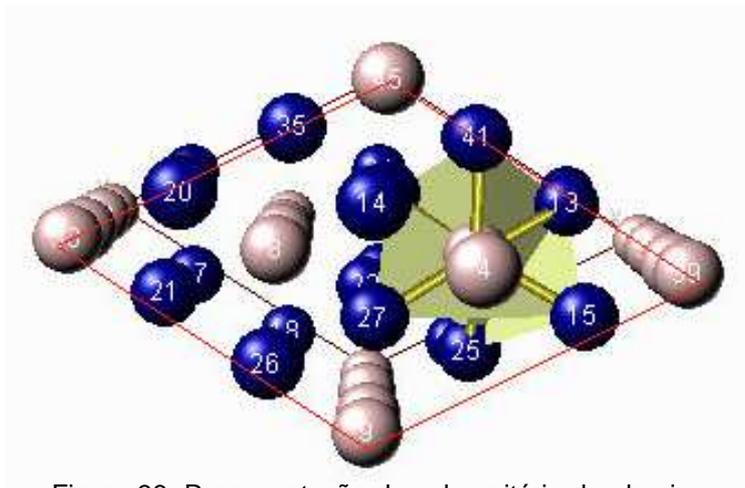
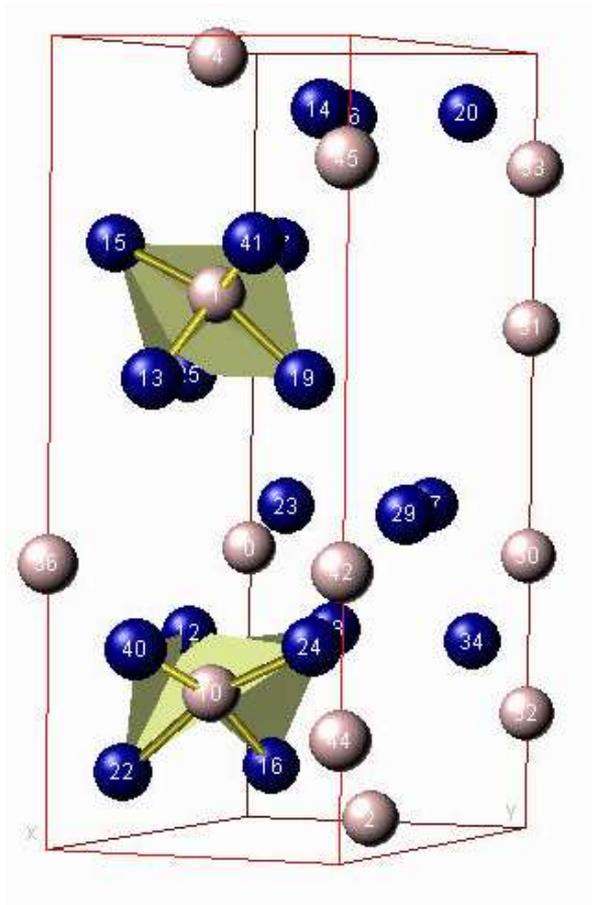


Figura 36: Representação da cela unitária da alumina, que mostra que a forma dessa estrutura não contribui para o aparecimento de 'cargas' na superfície, quando os cristalitos crescem seguindo um padrão compatível com a cela unitária. Esse padrão torna a alumina termicamente estável e sem propriedades básicas ou ácidas. A Cor azul representa átomos de oxigênio e a cor cinza átomos de alumínio.

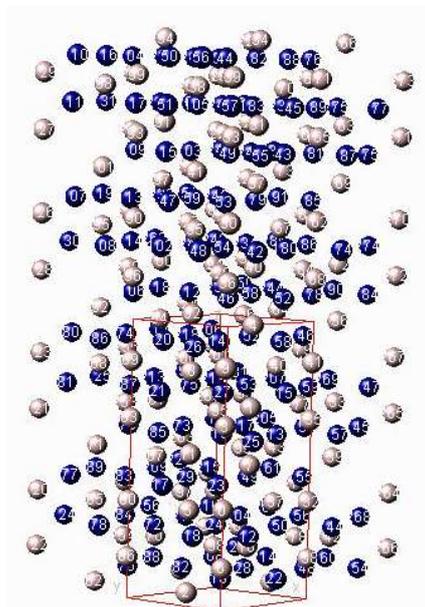
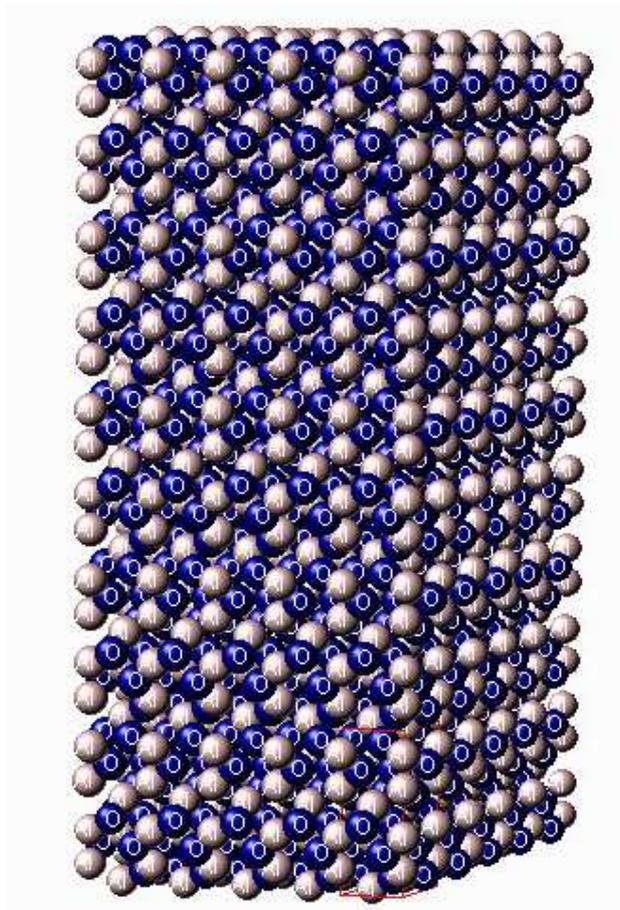


Figura 37: Representação da célula unitária da alumina, que mostra que a forma dessa estrutura não contribui para o aparecimento de 'cargas' na superfície, quando os cristalitos crescem seguindo um padrão compatível com a célula unitária. Esse padrão torna a alumina termicamente estável e sem propriedades básicas ou ácidas. A Cor azul representa átomos de oxigênio e a cor cinza átomos de alumínio.

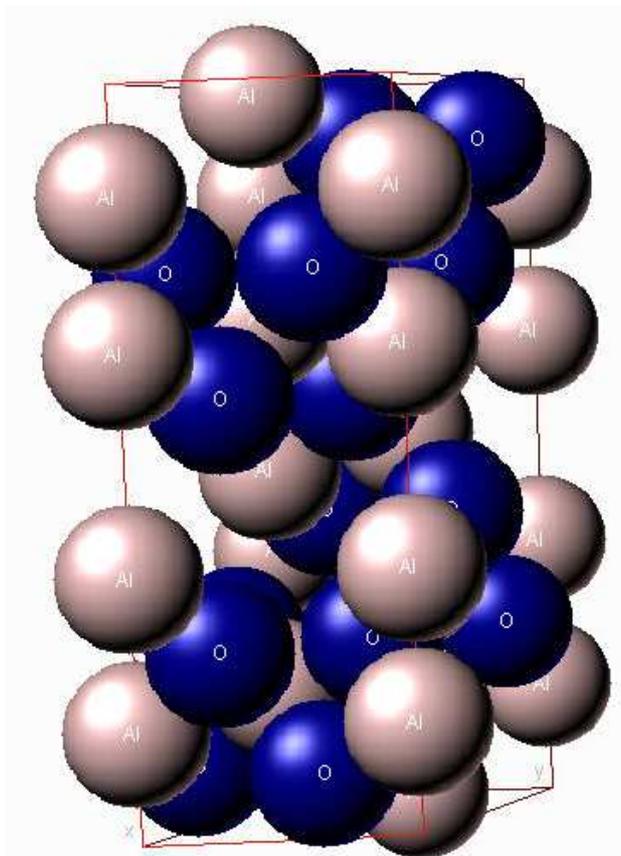


Figura 38: Representação da cela unitária da alumina. Esse padrão torna a alumina termicamente estável e sem propriedades básicas ou ácidas. A Cor azul representa átomos de oxigênio e a cor cinza átomos de alumínio.

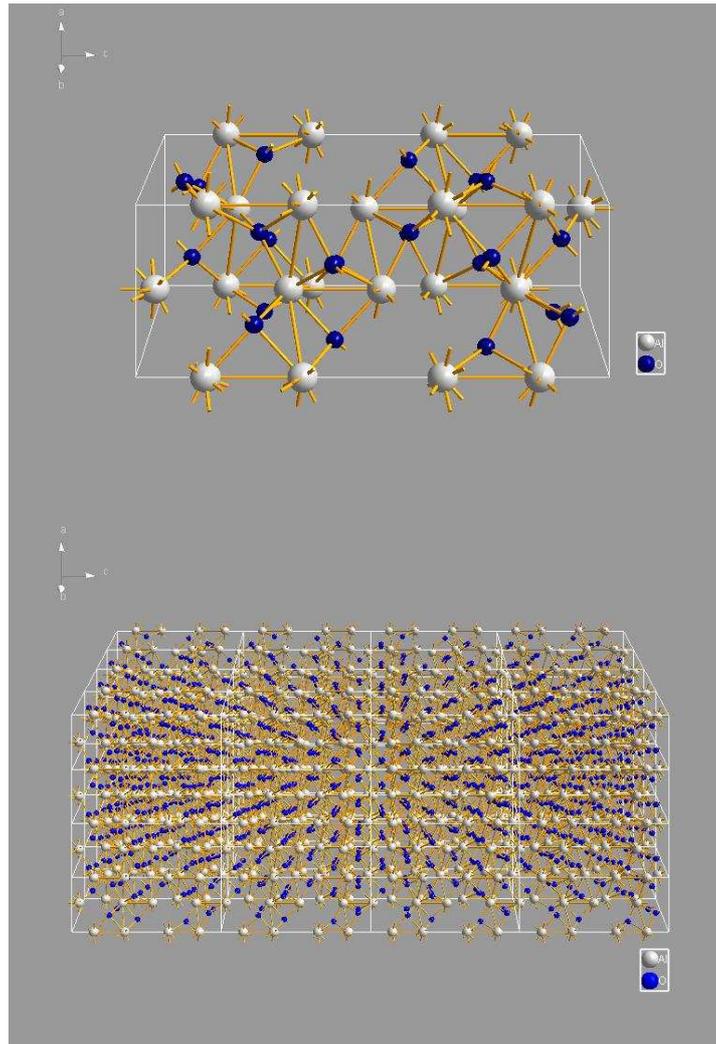


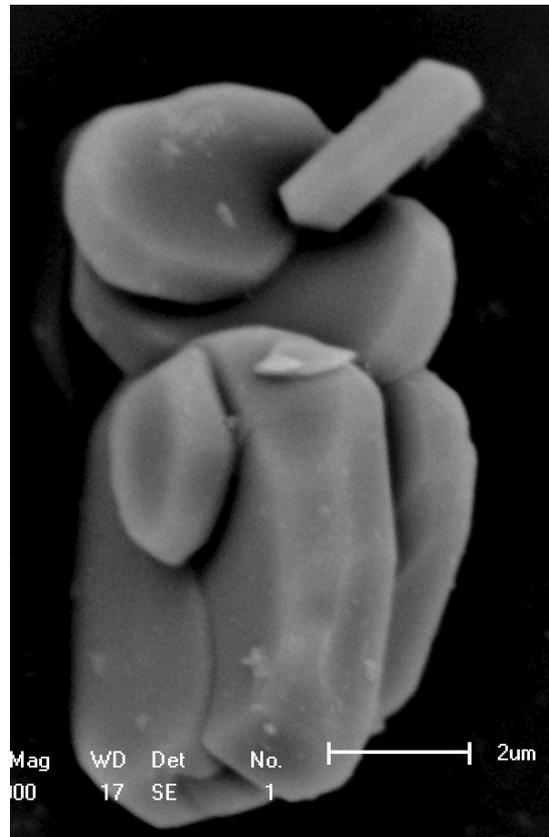
Figura 39: Representação da cela unitária da alumina, com um padrão compatível com a cela unitária. Esse padrão torna a alumina termicamente estável e sem propriedades básicas ou ácidas. A remoção de átomos de oxigênio é passível pela moagem, mas sem grande relevância para formação de sítios ativos.

No aspecto relativo à estrutura da cela unitária, pode-se perceber que a alfa alumina tem uma estrutura bastante compactada. Quando há coalescência de partículas, a estrutura deve refletir no acoplamento forte desses cristalitos. Os cristalitos são compostos de muitas celas unitárias, e o empacotamento certamente influencia na forma e tamanho final dos cristalitos. Todavia, o tamanho final das partículas (partículas pulverizadas) é constituído por milhares desses cristalitos, e efetivamente, a soma das áreas de cristalitos externos ou

superficiais estará relacionada com a área superficial final. Logo, é importante saber qual é a estrutura cristalina que o suporte apresenta para entender o mecanismo de acoplamento entre o suporte e o átomo que será impregnado nessa estrutura. A estrutura da alumina não possui nenhum desequilíbrio de cargas na superfície, e isso é percebido pelo fato deste material não apresentar propriedades básicas ou ácidas [1, 2, 31]. Nesse aspecto, a moagem em altas energias pode acarretar a diminuição do tamanho das partículas e promover/criar defeitos dos mais diversos na superfície das partículas de alumina moída, proporcionando à mesma, propriedades melhoradas no que concerne de ancoramento de átomos ou moléculas. Se defeitos surgirem, tais como vacâncias, deformações etc, esses defeitos devem migrar para a superfície. Isso porque a superfície pode suportar e compensar esses defeitos, algo que o volume usualmente não tolera [31]. Um exemplo típico reportado na literatura diz respeito às fases γ e η da alumina cúbica. Essa forma de aluminas é derivada de diferentes materiais e apresentam quase o mesmo padrão de difração de raios X, todavia as propriedades catalíticas são completamente diferentes [31].

Os resultados relativos às análises por microscopia eletrônica de varredura (MEV) que revelam a superfície dos grãos do substrato indicam uma superfície sem poros na alumina sem tratamento mecânico. Os grãos, Figura 41, são os precursores de alumina utilizados nesse trabalho. A Figura 40 permite identificar a forma que esses grãos se aglomeram, diminuindo assim a área superficial e deixando parte desses grãos inacessíveis para entrar em contato com outras substâncias. Esses grãos correspondem a um aglomerado de cristalitos, possuem tamanhos na ordem de micrômetros, variando entre 1 e

10 μm . Isso provoca a diminuição da área superficial e, para a alumina, também se percebe a ausência de poros, algo presente em outras estruturas da alumina.



Mag	WD	Det	No.		2um
00	17	SE	1		

Figura 40: Microscopia eletrônica de varredura para a alfa alumina. Suporte formado por grãos compactados.

A microscopia eletrônica de varredura permite inferir que, a despeito de sua alta estabilidade térmica, a alfa alumina possui mobilidade atômica, o que permite crescimentos de grãos de suas partículas, quando se encontra em um meio sólido a altas temperaturas, formando grandes grãos. O fato das partículas do suporte serem relativamente grandes acarreta sérios problemas para uma correta impregnação de átomos a este substrato. Logo, o suporte deve sofrer algum processo para reduzir o tamanho das partículas e também

dispersá-las. As Figuras 41, 42, 43 e 44 ilustram as imagens de MEV do material, alumina, em diversas magnificações. Percebe-se claramente o formato de chapas, com presença de partículas no formato hexagonal, que possivelmente reflete influência da estrutura cristalina da cela no crescimento dos cristalitos e na forma final da partícula do pó.

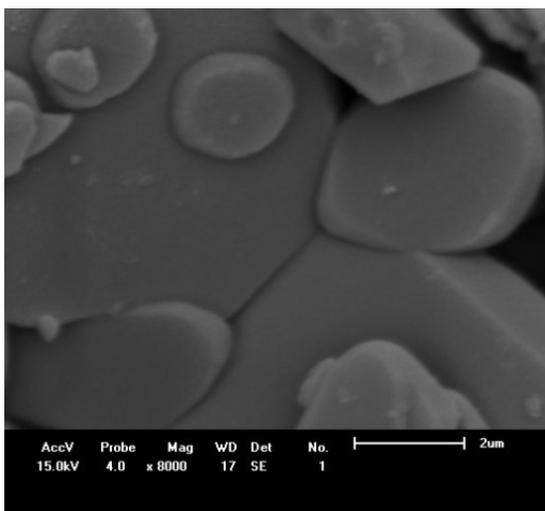


Figura 41: Microscopia eletrônica de varredura da alfa alumina. Grãos fortemente compactados. Tamanho grande para partículas utilizadas na maior parte das aplicações em catálise.

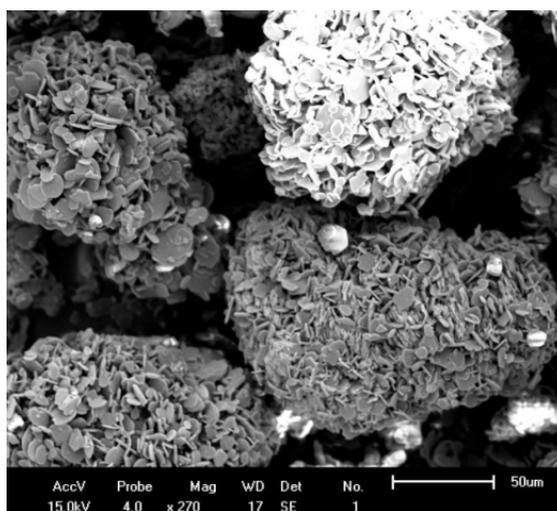


Figura 42: Microscopia eletrônica de varredura da alfa alumina. Grãos fortemente compactados.

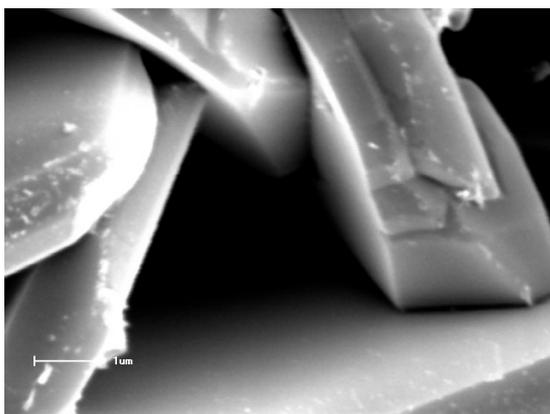


Figura 43: Microscopia eletrônica de varredura da alfa alumina. Grãos fortemente compactados. Tamanho grande para partículas utilizadas na maior parte das aplicações em catálise.

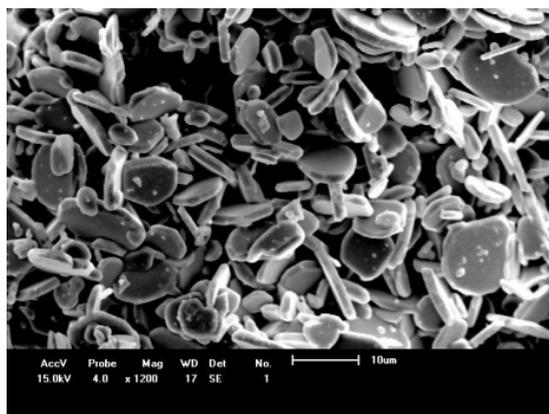


Figura 44: Microscopia eletrônica de varredura da alfa alumina. Grãos em forma de placas, formato próximo de um hexágono, provavelmente os crescimento dos grãos reflete a forma da cela unitária.

A Figura 45, referente aos resultados das análises por espectroscopia de raios X de energia dispersiva (EDX), indica que a composição de oxigênio e alumínio reflete a estequiometria para a alumina. A ausência de outros elementos espúrios é um indicativo de que o precursor usado como suporte tem grau de pureza analítico. Da mesma forma, a Figura 46 indica que a alumina moída manteve a estequiometria, mas os tamanhos médios das partículas apresentaram uma nova distribuição. A micrografia revela pequenas partículas em relação ao precursor original. Essas pequenas partículas possuem tamanhos que são frações do tamanho original dos precursores.

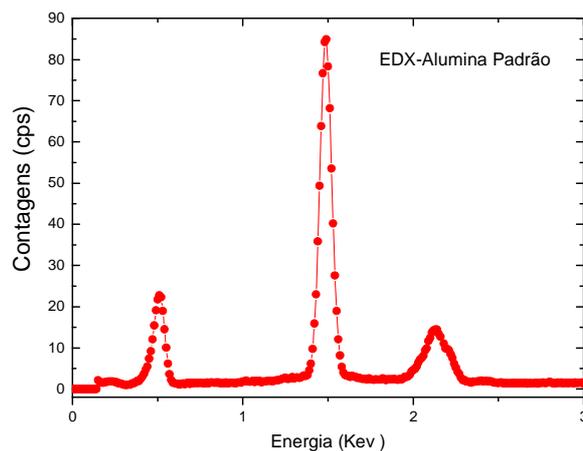


Figura 45: Espectroscopia de raios X de energia dispersiva para a alfa alumina.

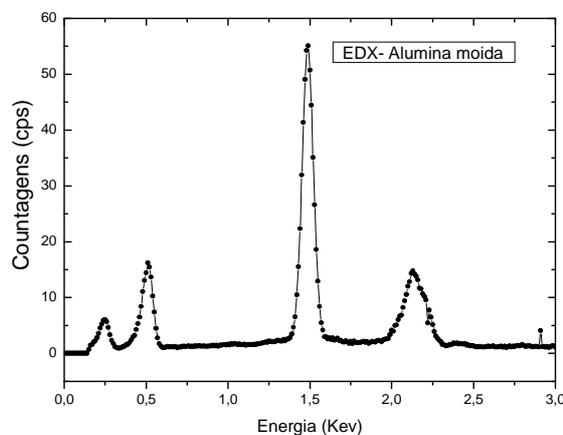


Figura 46: Espectroscopia de raios X de energia dispersiva EDX para alfa alumina. Pico maior relativo ao alumínio. Pico com energia de 0,5 corresponde ao oxigênio

A Figura 47 revela partículas em um amplo intervalo de tamanhos, de 50 nm a 10 μm . Esse amplo intervalo relativo ao tamanho das partículas pode acarretar em diferentes taxas de impregnação nessas partículas. A ausência da homogeneidade no tamanho das partículas é recorrente na mecanossíntese para a alumina. Contudo a presença de partículas com tamanhos similares ao do pó não moído indicam a dificuldade de tornar a mecanossíntese efetiva em sistema de elevada abrasividade, como no caso da alumina.

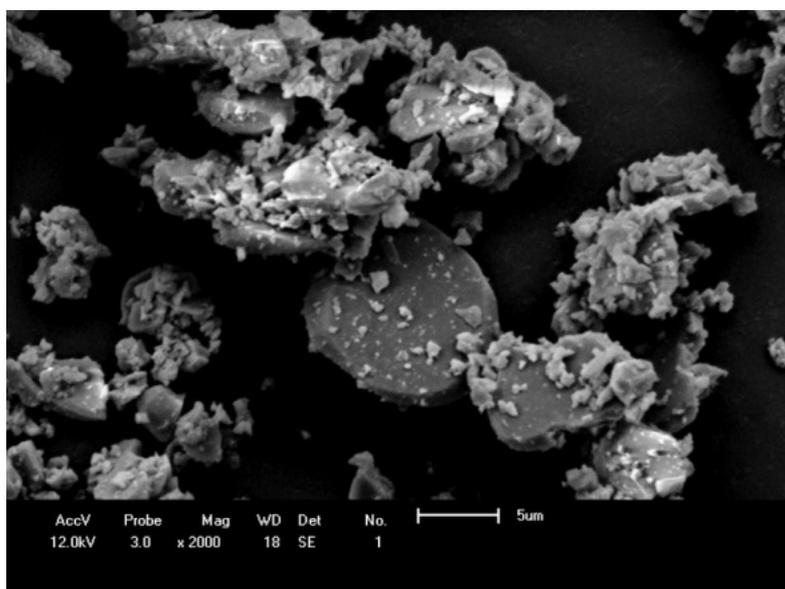


Figura 47: Microscopia eletrônica de varredura da alfa alumina moída por 3 horas a 300 RPM. Amplo intervalo de grãos. Moagem com relativo sucesso.

O estudo mais acurado do comportamento desses cristalitos, que compõem as partículas da alumina moída, que por sua vez apresentam um amplo intervalo de distribuição de partículas, pode auxiliar a compreensão dos mecanismos de interação desta superfície com os átomos que irão impregná-la. Essa influência pode ser analisada medindo-se, ainda que indiretamente, o tamanho dos cristalitos e suas imperfeições relativas à estrutura. Usualmente, essas imperfeições podem estar associadas à falta de um átomo qualquer na estrutura e alterar o balanço de cargas, a deslocamento e imperfeições no

crescimento das partículas e, também, às variações dos parâmetros da rede. Essas imperfeições são conhecidas como microdeformações e podem ser calculadas com auxílio da resolução da estrutura cristalina por meio do refinamento estrutural Rietveld. O refinamento de Rietveld pode fornecer os meios para esse cálculo. Utilizando a equação de Caglioti é possível calcular a largura a meia altura, dos picos de difração, o que permite extrair o valor do tamanho dos cristalitos com equação de Scherrer. Nesse caso, os tamanhos (D) obtidos para os cristalitos da alumina foram de 72 nm. Todavia, só parte dos cristalitos pode suportar a impregnação de algum átomo, porque a forte compactação da estrutura torna seu interior praticamente inacessível, uma vez que a alumina não possui poros. O valor de 72 nm obtido com equação de Scherrer pode ter as contribuições também da microdeformação. A microdeformação de fato influencia esse resultado e, a utilização do gráfico de Williamson-Hall [32] pode proporcionar uma estimativa melhor do tamanho da partícula, Figura 48. Esse método é uma melhor estimativa porque utiliza um conjunto de pontos para estimar o tamanho (D). A Figura 49 ilustra, quando ajustado por uma reta, os coeficientes da equação permite e obter a microdeformação e o diâmetro das partículas. O coeficiente linear desse ajuste informa o inverso do diâmetro dos cristalitos e o coeficiente angular a microdeformação do mesmo.

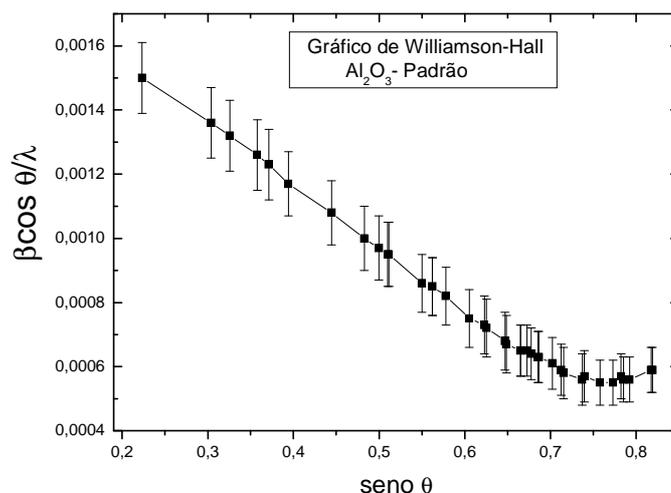


Figura 48: Gráfico de Wiliamson – Hall para a alfa alumina. Linearidade da curva permite calcular a microdeformação e o tamanho dos cristalitos.

Para o ajuste foi utilizado à parte da curva que mantém um perfil linear. A Figura 49 ilustra o ajuste e os valores dos coeficientes da equação linear. Assim, analisando no gráfico de Wiliamson – Hall o tamanho (D) dos cristalitos e a microdeformação (ϵ) obtidos foram, respectivamente 52 nm e 0,07432 %. Esse padrão obtido se refere ao suporte sem moagem. Isso permitirá estimar as mudanças ocorridas no suporte, em função do processo de moagem e de interação com os sistemas que serão inseridos no suporte. A curva no gráfico de Wiliamson – Hall indica que as microdeformações na estrutura do suporte são constantes. Essa informação é importante porque permite saber como evolui o suporte quando modificado por átomos estranhos à sua estrutura.

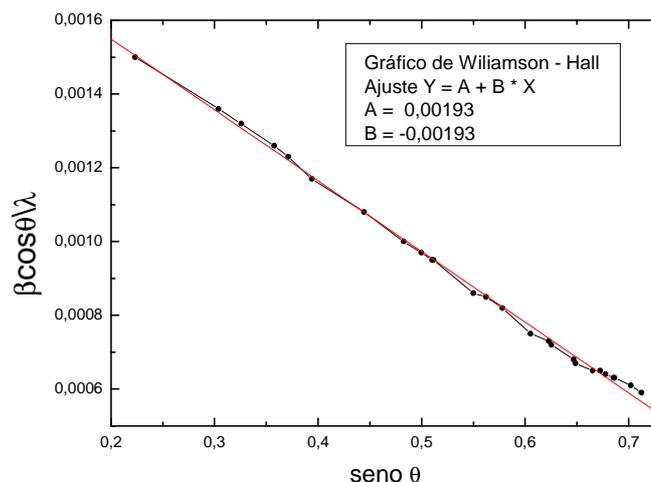


Figura 49: Gráfico de Williamson – Hall para a alfa alumina. Linearidade da curva permite calcular a microdeformação e o tamanho dos cristalitos com uma reta.

A partir do conjunto de informações obtidos sobre o suporte alumina, no contexto de sua utilização como suporte para catálise para os compostos TiO_2 , CaO e NaOH , pode-se inferir que a mecanossíntese promove a redução do tamanho de partículas e que a área superficial teve um aumento promovido pela quebra das partículas. Em relação à estrutura R-3c hexagonal a difração e o refinamento estrutural estão de acordo com a literatura [1] em concluir que o formato final das partículas tem alguma relação com a cela hexagonal. Em relação aos cristalitos, o tamanho das partículas teve uma melhor estimativa calculada pelo gráfico de Williamson-Hall, da ordem de 52 nm.

A seguir esse suporte foi analisado quando modificado pelos compostos de óxido de titânio, óxido de cálcio e hidróxido de sódio, e essas modificações puderam contribuir para a transesterificação de óleos. Nesse aspecto é importante ressaltar que a alumina não produz nenhuma transesterificação [1].

5.2 Sistema (x) Al₂O₃/ TiO₂(y)

Introdução:

O óxido de Titânio (TiO₂) foi utilizado para modificar o suporte alumina em uma reação de estado sólido obtida por mecanossíntese. A Figura 50 e 51 exibe os sistemas tratados em atmosfera de ar e argônio, evidenciando a diferença na coloração. A Figura 52 exibe o refinamento de Rietveld para a fase tetragonal do TiO₂.



Figura 50: Al₂O₃/TiO₂(0,5) - 1000⁰C/3 h em atmosfera – Ar.

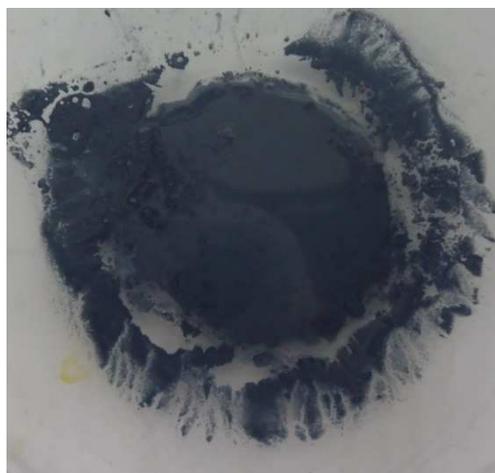


Figura 51: Al₂O₃/TiO₂(0,5) - 1000⁰C/3 h em atmosfera Argônio.

Já é conhecido na literatura que o semicondutor TiO₂ tem propriedades fotocatalíticas e o mecanismo de reação nessas reações fotocatalíticas é influenciado pela estrutura, defeitos e impurezas, morfologia da superfície [33]. Como a catálise heterogênea é um fenômeno de superfície, os dois tipos de sítio para estrutura do TiO₂ devem contribuir para tornar esse sistema catalítico. Esses sistemas podem ter um comportamento diferenciado quando a superfície livre contém defeitos. Uma superfície livre de defeitos para a Anatase ou rutilo é composta de colunas de átomos de oxigênio (sobre a camada de

superfície) ligados em ponte com os átomos de titânio. Desse modo, dois tipos de sítios de defeitos podem ser produzidos, primeiro pela remoção de um átomo de oxigênio da ponte, ou em segundo, por um átomo do retículo do TiO_2 . A Figura 53 exibe o modelo estrutural da superfície do TiO_2 rutilo, onde os defeitos apontados são do tipo: Sítios de vacância de oxigênio ponte; sítios de vacância de oxigênio do retículo e sítios duplos de vacância de oxigênio ponte. Essas vacâncias de oxigênios conferem propriedades de oxidação-redução, e também implica no favorecimento de adsorção sobre a superfície do TiO_2 . A adsorção é um aspecto importante para compreender a reatividade da superfície. Se a superfície tiver a presença de prótons (H^+) e grupos hidroxila (OH^-) induz características de acidez ou basicidade.

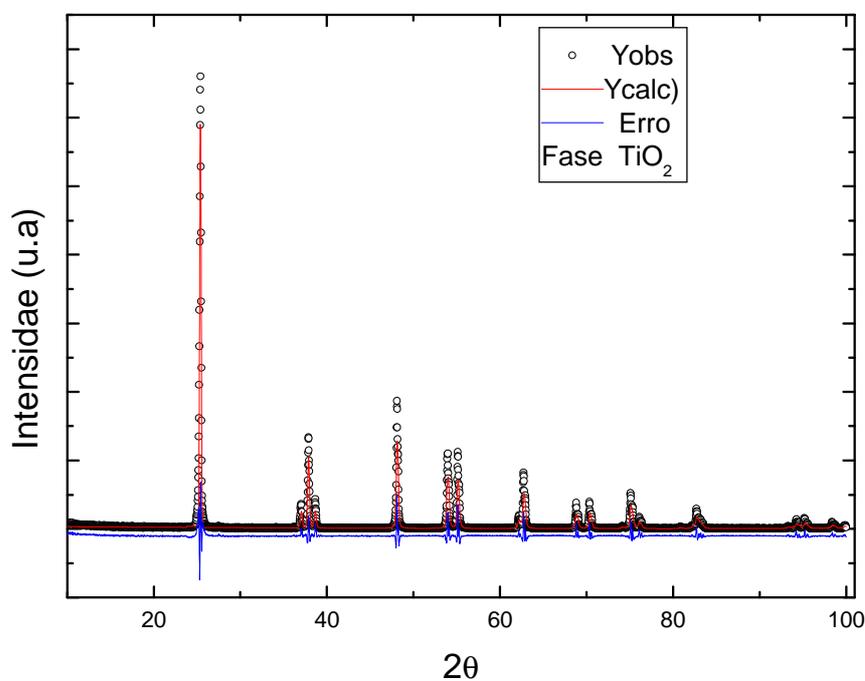


Figura 52: Refinamento estrutural para o TiO_2 . Programa DBWS

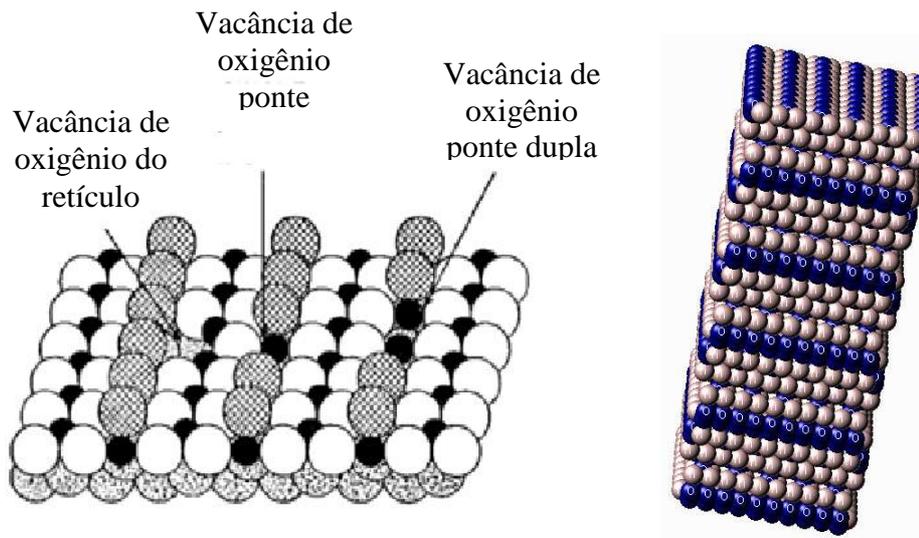


Figura 53: Modelo da superfície do TiO_2 e os possíveis sítios formados pela ausência de oxigênio. Adaptado referencia 33. Ao lado formato desenho de várias células unitárias, formando uma aproximação de como seria um cristalito.

Quando a fase de óxido de titânio é usada para impregnar o suporte alumina com uma reação de estado sólido, utilizando a mecanossíntese, o número de defeitos deve aumentar, e isso pode acarretar uma atividade maior em relação à atividade do óxido de titânio antes da moagem. Todavia como o suporte é inerte antes da moagem, provavelmente uma combinação de defeitos na estrutura da alumina com o número de sítios citados deve ser o responsável pela atividade final do sistema. Esses sítios deverão estar também relacionados com a forma da estrutura cristalina obtida após a mecanossíntese. A seguir, a estrutura do óxido de titânio é exibida de várias perspectivas, Figura 54, 55 e 56. Pode-se perceber que diferentemente da alumina, essa forma pode gerar sítios ativos na ausência de algum oxigênio, ou em casos mais específicos, sítios com ausência de algum titânio.

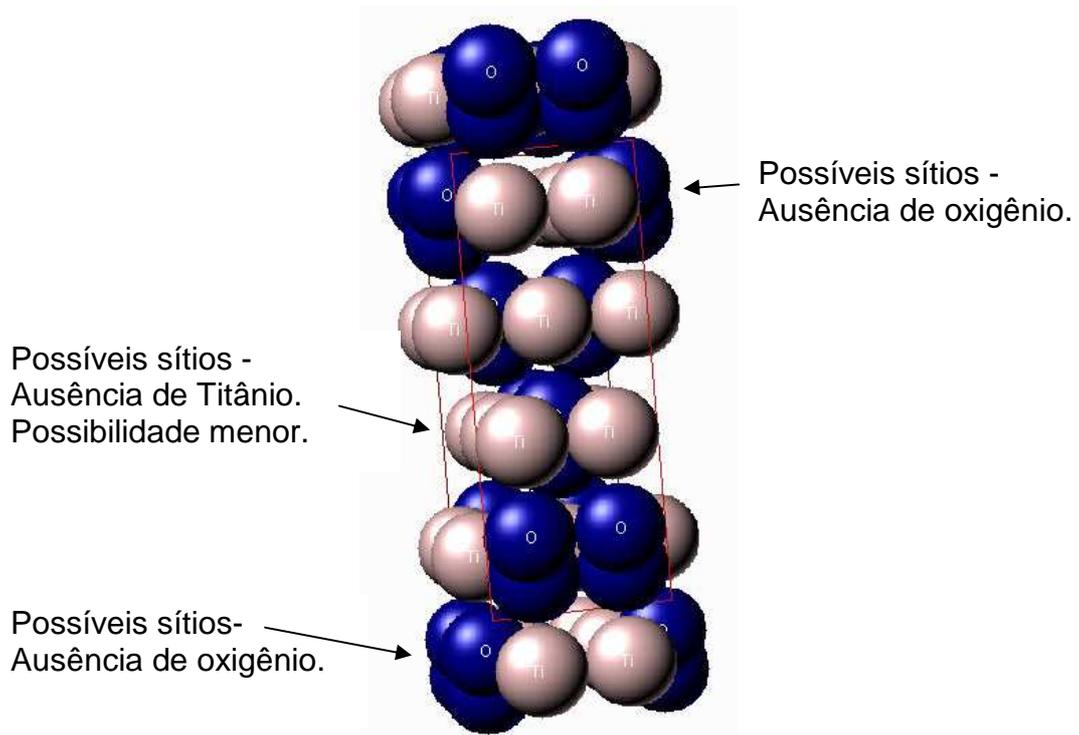


Figura 54: Estrutura da cela do TiO_2 e os possíveis sítios formados pela ausência de átomos.

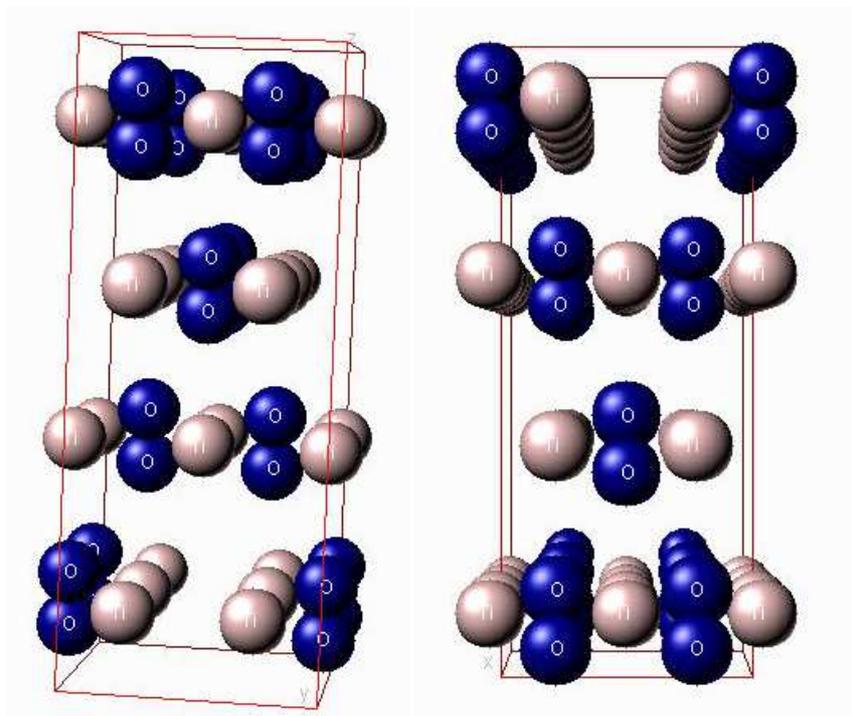


Figura 55: Estrutura da cela do TiO_2 vista de várias perspectivas.

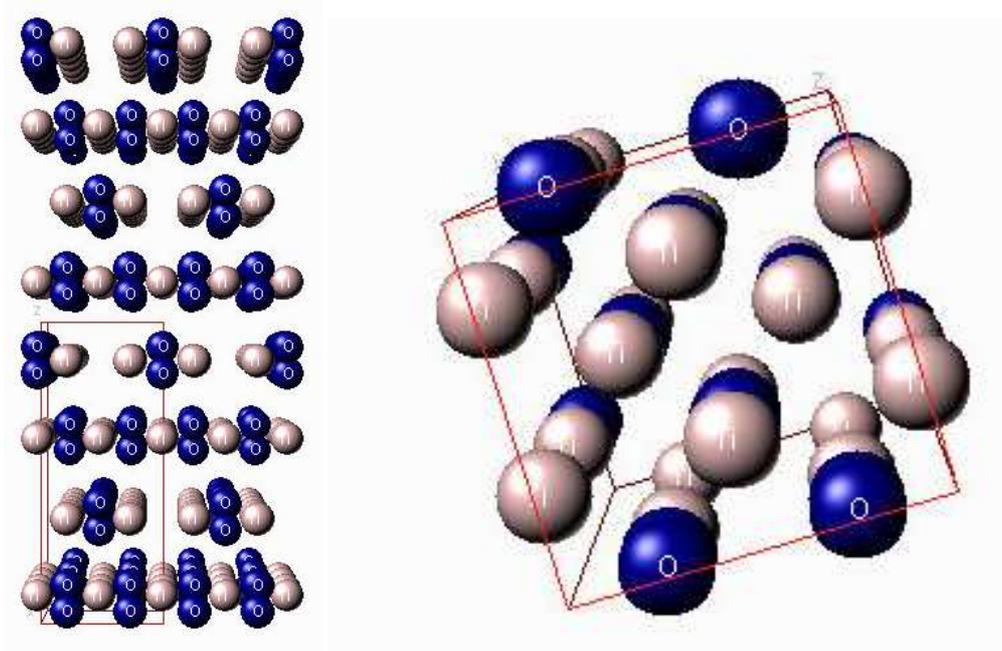


Figura 56: Estrutura da cela do TiO_2 vista de várias perspectivas. Estrutura com possibilidades catalíticas.

Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura, para o sistema $(x) \text{Al}_2\text{O}_3/ \text{TiO}_2(y)$ em atmosfera de ar revela grãos de tamanhos diversos, mas também um conjunto de grãos menores, Figuras 57 e 58. Esses grãos menores indicam que a moagem foi efetiva no sentido de maximizar a diminuição do tamanho de partículas. Dessa forma, essas partículas pequenas em relação ao precursor original têm uma área superficial maior e serão mais efetivas quando em contato com alguma solução. Como indicado no refinamento estrutural, às partículas possuem cristalitos menores que 100 nm. Dessa forma esses cristalitos têm ordem de tamanho para que haja área superficial apropriada para um processo catalítico.

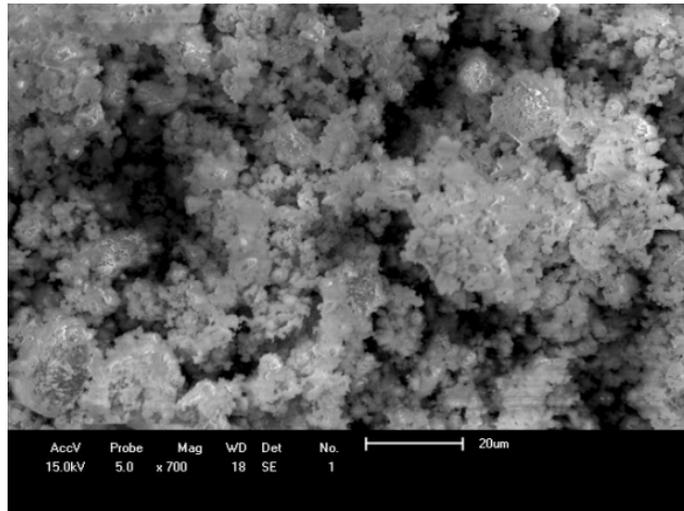


Figura 57: Microscopia eletrônica de varredura do sistema (1)Al₂O₃/TiO₂(0,5) com tratamento térmico de 1000 °C/3 h em ar. Grãos com diâmetro em um amplo intervalo.

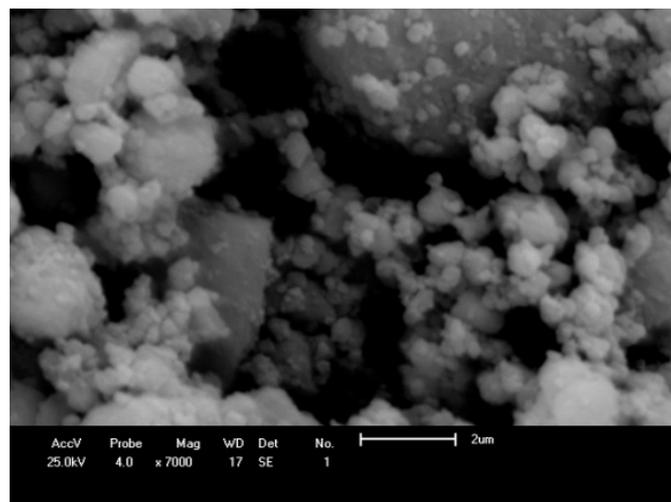


Figura 58: Microscopia eletrônica de varredura do sistema (1)Al₂O₃/TiO₂(0,5) com tratamento térmico de 1000 °C/3 h em ar. Grãos com diâmetro em um amplo intervalo.

Adsorção Térmica

Para determinar qual o melhor tempo de moagem para se obter partículas menores e conseqüentemente uma área BET maior, foi utilizado o sistema (0,9)Al₂O₃/TiO₂ como padrão para adsorção térmica. O sistema submetido à moagem obteve uma área BET, Figura 59, de 7,4 m²/g. Nesse aspecto, depois de 3 horas houve coalescência das partículas durante a

moagem e a área BET sofre uma diminuição. Outra informação importante obtida com o auxílio da adsorção térmica é a inexistência de poros nos sistemas estudados nesse trabalho. Independente das amostras, essa condição foi utilizada, de três horas de moagem a 300 RPM, mesmo quando a estequiometria e o sistema mudaram.

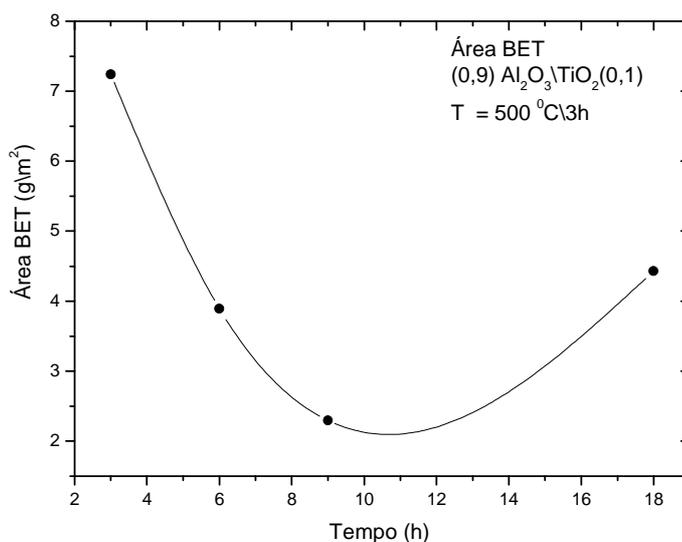


Figura 59: Adsorção térmica. Obtida com nitrogênio líquido 77 K. Melhor tempo de moagem 3 h/ 300 RPM.

Análise térmica

Análise termogravimétrica, Figura 60, da amostra com estequiometria (0,9)Al₂O₃\TiO₂(0,1), indica que a perda de massa até a temperatura de 900 °C não foi significativa. Isso demonstra que há estabilidade térmica neste sistema em relação à temperatura.

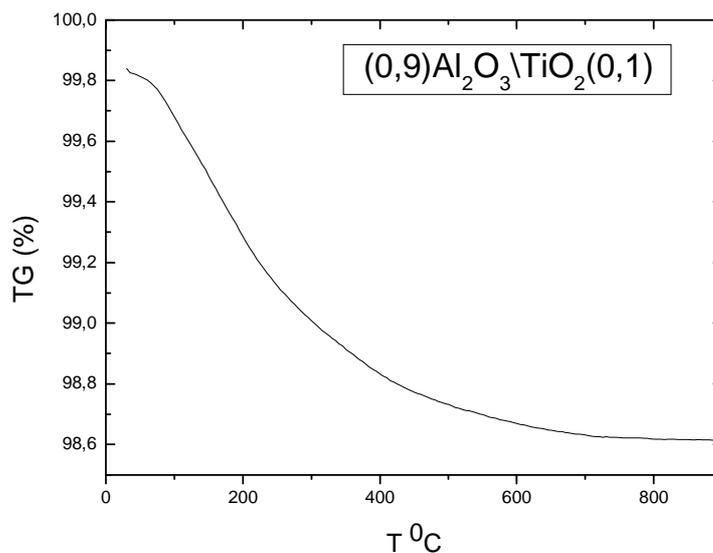


Figura 60: Análise Termogravimétrica do sistema $(0,9)Al_2O\backslash TiO_2(0,1)$.

Assim é possível afirmar que o sistema $(0,9)Al_2O\backslash TiO_2(0,1)$ é termicamente estável. Da mesma forma, o sistema com estequiometria $(1)Al_2O\backslash TiO_2(0,5)$ mostrou-se estável até temperatura de 1100 °C. A perda de massa para esse sistema foi em torno de 1%, como indica o Figura 61. Perda de massa possivelmente relacionada à água no sistema.

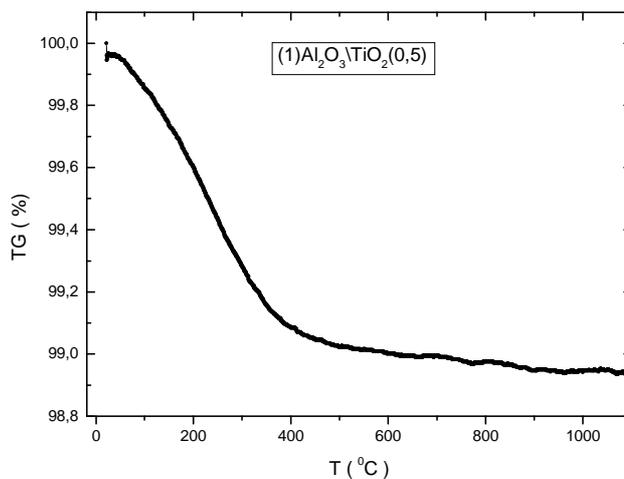


Figura 61: Análise Termogravimétrica do sistema $(1)Al_2O\backslash TiO_2(0,5)$.

Os resultados da calorimetria exploratória diferencial (DSC), não indicam nenhuma mudança de fase ou cristalização. Para temperatura abaixo de 100 °C, Figura 62, o sinal sofre uma diminuição.

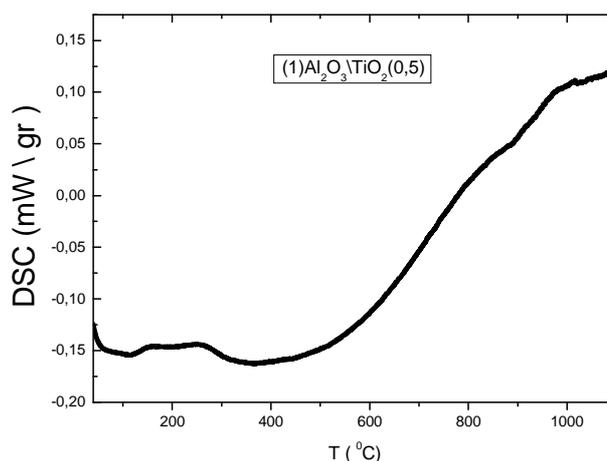


Figura 62: Calorimetria exploratória diferencial do sistema (1)Al₂O₃\TiO₂(0,5). Nenhuma transição de fase aparente.

Essa alteração pode indicar que água na superfície do sistema começa a evaporar e dessa forma o sistema cede energia para a água. Como na Figura 62 não há o aparecimento de picos exotérmicos ou endotérmicos, o sistema (1)Al₂O₃\TiO₂(0,5) provavelmente não passa por nenhuma transição estrutural visível e é termicamente estável.

Difração de Raios X (DRX) e Refinamento de Rietveld

Em relação à estrutura revelada por difração de raios X, Figura 63, o sistema escolhido para análise foi na estequiometria nominal (1)Al₂O₃\TiO₂(0,5). Esse sistema tem duas fases distintas, uma fase com uma estrutura hexagonal R-3c para a alumina e uma fase tetragonal P42/mnm para

a estrutura do TiO_2 . O refinamento estrutural de Rietveld para a fase hexagonal e para a fase tetragonal resultou nos seguintes parâmetros estruturais, listados na Tabela 8.

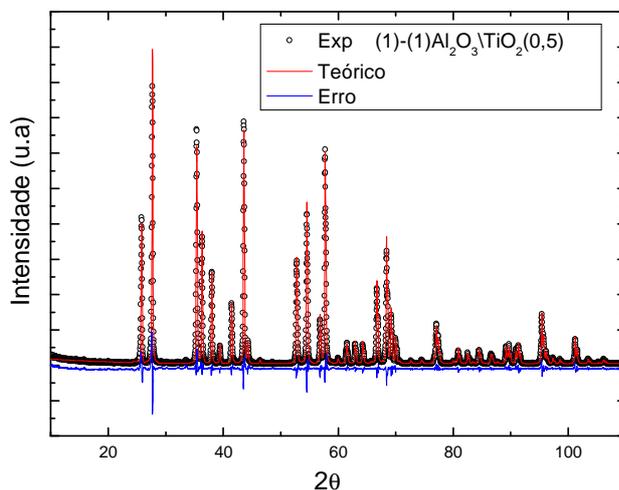


Figura 63: Refinamento estrutural do sistema $(1)\text{Al}_2\text{O}_3\text{TiO}_2(0,5)$. Duas fases obtidas. Alumina e Anatase

Tabela 8: Análise parâmetros de rede do $(1)\text{Al}_2\text{O}_3\text{TiO}_2(0,5)$ obtidos com o refinamento estrutural de Rietveld.

Parâmetros	a (Å)	b (Å)	c (Å)	Volume (Å ³)	Densidade g/cm ³
Alumina	4.758(2)	4.758(2)	12.989(6)	254.69(8)	4.56(3)
TiO ₂	4.592(8)	4.592(8)	2.958(6)	62.41(0)	7.12(1)

Em relação à massa, a fase alumina contém 82 % e o óxido de titânio 18 %, e em massa molar de 86 % para a alumina e 14 % para o TiO_2 . Os parâmetros de rede da fase da alumina, comparados com a amostra padrão não mostram mudança significativa e, isso é esperado, visto que a estrutura permanece a mesma e é bastante estável, ou seja, a alumina suporta bem a moagem. Assim, uma possibilidade, na moagem da alumina e do óxido de titânio, é a formação de uma solução sólida entre a alumina e o TiO_2 . Em uma solução sólida átomos ou moléculas de um componente podem se acomodar na estrutura do outro componente. Uma solução sólida pode ser substitucional

(o átomo do soluto pode substituir um átomo do solvente) ou intersticial (o átomo do soluto pode ocupar uma posição intersticial entre átomos do solvente). Apenas as soluções sólidas substitucionais podem ser formadas em todas as proporções, relativo aos componentes das fases iniciais. As soluções sólidas substitucionais são formadas entre dois tipos de átomos que tenham aproximadamente o mesmo tamanho, e as soluções sólidas intersticiais se formam usualmente entre átomos de tamanhos diferentes. Para um sistema composto por alumínio e titânio, isto é, sob certas condições e vínculos químicos/estruturais, em sistema do tipo $(x) \text{Al}_2\text{O}_3 / \text{TiO}_2(y)$ há possibilidade de formação de solução sólida substitucional porque os átomos de titânio e alumínio possuem respectivamente raios iônico aproximados, de 0,64 (coordenação Ti^{4+} Al^{3+} respectivamente) e 0,51 Å. Se isso acontecer essa solução sólida pode aumentar o número de defeitos (ausência de oxigênio) e a atividade catalítica do sistema pode existir ou aumentar. Mesmo quando a atmosfera de tratamento térmico muda, e também a estequiometria, nesse caso $(1)\text{Al}_2\text{O}_3 \setminus \text{TiO}_2(1)$, a fase da alumina permanece constante, mudando apenas as intensidades relativas dos picos. Neste caso, há a indicação que o Ti pode estar ocupando sítios na alumina, como indicado na Figura 64. Nesse caso, o sistema resultante apresentou uma nova coloração, passando da cor branca para um azul, quando a atmosfera de tratamento foi a de argônio. Isso se deve ao fato do fluxo de argônio ajudar a reduzir a amostra por meio do arraste de átomos de oxigênio. As intensidades dos picos de difração mudaram e isso pode ser consequência da introdução de átomos de Ti na estrutura da alumina, resultando em uma intensidade diferente para os picos de difração, mas mantendo a mesma estrutura.

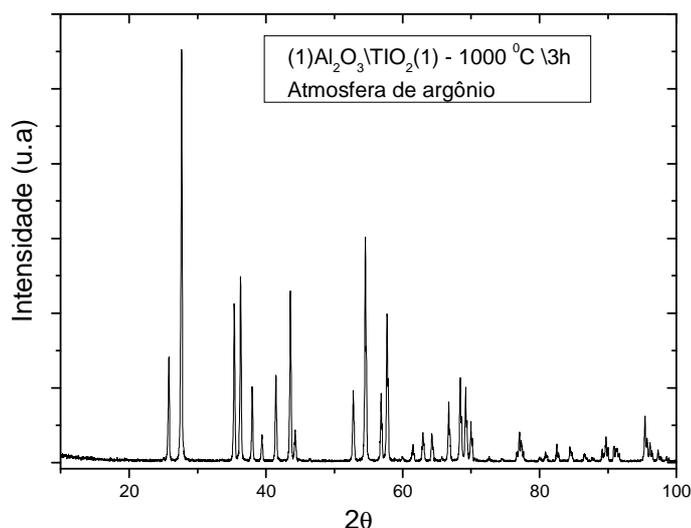


Figura 64: Difração de Raios X da fase $(1)Al_2O_3\TiO_2(1)$ com tratamento térmico em atmosfera de argônio.

Como o sistema de referência para refinamento é o sistema $(1)Al_2O_3\TiO_2(0,5)$, esse foi analisado sem e com tratamento térmico, permitindo avaliar o surgimento de fases em quantidades maiores. Quando o sistema $(1)Al_2O_3\TiO_2(0,5)$ é submetido a tratamento térmico a $500\text{ }^\circ\text{C}$ no ar, Figura 65, não há grande diferença. Todavia, quando o sistema é tratado termicamente $1000\text{ }^\circ\text{C}$, há o aparecimento de novos picos. Esses novos picos podem ser consequência da incorporação de átomos de alumínio ou a ausência de algum átomo mudando as intensidades difratadas. Dessa forma, em $1000\text{ }^\circ\text{C}$, existe uma consolidação da fase que era incipiente em $500\text{ }^\circ\text{C}$.

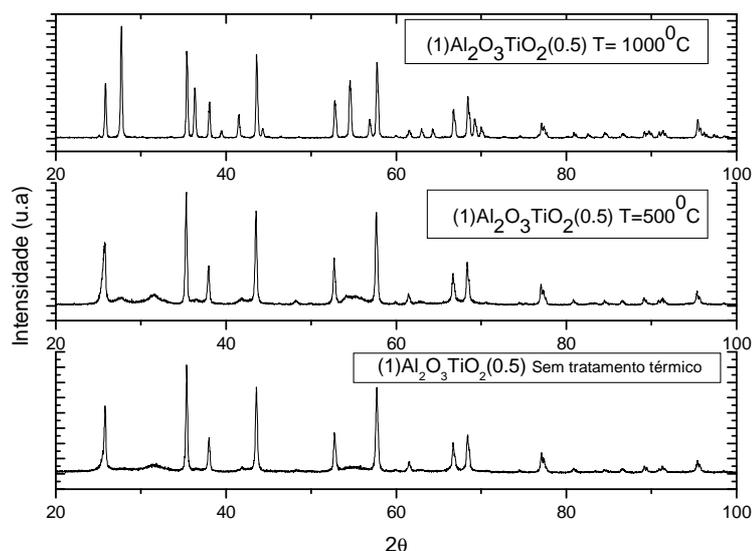


Figura 65: Difração de Raios X da fase $(1)\text{Al}_2\text{O}_3\text{TiO}_2(0,5)$ com tratamento térmico em diferentes temperaturas.

Os cristalitos para a fase da alfa alumina do sistema $(1)\text{Al}_2\text{O}_3\text{TiO}_2(0,5)$ apresentaram um padrão de comportamento quase linear em função do ângulo 2θ , Figura 66. Houve também uma contração da rede, que é indicado pelo comportamento decrescente da curva na Figura 66. O tamanho médio dos cristalitos, calculado por Scherrer para o pico de maior intensidade foi de 71 nm para a fase da alumina e de 192 nm para a fase do óxido de titânio. Utilizando o gráfico de Williamson-Hall, obtido do refinamento, Figura 63, calculou-se por meio da linearização da curva, tanto para a fase da alumina como para a fase do TiO_2 , o tamanho (D) dos cristalitos, bem como a microdeformação. A Tabela 9 lista o tamanho dos cristalitos e a microdeformação, calculado por Scherrer e por meio do gráfico de Williamson-Hall. As Figuras 66 e 67 da fase alumina e da fase do óxido de titânio foram ajustadas com uma função do tipo $Y = A + BX$

Tabela 9: parâmetros obtido do sistema (1)Al₂O₃\TiO₂(0,5). Esse sistema possui duas fases, alumina e óxido de titânio.

Fase	Tamanho Scherrer (D) (nm)	Gráfico de Williamson-Hall (D) (nm)	Microdeformação (ϵ)
Al ₂ O ₃	71	47	-0,0648
TiO ₂	192	202	0,1315

Em relação à fase alumina, Figura 66, percebe-se claramente que a rede hexagonal sofre contração nos parâmetros de rede (inclinação negativa). Essas microdeformações também contribuem para que haja algum déficit de oxigênio e para o surgimento de propriedades ácidas ou básicas no suporte. Já para fase do TiO₂, o perfil da Figura 66 indica que a rede sofreu uma expansão. Isso indica que átomos de alumínio entraram na rede.

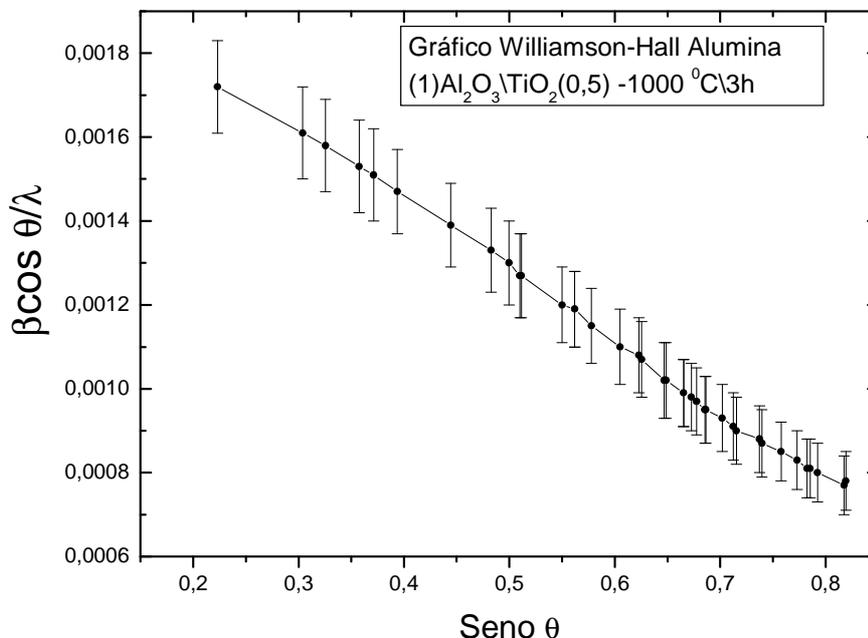


Figura 66: Gráfico de Williamson-Hall para a fase da alumina. Contração da rede indicada pela inclinação negativa da curva. Obtido do refinamento da Figura 63

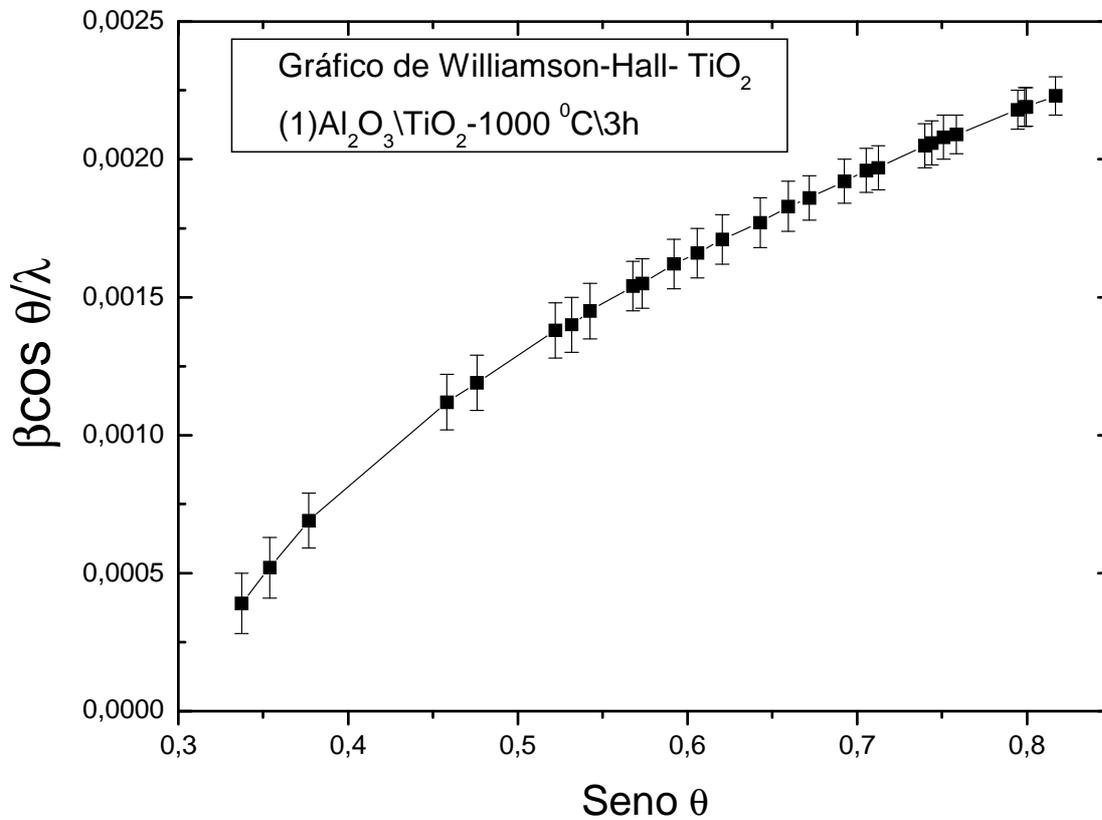


Figura 67: Gráfico de Williamson-Hall para a fase do óxido de titânio. Expansão da rede indicada pela inclinação positiva da curva

Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

Em relação aos testes catalíticos, o espectro de ressonância nuclear (RMN) de um óleo de soja refinado possui os picos exibido na Figura 68. Quando há alguma taxa de transesterificação com metanol, como mostrado por Gelbard et al, há o aparecimento de um pico (singleto) em 3,64 ppm e, conseqüentemente, a redução do tripleto em 2,29 ppm. Esse singleto é uma conseqüência direta da formação de biodiesel. Para as diversas medidas de

RMN ^1H , a área do sinal do singlete será diferente e, conseqüentemente, diversos rendimentos Y% serão obtidos com diferentes catalisadores e concentrações.

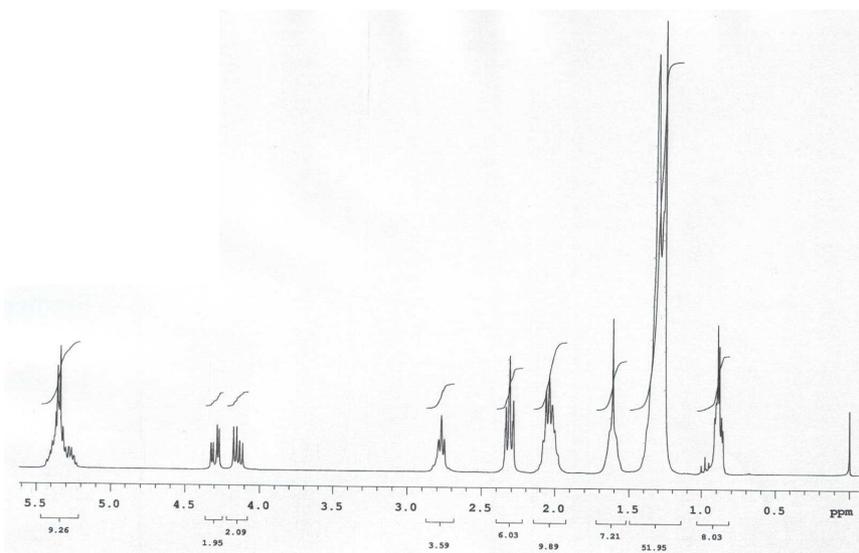


Figura 68: Ressonância Magnética Nuclear de hidrogênio de uma amostra óleo de soja refinado.

O rendimento (Y%) da reação de transesterificação da Figura 69 foi calculado como apresentado na página 59. Na Figura 69, o pico em 3,6 ppm aparece nitidamente. O aparecimento desse pico sugere que o sistema obtido da moagem e expresso pela relação (x) $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ (y) tem propriedades catalíticas. Essas propriedades, como discutidas anteriormente, se devem às vacâncias de oxigênio na fase do óxido de titânio e também as imperfeições na própria rede da alumina com a impregnação de átomos de titânio. Isso dois tipos de defeitos foram ocasionados quando o sistema em questão foi submetido ao processo de moagem e assim, essa atividade catalítica pode ser resultados desses dois processos, vacâncias de oxigênio na rede do óxido de

titânio e aos próprios defeitos na rede da alumina modificada por algum átomo de titânio inserido.

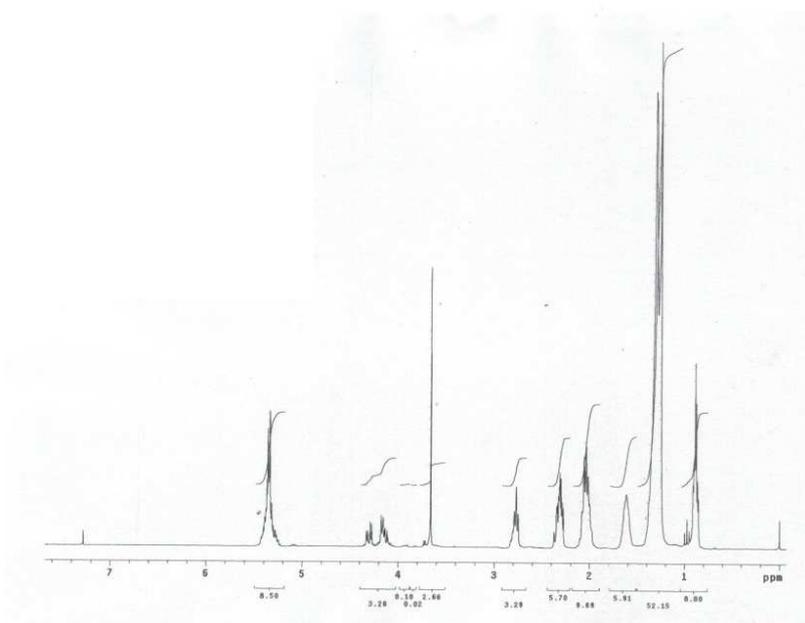


Figura 69: Ressonância magnética nuclear de hidrogênio de uma amostra óleo de soja refinado. O pico em 3,6 ppm indica que houve transesterificação.

A Tabela 10 lista as taxas e as reações utilizando o sistema $(x)Al_2O_3/TiO_2(y)$, o que permite aferir claramente que esse sistema tem propriedades catalíticas, em especial, relativos à transesterificação de óleos. Em todas as reações foram mantidas as proporções para óleo/álcool/massa do catalisador =40g/10g/1g ou próximos a esses valores

Tabela 10: Sistemas utilizados para obter transesterificação de óleos e as respectivas taxas de conversão.

Amostra	Tempo de reação	Taxa conversão Y%	Fórmula Estequiométrica nominal
1	6	23	(1) Al_2O_3/TiO_2 (1)-Argônio -1000 °C/3h
2	8	42	(1) Al_2O_3/TiO_2 (0,5)-Ar-1000 °C/3h
3	24	24	(1) Al_2O_3/TiO_2 (0,5)-Argônio-500 °C/3h
4	6	42	(0,9) Al_2O_3/TiO_2 (0,06) –Ar-500 °C\3h
5	6	46	(0,9) Al_2O_3/TiO_2 (0,06) –Ar-500 °C\3h

Em função dos resultados de transesterificação conclui-se que as alterações estruturais advindas da moagem contribuíram para que o sistema $(x)Al_2O_3/TiO_2(y)$ possuísse atividade catalítica. Assim, a formação de sítios catalíticos em amostras no sistema $(x) Al_2O_3/TiO_2(y)$ tem origem nos defeitos impostos à superfície do agente impregnante, bem como as deformações que a rede do suporte sofre para acomodar esses átomos. A mecanossíntese certamente otimizou a formação de defeitos, como a introdução de alumínio na rede do TiO_2 e o aumento dos defeitos superficiais impostos à rede do TiO_2 que contribuíram para a atividade catalítica desse sistema.

5.3 Sistema $(x) Al_2O_3/ CaO(y)$

Introdução

Óxido de cálcio (CaO) foi utilizado para modificar o suporte alfa alumina em uma reação assistida por mecanossíntese. Esse sistema, que surge após a moagem pode ter propriedades catalíticas e modificar o suporte ou não. E também as modificações impostas pelo óxido de cálcio no suporte podem levar a parâmetros diferentes daqueles obtidos pela impregnação de óxido de titânio. Assim, essas modificações diferentes podem permitir que os parâmetros relativos ao suporte possam ser avaliados com novas informações, e conseqüentemente obter informações das propriedades estruturais e catalíticas. A Figura 70 exhibe o sistema $Al_2O_3/CaO(0,5)$.



Figura 70: $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CaO}(0,5)$ – 1000 $^\circ\text{C}$ / 3h Atmosfera - Ar

Microscopia Eletrônica de varredura (MEV)

As imagens de microscopia eletrônica de varredura do sistema (1) $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CaO}(0,5)$, Figura 71, revelam uma textura porosa, mas não dispersa. Isso pode implicar em áreas inacessíveis, se esse sistema não sofrer dispersão quando imerso na reação em meio líquido. Essa falta de dispersão dos grãos, como será visto adiante, pode estar relacionada em uma baixa atividade catalítica nesse sistema. As partículas possuem tamanhos médios na ordem de nanômetros.

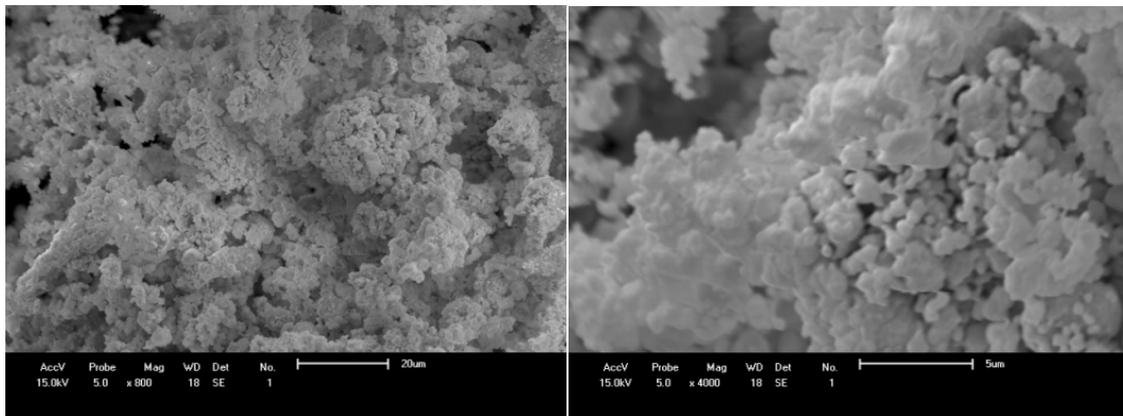


Figura 71: Microscopia eletrônica de varredura do sistema (1) $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CaO}(0,5)$ tratado termicamente a 1000 $^\circ\text{C}$ / 3h. Estrutura com quantidade baixa de poros.

Quando a magnificação da análise por MEV é aumentada, Figura 72 percebe-se que as partículas agrupam-se em aglomerados da ordem de 1 μm .

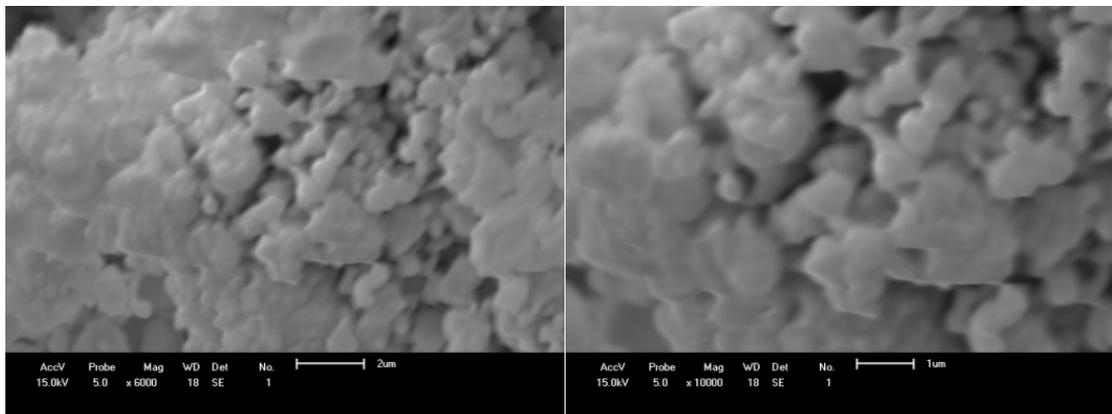


Figura 72: Microscopia eletrônica de varredura do sistema $(1)\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CaO}(0,5)$ tratado termicamente a $1000^\circ\text{C}/3\text{h}$. Estrutura com quantidade baixa de poros.

Adsorção Térmica

Para esse sistema foi utilizado os mesmos parâmetros empregados na moagem do sistema $(0,9)\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2(0,1)$, ou seja, moagem de 3 horas com 300 RPM e razão de um grama de amostra para 22 gramas de massa das esferas de moagem. O comportamento é exibido na Figura 73.

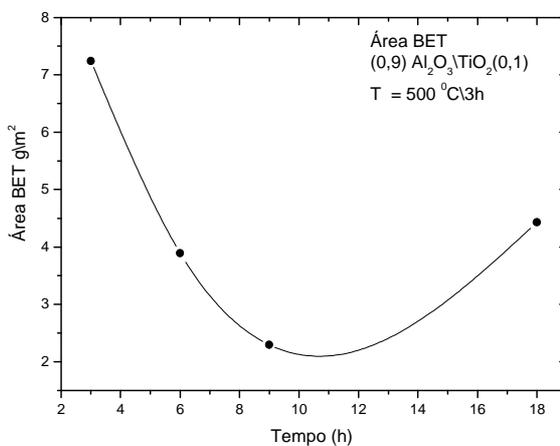


Figura 73: Adsorção Térmica: Área BET em função do tempo de moagem.

Análise Térmica

A análise termogravimétrica, Figura 74, para o sistema $(1)Al_2O_3/CaO(0,5)$, em ar sintético, revelou que esse sistema tem perda de massa considerável em torno de $400\text{ }^{\circ}C$ e também em torno de $650\text{ }^{\circ}C$. Para a temperatura de $400\text{ }^{\circ}C$ existe a possibilidade de decomposição ou alguma transição de fases, especificamente concernente à fase do cálcio.

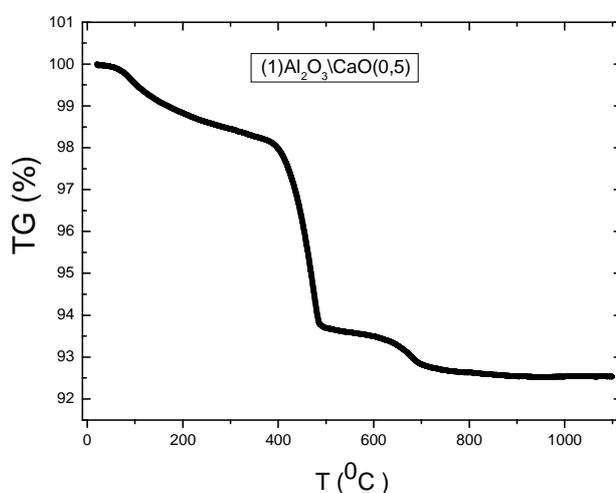


Figura 74: Análise termogravimétrica do sistema $(1)Al_2O_3/CaO(0,5)$. Figura indica perda de massa em função da temperatura.

A calorimetria diferencial exploratória revela um pico endotérmico na mesma temperatura que ocorre a perda de massa, ou seja, em torno de $400\text{ }^{\circ}C$. O pico endotérmico pode caracterizar que o sistema está sofrendo uma fusão. Em torno de $950\text{ }^{\circ}C$, o sistema sofre uma transição exotérmica, que provavelmente seja a cristalização de uma nova fase, Figura 75.

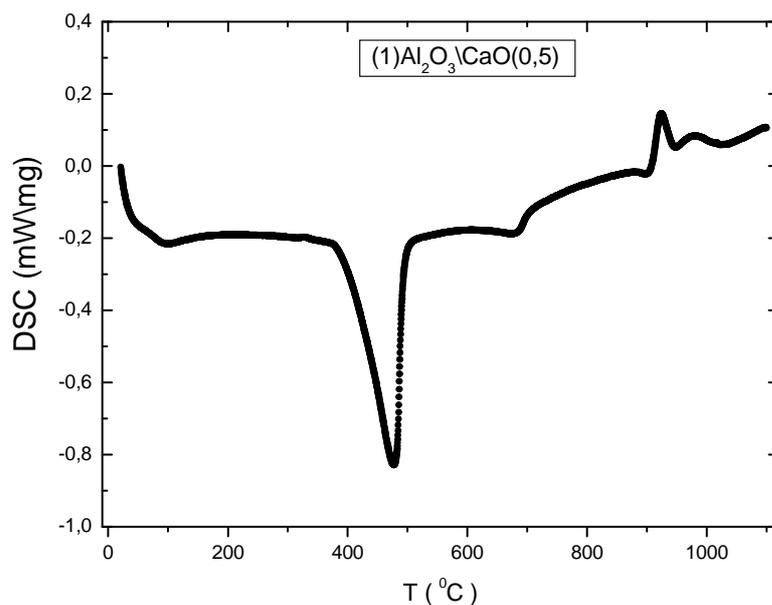


Figura 75: Calorimetria diferencial de varredura do sistema (1)Al₂O₃/CaO(0,5).

Difração de Raios X (DRX) e Refinamento de Rietveld

A Figura 76 exibe o difratograma de raios X do sistema (1)Al₂O₃/CaO(0,5) sem tratamento térmico.

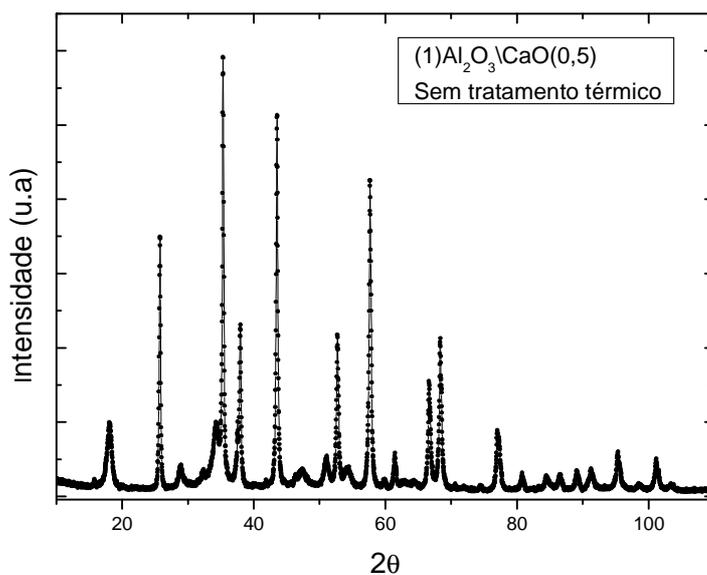


Figura 76: Difração de Raios X do sistema (1)Al₂O₃/CaO(0,5). Figura indica processos de fusão e possível cristalização.

Em virtude da dificuldade de conseguir refinar estruturalmente o sistema $(1)Al_2O_3/CaO(0,5)$ tratado a $1000^{\circ}C$, refinou-se antes o sistema $(0,9)Al_2O_3/CaO(0,1)$, Figura 77. Essa dificuldade está relacionada ao programa de refinamento utilizado nesse trabalho (DBWS). Como o refinamento não convergia, fez-se necessário refinar antes o sistema $(0,9)Al_2O_3/CaO(0,1)$. Nesse sistema foi utilizado para o refinamento, Figura 77, a fase da alumina e a fase $Ca_{11.3}Al_{14}O_{32.3}$. Em relação à porcentagem de massa tem-se respectivamente para a fase alumina e do cálcio 96 % e 4 %, que indica uma possível fase que pode ter propriedade catalítica. Entretanto essa fase aparece em baixa porcentagem de massa.

Os parâmetros estruturais, para a fase Al_2O_3 e $Ca_{11.3}Al_{14}O_{32.3}$ são apresentados na tabela 11.

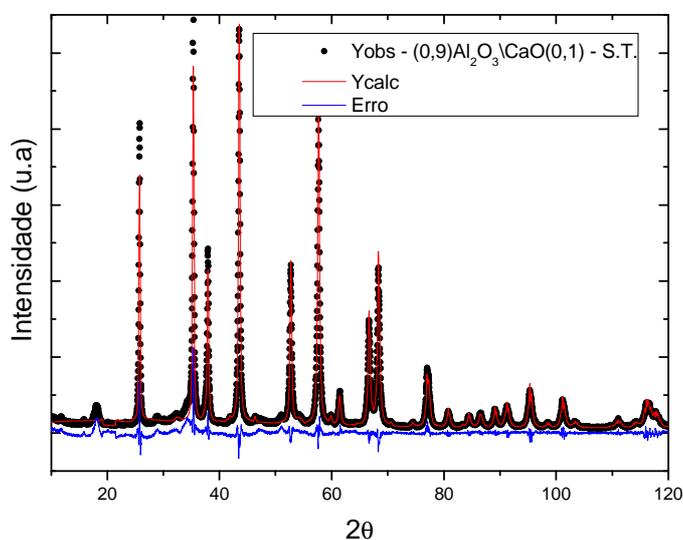


Figura 77: Refinamento para o sistema $(1)Al_2O_3/CaO(0,1)$. Refinamento realizado com duas fases.

Tabela 11: Parâmetros estruturais do sistema (0,9)Al₂O₃/CaO(0,1).

Parâmetros	a(Å)	b(Å)	c(9 Å)	Volume Å ³	Densidade g/cm ³
Al ₂ O ₃	4.758(0)	4.758(0)	12.980(4)	254.49(7)	4.563
Ca _{11.3} Al ₁₄ O _{32.3}	4.592(8)	4.592(8)	4.592 (6)	1726.79(8)	2.593

Os cristalitos desse sistema apresentaram um tamanho médio (D) menor do que no sistema que continha TiO₂. As microdeformações, Figuras 78 e 79, não foram calculadas porque o gráfico de Williamson-Hall não possui comportamento linear. A não linearidade está associada à falta de homogeneidade nas microdeformações. Todavia é importante ressaltar que ambas as Figuras indicam que houve uma contração nos parâmetros de rede. Esse resultado revela que há substituição na rede de ambas as estruturas ou a presença de vacâncias de oxigênio.

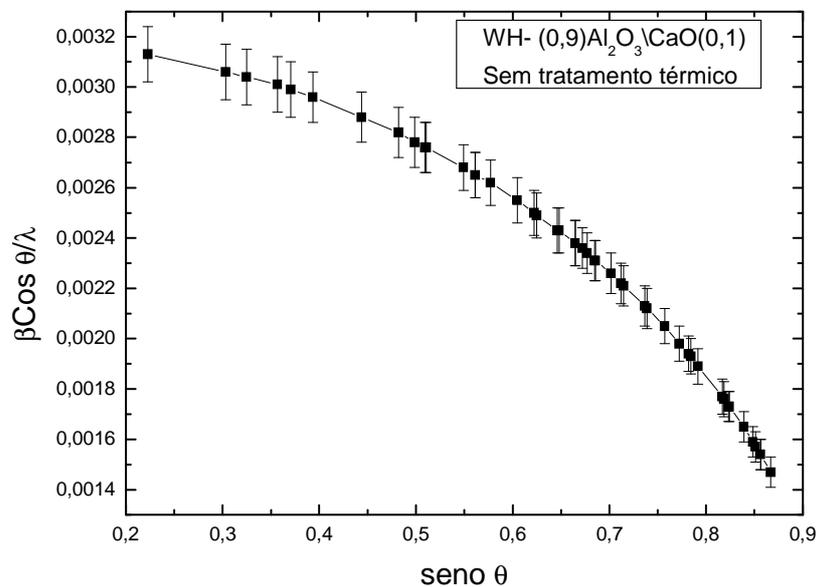


Figura 78: Gráfico de Williamson-Hall para o sistema (0,9)Al₂O₃/CaO(0,1).

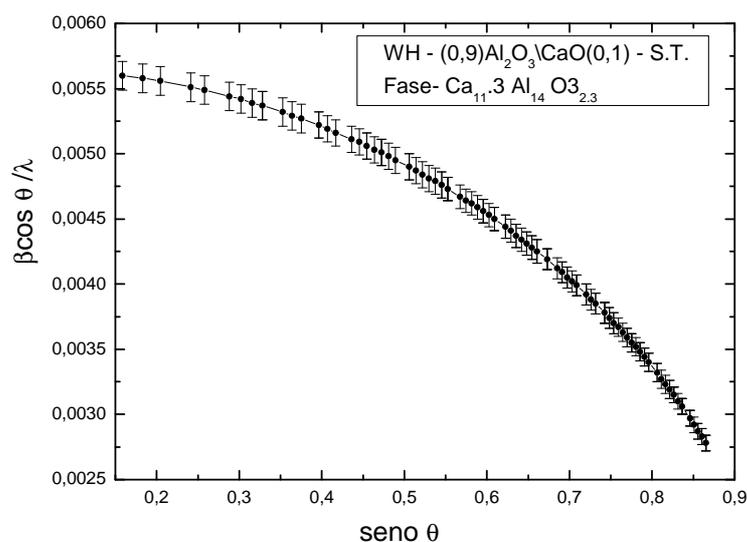


Figura 79: Gráfico de Williamson-Hall para o sistema (0,9)Al₂O₃\CaO(0,1).

Como ambas as redes apresentaram curvas com características de contração na rede, há possibilidade da saída de alumínio da rede da alumina e sua incorporação a fase Ca_{11,3}Al₁₄O_{32,3}. A fase Ca_{11,3}Al₁₄O_{32,3} é naturalmente estressada e isso acarreta a contração na rede cristalina, Tabela 12.

Tabela 12: Tamanho de cristalitos para o (0,9)Al₂O₃\CaO(0,1).

<i>Fase</i>	<i>Tamanho Scherrer (D) (nm)</i>	<i>Gráfico de Williamson- Hall (D) (nm)</i>	<i>Microdeformação (ε)</i>
Al ₂ O ₃	33	N/C	N/C
Ca _{11,3} Al ₁₄ O _{32,3}	18	N/C	N/C

N/C = não calculado

A Figura 80 exibe a forma da cela unitária para a fase Ca_{11,3}Al₁₄O_{32,3}, de estrutura cúbica I-43d, ilustra também a posição dos átomos na cela unitária da fase cúbica I-43d. Esse formato permite inferir que há possibilidade de presença de vacância de oxigênio, e assim, alguma atividade catalítica nessa

fase. Percebe-se que a ausência de qualquer átomo de oxigênio pode favorecer o aparecimento de sítio. Pela forma da estrutura da figura 80, a ausência do átomo de oxigênio pode gerar uma vacância.

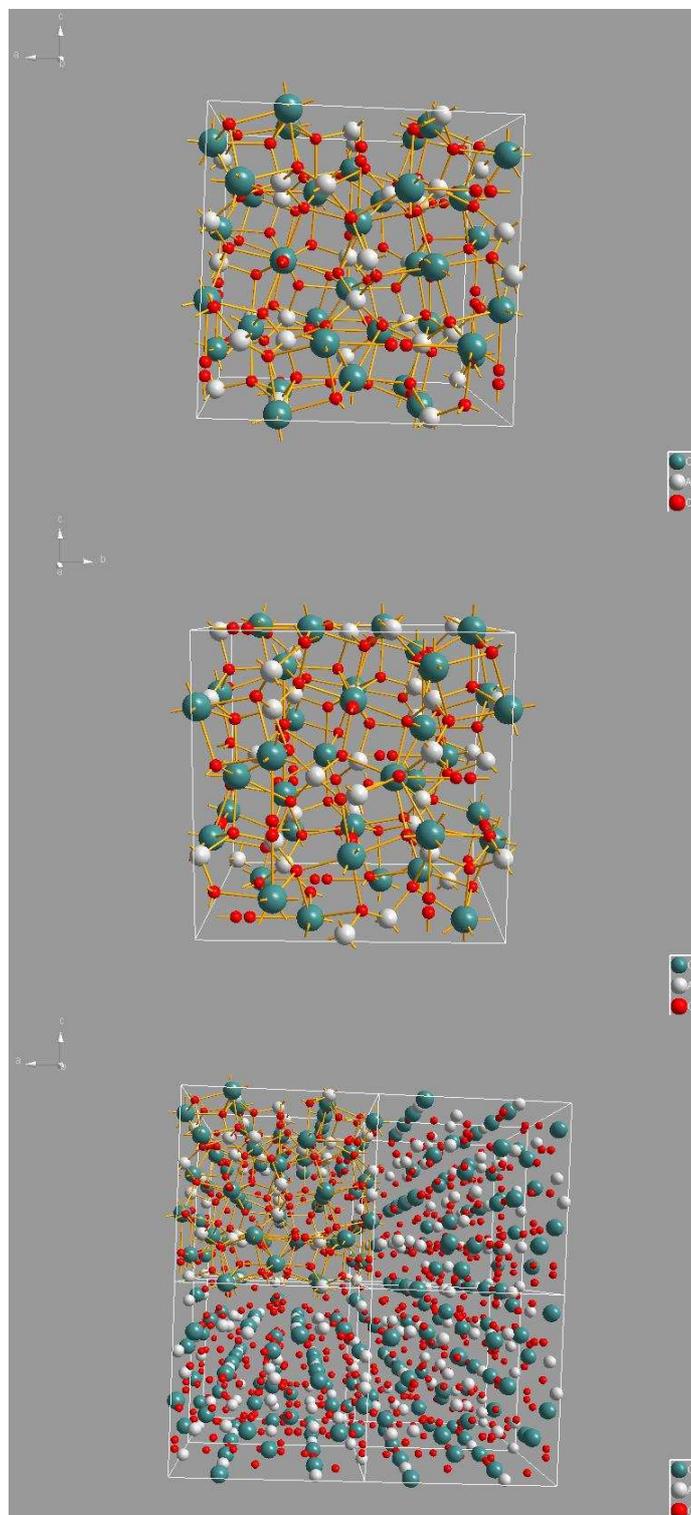


Figura 80: Forma da cela unitária para a fase $\text{Ca}_{11.3}\text{Al}_{14}\text{O}_{32.3}$, de estrutura cúbica I-43d. A Figura mostra também a posição dos átomos na cela unitária da fase cúbica I-43d.

Utilizando os dados da fase $\text{Ca}_{11,3}\text{Al}_{14}\text{O}_{32,3}$ foi possível refinar a fase escolhida $(1)\text{Al}_2\text{O}_3\text{CaO}(0,5)$. O refinamento, apresentado na Figura 81, atestou a presença das fases Al_2O_3 e $\text{Ca}(\text{Al}_2\text{O}_4)$. Em relação à massa, para as fases Al_2O_3 e $\text{Ca}(\text{Al}_2\text{O}_4)$, respectivamente foi de 53 % e 47%.

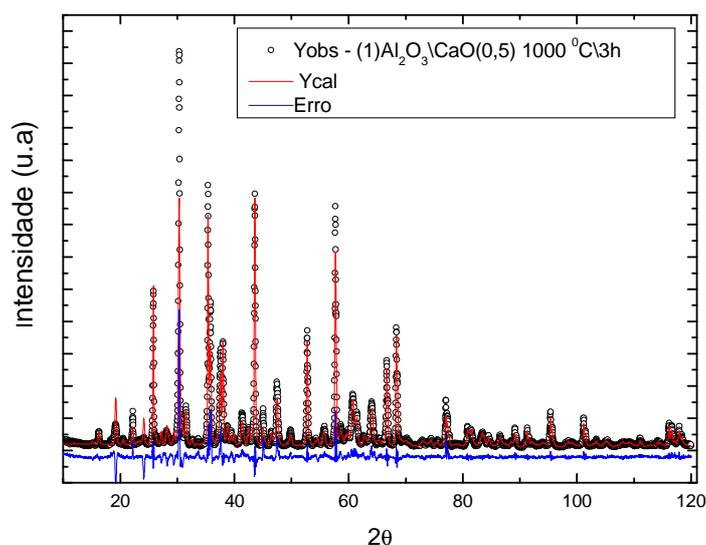


Figura 81: Refinamento estrutural para o sistema $(1)\text{Al}_2\text{O}_3\text{CaO}(0,5)$. Refinado com duas fases Al_2O_3 e $\text{Ca}(\text{Al}_2\text{O}_4)$

A Tabela 13 encontra-se os parâmetros estrutural para o sistema $(1)\text{Al}_2\text{O}_3\text{CaO}(0,5)$. Esse sistema foi refinado com duas fases.

Tabela 13: Parâmetros estrutural para o sistema $(1)\text{Al}_2\text{O}_3\text{CaO}(0,5)$. Refinado com duas fases

Parâmetros	$a(\text{Å})$	$b(\text{Å})$	$c(\text{Å})$	Volume Å^3	Densidade g/cm^3
Al_2O_3	4.760(3)	4.760(3)	12.993(4)	255.00(0)	3.98(5)
$\text{Ca}(\text{Al}_2\text{O}_4)$	8.724(6)	8.090(3)	15.161(8)	1070.20(5)	2.94(4)

Na Tabela 14 lista o tamanho dos cristalitos para o sistema $(1)\text{Al}_2\text{O}_3\text{CaO}(0,5)$.

Tabela 14: Tamanho dos cristalititos para o sistema (1)Al₂O₃\CaO(0,5)

Fase	Tamanho (nm) Scherrer (D)	Gráfico de Williamson- Hall (D)	Microdeformação (ε)
Al ₂ O ₃	92	N/C	N/C
Ca(Al ₂ O ₄)	37	N/C	N/C

Em relação às microdeformações, essas não foram calculadas porque as curvas do gráfico de Williamson - Hall não apresentaram um comportamento linear, Figuras 82 e 83. Os tamanhos dos cristalititos, calculado com a equação de Scherrer indicam tamanhos com grandes diferenças para a fase alumina e para a fase monoclinica. No sistema (1)Al₂O₃\CaO(0,5) existe expansão na rede, Figura 82, da fase da alumina, e na fase monoclinica P21/n Ca(Al₂ O₄) existe uma contração dos parâmetros da rede, Figura 83. A expansão na rede da alumina pode estar associada à entrada de algum átomo de cálcio, e esse se alojar em um interstício. Se isso acontecer, como os raios iônicos são diferentes, uma solução intersticial pode ter surgido.

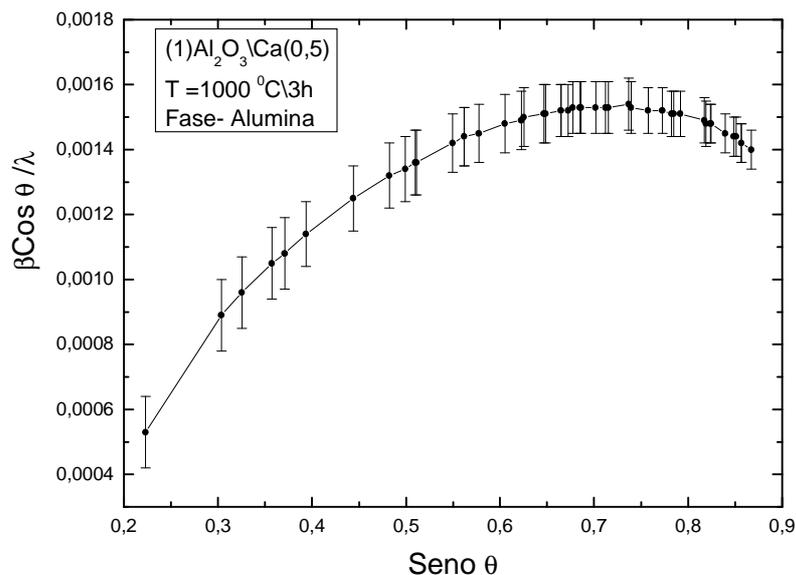


Figura 82: Gráfico de Williamson - Hall para o sistema (1)Al₂O₃/CaO(0,5).

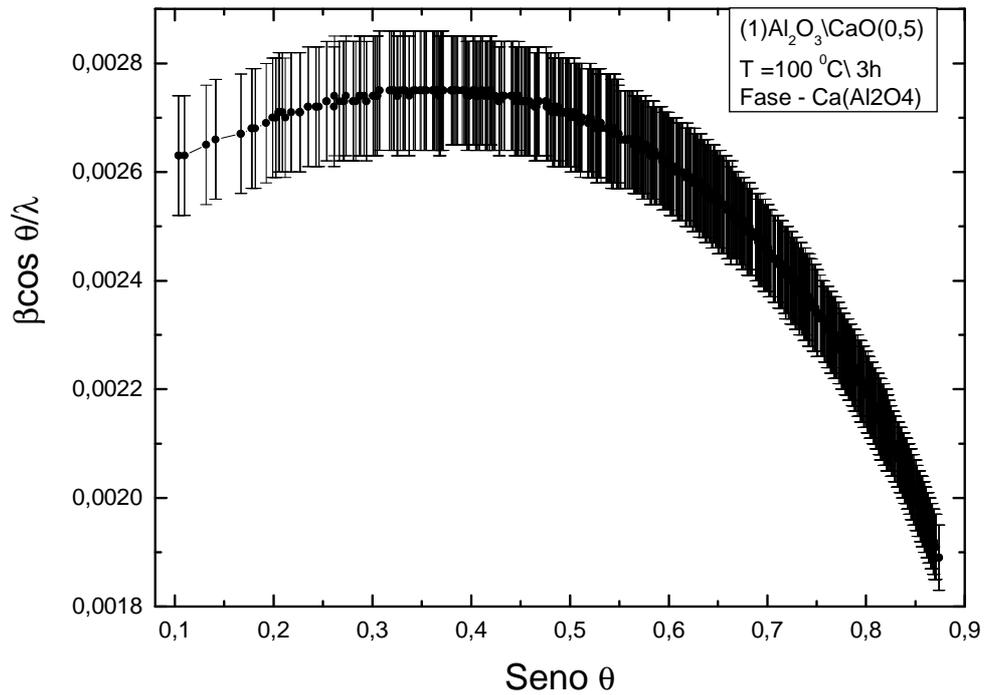


Figura 83: Gráficos de Williamson - Hall para o sistema (1)Al₂O₃/CaO(0,5).

A contração na fase monoclinica Ca(Al₂O₄) pode estar associada ao surgimento de vacância de oxigênio. A Figura 84 revela uma estrutura onde há possibilidade de ausência de oxigênio. Quando isso acontece, sítios catiônicos ficam expostos na superfície.

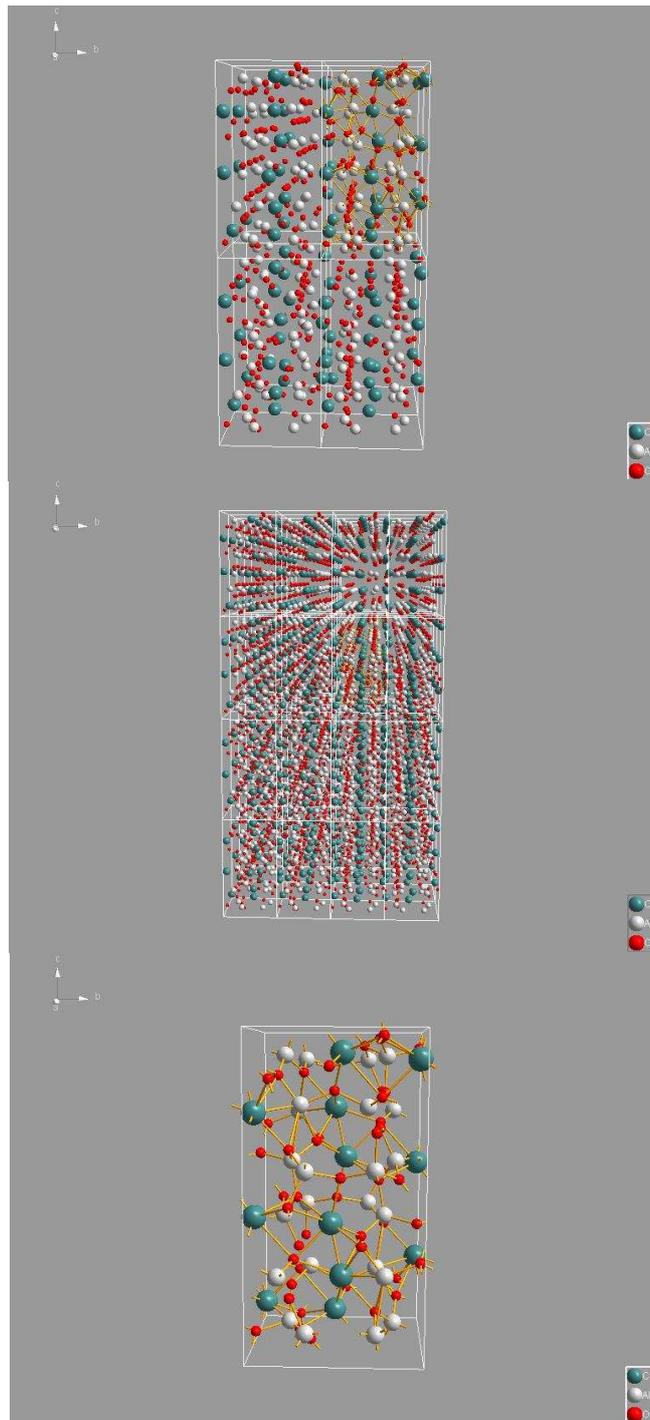


Figura 84: Cella unitária para a fase monoclinica $P21/n$ $Ca(Al_2O_4)$.Vista em várias perspectivas.

Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

Para o sistema contendo cálcio, as taxas de transesterificação obtidas para o sistema $(0,9)Al_2O_3/CaO(0,1)$, quando realizadas nas seguintes condições: 42,20 gramas de óleo de soja, 9,04 gramas de álcool metílico e 0,904 gramas do sistema $(0,9)Al_2O_3/CaO(0,1)$, foram muito pequenos e revelaram baixa atividade catalítica desse material, resultando em um rendimento na ordem de 5%. Isso pode estar relacionado à baixa formação da fase $Ca_{11,3}Al_{14}O_{32,3}$, que em massa foi da ordem de 4%.

5.4 Sistema $(x) Al_2O_3/ NaOH(y)$

Introdução

O sistema $(x)Al_2O_3/NaOH(y)$ foi utilizado como uma referência, visto que o hidróxido de sódio (NaOH) já é utilizado como catalisador homogêneo para transesterificação de óleos. Em virtude disso, a impregnação da alumina via moagem pode proporcionar uma base de comparação com dados da literatura. A literatura relata um conjunto de tentativas de obtenção de catalisadores utilizando alumina. Todavia a alumina escolhida para esses trabalhos estão em fases diferentes da fase alfa, como mostrado na revisão bibliográfica. A fase mais comum reportada na literatura é a fase gama. A fase alfa não tem sido apreciada para a utilização de suporte para catalisadores em relação ao biodiesel. A figura 85 exibe o sistema $(1) Al_2O_3/ NaOH(0,5)$.



Figura 85: (1)Al₂O₃/NaOH(0,5) – 1000 °C/ 3h - atmosfera –Ar.

Microscopia Eletrônica de varredura (MEV)

As Figuras 86 e 87 revelam a formação de duas texturas diferentes, provavelmente a fase da alumina e “fitas”, que podem ser sódio metálico ou a fase Na₂O(Al₂O₃)₁₁. As partículas da fase da alumina possuem uma distribuição de partículas, que vão de centenas de nanômetros até alguns micrometros. Já a segunda textura apresenta fitas com comprimentos até de 10 µm e espessura de centenas de nanômetros. Essa segregação evidente de fase pode estar relacionada ao ponto de fusão baixo do hidróxido de sódio ou possivelmente a decomposição térmica em sódio metálico, visto que o tratamento térmico foi de 1000 °C por 3 horas.

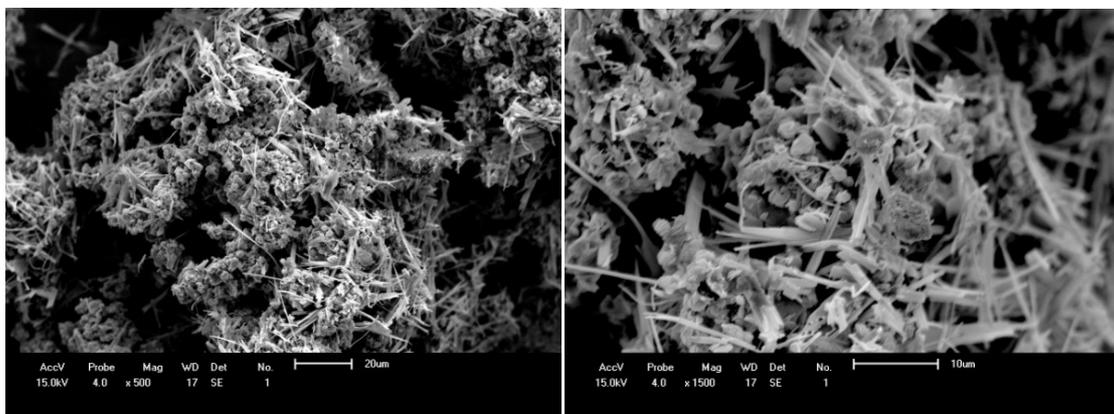


Figura 86: Microscopia eletrônica de varredura para o sistema (1)Al₂O₃/NaOH(0,5). Duas fases bem distintas, partículas esféricas e fitas.

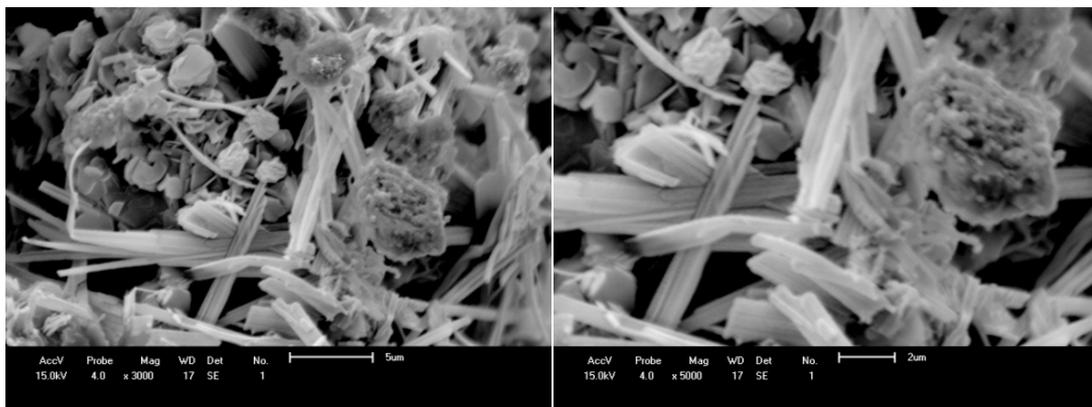


Figura 87: Microscopia eletrônica de varredura para o sistema $(1)Al_2O_3 \setminus NaOH(0,5)$. Duas fases bem distintas, partículas esféricas e fitas.

Adsorção Térmica

Para esse sistema foi usado os mesmos parâmetros utilizado no sistema $(0,9)Al_2O_3 \setminus TiO_2(0,1)$, que especifica uma moagem de 3 horas com 300 RPM e razão de um grama para 22 gramas de esfera de moagem. Mesmo que exista diferença nos valores, o comportamento foi próximo a da amostra padrão.

Análise Térmica

A análise termogravimétrica, Figura 88, para o sistema $(1)Al_2O_3 \setminus NaOH(0,5)$ revelou que esse sistema tem perda de massa considerável em torno de $180\text{ }^{\circ}C$, e também em torno de $400\text{ }^{\circ}C$. A estabilização da perda de massa só acontece à temperatura acima de $800\text{ }^{\circ}C$. O fato de o hidróxido de sódio ser higroscópico faz com que o sistema $(1)Al_2O_3 \setminus NaOH(0,5)$ absorveu água e essa ao aumentar-se a temperatura evapora. Quando a temperatura aumenta, qualquer quantidade de NaOH que se encontra nessa forma pode sofrer fusão a $322\text{ }^{\circ}C$. Entretanto, a moagem também pode induzir o aparecimento de novas fases e essa nova fase pode ter um ponto de fusão maior.

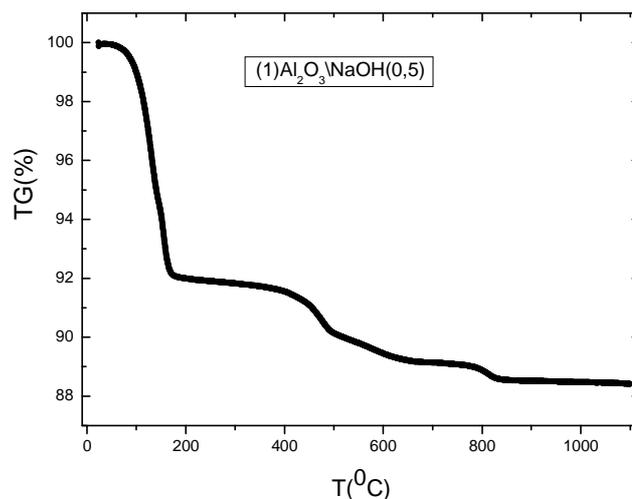


Figura 88: Análise termogravimétrica para o sistema $(1)Al_2O_3/NaOH(0,5)$. Considerável perda de massa em $180^\circ C$.

Na Figura 89, a calorimetria diferencial indica diversas transições/reações no sistema $(1)Al_2O_3/NaOH(0,5)$. Em torno de $180^\circ C$, o pico endotérmico pode caracterizar a transferência de energia para a desorção da água. Em $490^\circ C$, outro pico endotérmico indica uma possível fusão de alguma fase ou do próprio NaOH. Finalmente, em $800^\circ C$, uma mudança de estrutura, que possivelmente leva à fase $Na_2O(Al_2O_3)_{11}$ foi observada.

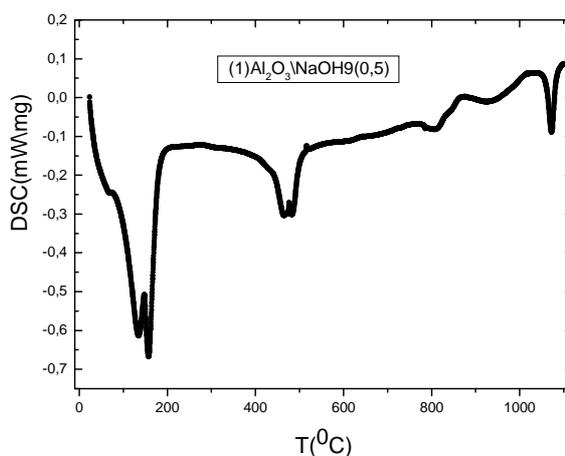


Figura 89: Calorimetria diferencial para o sistema $(1)Al_2O_3/NaOH(0,5)$.

Difração de Raios X (DRX) e Refinamento de Rietveld

A Figura 90 ilustra o resultado de difração de raios X para sistema $(1)Al_2O_3/NaOH(0,5)$ e o respectivo refinamento estrutural, Figura 91. Neste sistema, o refinamento não convergiu apropriadamente, e dessa forma os parâmetros relativos à fase, $Na_2O(Al_2O_3)_{11}$, obtida pela indexação do difratograma servem apenas como uma indicação qualitativa da estrutura.

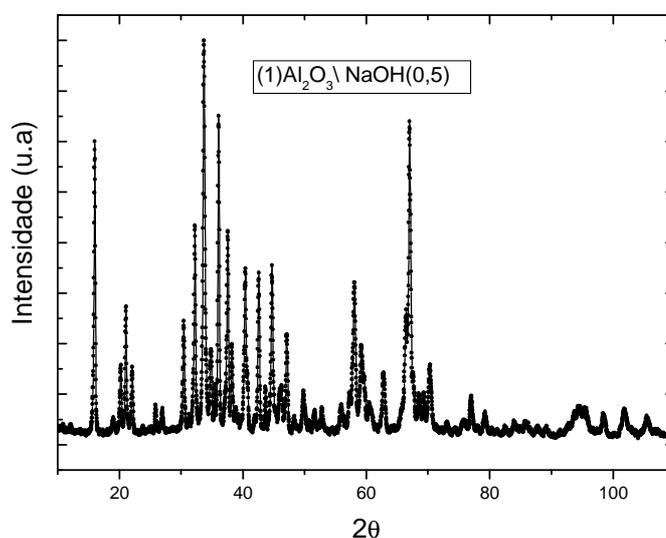


Figura 90: Difração de raios X para o sistema $(1)Al_2O_3/NaOH(0,5)$.

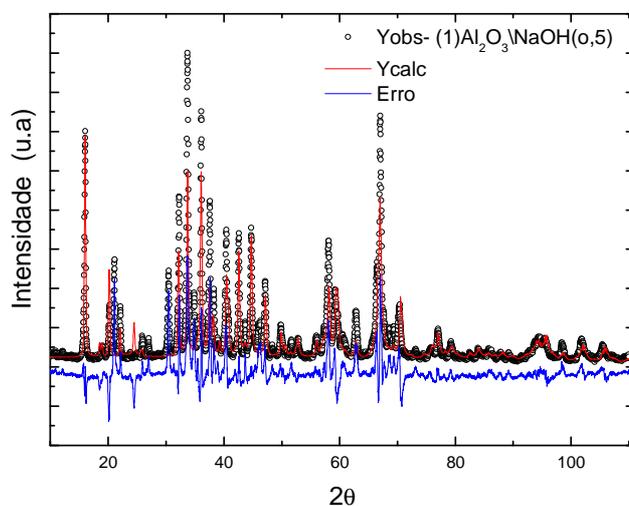


Figura 91: Refinamento estrutural para o sistema $(1)Al_2O_3/NaOH(0,5)$.

Para a fase da alumina existe uma contração na rede, e igualmente para a fase P63/mmc hexagonal $\text{Na}_2\text{O}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{11}$. Como o sistema não apresenta linearidade, as microdeformações não puderam ser calculadas. As Tabelas 15 e 16 apresentam esses dados.

Tabela 15: Refinamento estrutural para o sistema (1) Al_2O_3 \NaOH(0,5). Duas fases

Parâmetros	a (Å)	b (Å)	c(Å)	Volume (Å ³)	Densidade (g/cm ³)
Al_2O_3	4.754(0)	4.754(0)	12.990(0)	254.24(8)	3.99(7)
$\text{Na}_2\text{O}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{11}$	5.597(3)	5.597(3)	22.450(0)	609.13(9)	3.22(8)

Tabela 16: Refinamento estrutural para o sistema (1) Al_2O_3 \NaOH(0,5). Duas fases.

Fase	Tamanho Scherrer (D) (nm)	Gráfico de Williamson- Hall (D) (nm)	Microdeformação (ϵ)
Al_2O_3	60	N/C	N/C
$\text{Na}_2\text{O}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{11}$	35	N/C	N/C

As Figuras 92 e 93 mostram o Gráfico de Williamson - Hall para o sistema (1) Al_2O_3 \NaOH(0,5).

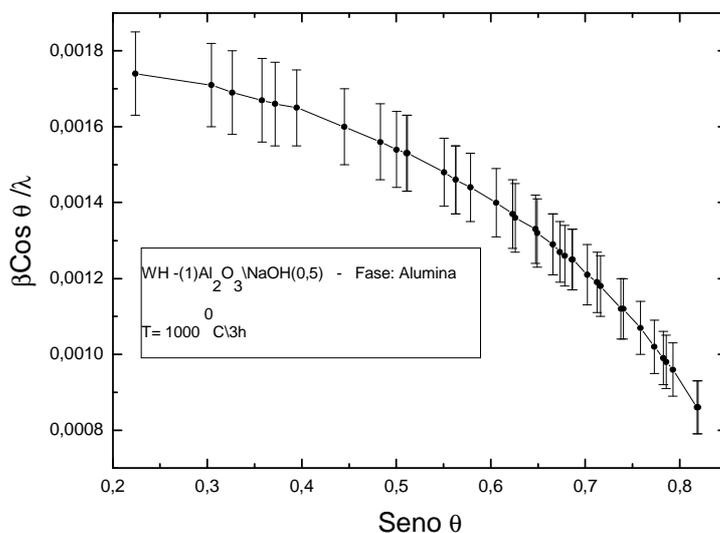


Figura 92: Gráfico de Williamson- Hall para o sistema (1) Al_2O_3 \NaOH(0,5).

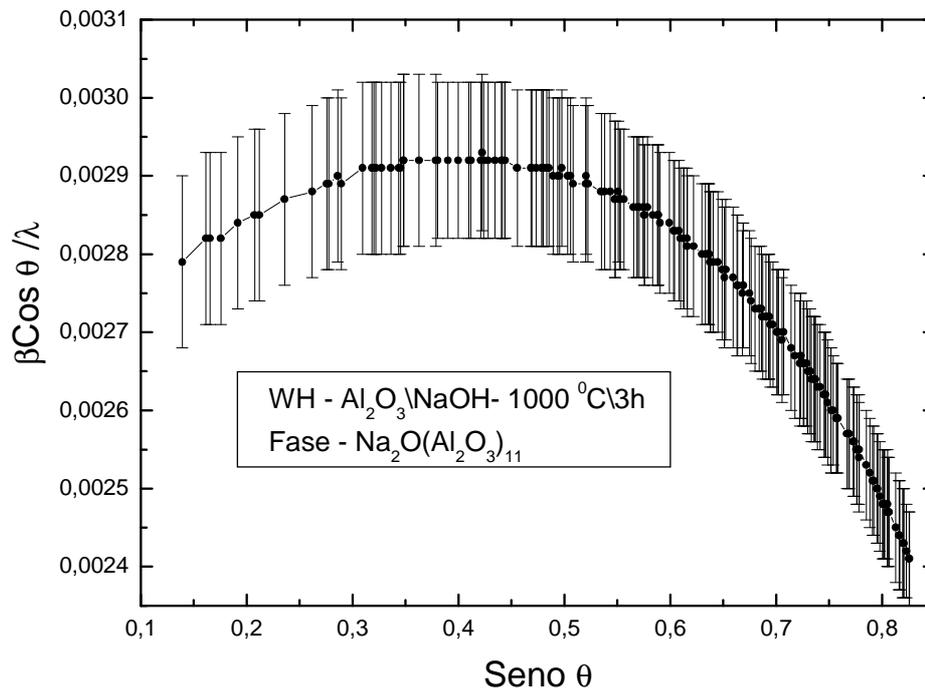


Figura 93: Gráfico de Williamson- Hall para o sistema $(1)Al_2O_3/(0,5)NaOH$.

Ambas as fases sofrem contração dos parâmetros de rede. Isso pode ser compreendido como a formação de uma nova fase de óxido de sódio alumínio e na alumina, a substituição de algum átomo de oxigênio por átomos de sódio de tal forma a manter a condição de neutralidade de cargas. A Figura 94 exibe a forma da estrutura P63/mmc hexagonal para a fase $Na_2O(Al_2O_3)_{11}$.

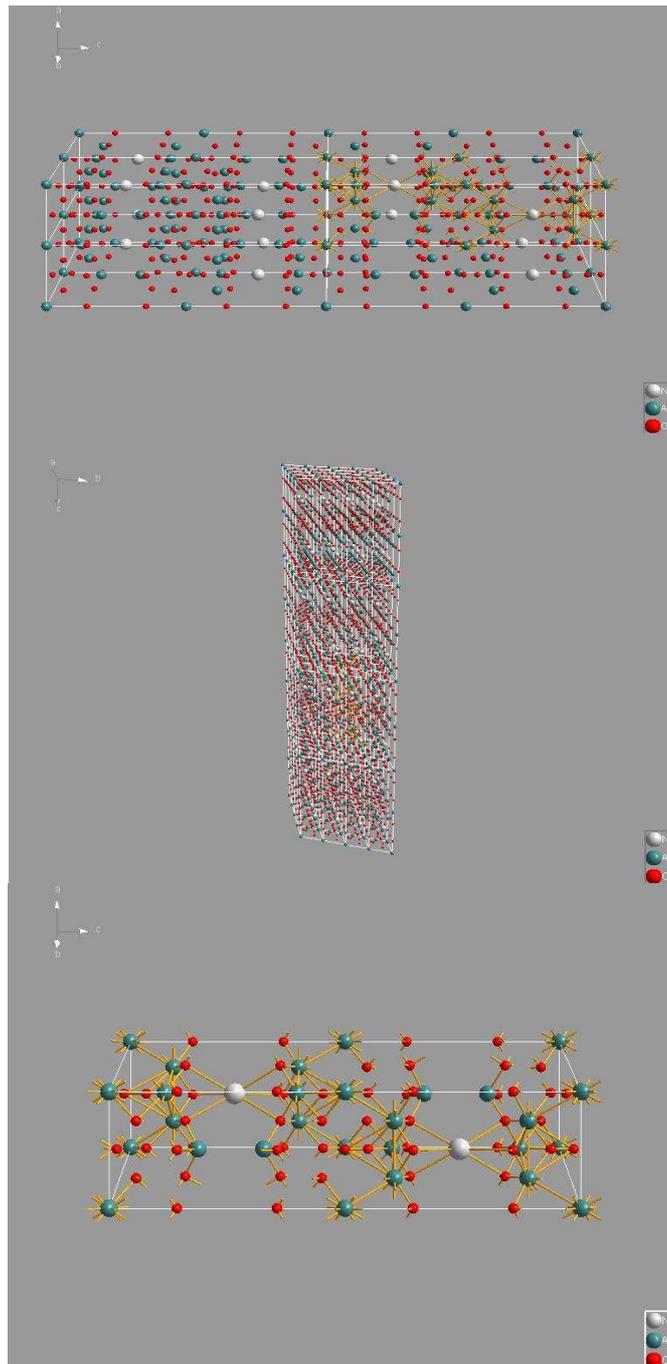


Figura 94: forma da estrutura P63/mmc hexagonal para a fase $\text{Na}_2\text{O}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{11}$.

Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

Quando esse sistema foi utilizado para testes catalíticos houve transesterificação na ordem de 50 %. A Figura 95 exibe um espectro de Ressonância Magnética Nuclear quando o sistema empregado foi do tipo (x) $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{NaOH}(y)$, com $x = 0,9$ e $y = 0,1$.

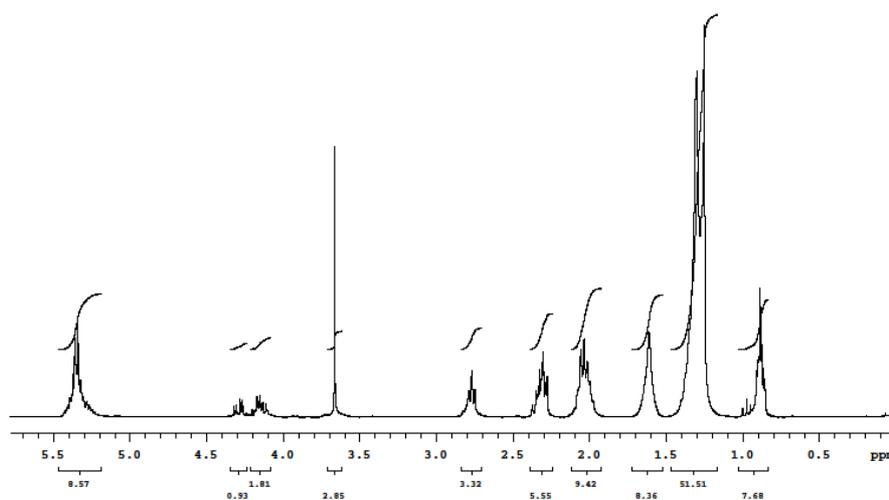


Figura 95: espectro de Ressonância Magnética Nuclear quando o sistema empregado foi do tipo (x) $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{NaOH}(y)$, com $x = 0,9$ e $y = 0,1$.

O sistema (x) $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{NaOH}(y)$ apresentou propriedades catalíticas, como esperado, porque o hidróxido de sódio, como reporta a literatura, é utilizado como catalisador homogêneo [35]. A moagem provavelmente produziu um sistema transitório, isso é não é totalmente heterogêneo. Assim conclui-se que esse sistema também como todos os demais, tiveram atividade catalítica. A atividade catalítica desse sistema pode ser função de vários parâmetros, mas a componente estrutural também desempenha um papel importante.

Conclusões e Perspectivas

Este trabalho alcançou os objetivos propostos, pois desenvolvemos uma abordagem para a caracterização das propriedades estruturais e catalíticas de suportes óxidos empregados em catálise heterogênea. Independentemente de qual suporte óxido seja o escolhido, as caracterizações empregadas neste trabalho permitiram apontar uma ampla gama de mecanismos e propriedades, assim como de estimar suas relações com a atividade catalítica final, dos materiais estudados. No caso estudado nesta tese, a alfa alumina, que é a fase mais estável dos trióxido de alumínio, foi submetida à moagem em altas energias na presença de outros sistemas óxidos. A abordagem utilizada, por meio da análise dos resultados de um conjunto de técnicas centradas no refinamento estrutural de Rietveld, permitiu concluir, em relação aos sistemas estudados, que

- i) o suporte, quando no estado natural, possui tamanho de cristalitos e microdeformações constantes;
- ii) os cristalitos aumentam com o aumento da temperatura;
- iii) a estrutura da alfa alumina é inerte para processos catalíticos voltados à transesterificação de óleos vegetais a baixas temperaturas;
- iv) os tamanhos dos cristalitos são alterados quando o suporte é modificado com elementos químicos diferentes;
- v) as microdeformações são constantes quando o elemento modificante é o óxido de titânio (TiO_2);
- vi) as microdeformações deixam de ser constantes quando os elementos modificantes são o óxido de cálcio e o hidróxido de sódio;

- vii) a estrutura da alfa alumina pode suportar dopantes sem grandes modificações nos parâmetros de rede;
- viii) a formação de sítios ativos está relacionada, principalmente, ao aparecimento de vacâncias de oxigênio;
- ix) o suporte apresenta propriedades catalíticas em virtude das modificações impostas no processo de moagem.

Dessa forma, o caminho seguido nesse trabalho pode ser utilizado para estudar outros sistemas catalíticos e também suas propriedades, tanto as do suporte como as dos materiais que serão suportados. Assim, esse trabalho torna-se pioneiro no sentido de relacionar as estruturas cristalinas com os aspectos catalíticos no âmbito dos sistemas estudados.

Como perspectivas de trabalhos futuros, acreditamos ser imperativo empregar técnicas de caracterização local, tais como Espectroscopia Raman e Espectroscopia de Absorção de Raios X na Borda Estendida. Tais técnicas podem ser empregadas para investigar o modo como os átomos modificantes são inseridos na estrutura cristalina, as distorções provocadas na estrutura e a valência dos íons dos sistemas estudados a fim de sistematizar o entendimento a cerca da obtenção de catalisadores heterogêneos compostos por óxidos mistos.

Referências

- [1] J.L. FIGUEIREDO; E F. RAMÔA RIBEIRO. Catálise heterogênea. Editora Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, p. 352,1987.
- [2] GABORIS A. SOMORJAI; YMIN LI. Introduction to surface chemistry and catalysis. Second edition. Ed. John Wiley & Sons, New Jersey, 1984.
- [3] I. CHORKENDORFF; J.W. NIEMANTSVERDIET. Concepts of modern catalysis kinetics. 1^o edition, Editora Wiley-vch, Weinheim, p. 452, 2003.
- [4] A. LINSEBIGLER; G. LU; J. YATES. CO Photooxidation onTiO₂(110). **The Journal of Physical Chemistry**. Surface Science Center, Departamento of Chemistry, University of Pittsburgh, Pittsburgh, Pennsylvania, p. 6631-6636, 1996.
- [5] C. SURYANAYANA. Mechanical alloying and milling. **Progress in Material Science**. Department of Metallurgical and Materials Engineering, Colorado School of Mines, v. 46, p. 1-184, 2001.
- [6] M. A. MEYERS; A. MISHRA; D. J. BENSON. Mechanical properties of nanocrystalline materials. **Progress in materials science**. United States, p. 427-556, 2006.
- [7] M. NASTASI; D. M. PARKIN; H. GLEITER. Mechanical properties and deformation behavior of materials having ultrafine microstructures. **NATO ASI series**, v. 233, Porto Novo, 1992, 644 p.
- [8] S. FROEHNER; L. JÚNIOR. Transesterificação de óleos vegetias: caracterização por cromatografia em camada delgada e densidade. **Química Nova**, v. 30, n. 8, 2007, p. 2016-2019.
- [9] D. MIGUEL; B. JOÃO; R. MARCIA. Biodiesel: visão crítica do status atual e perspectivas na academia e na indústria. **Química Nova**, v. 32, n.3, p. 776-792, 2009.
- [10] W. XIE; H. LI. Alumina supported potassium iodide as a heterogeneous catalyst for biodiesel production from soybean oil. **Journal of molecular catalysis a: Chemical**, v. 255, p. 1-9, 2006.
- [11] X. LIU; X. PIAO; Y. WANG; S. ZHU; H. HE. Calcium methoxide as a solid base catalyst for the transesterification of soybean oil to biodiesel with methanol. **Fuel**, v. 87, p. 1076-1082, 2007.

- [12] M. KOUZU; T. KASUNO; M.TAJIKA; Y. SUGIMOTO; S. YAMANAKA; J. IDAKA. Calcium oxide as a solid base catalyst for transesterification of soybean oil and its application to biodiesel production. **Fuel**, v.87, p. 2798-2806, 2008.
- [13] M. ZABETI; W. DAUD; M. AROUA. Optimization of the activity of $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalyst for biodiesel production using response surface methodology. **Applied catalyst**, v.366, p. 154-159, 2009.
- [14] A. KAWASHIMA; K. MATSUBARA; K. HONDA. Development of heterogeneous base catalyst for biodiesel production. **Bioresource Technology**, v. 99, p. 3439-3443, 2008.
- [15] S. BENJAPORNKULAPHONG; C. NGAMCHARUSSIRIVICHAI; K. BUNYAKIAT. Al_2O_3 -supported alkali and alkali earth metal oxides for transesterification of palm kernl oil and coconut oil. **Scienc Direct. Chemical Engineering Journal**, v. 145, p. 468-474, 2009.
- [16] A. KAWASHIMA; K. MATSUBARA; K. HONDA. Development of heterogeneous base catalysts for biodiesel production. **Science Direct. Bioresource Technology**, v. 99, p. 3439-3443, 2008.
- [17] A. VYAS; N. SUBRAHMANYAM; P. PAYAL. Production of biodiesel through transesterification of jatropha oil using $\text{KNO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ solid catalyst. Production of biodiesel through transesterification of jatropha oil using $\text{KNO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ solid catalyst. **Fuel**, v. 88, p. 625-628, 2009.
- [18] C. GARCIA; S. TEIXEIRA; L. MARCINIUK; U. SCHUCHARDT. Transesterification of soybean oil catalyzed by sulfated zirconia. Science Direct. **Bioresource Technology**, v.99, p. 6608-6613, 2008.
- [19] G. WEN; Z. YAN; M. SMITH; P. ZHANG; B. WEN. Kalsilite based heterogeneous catalyst for biodiesel production. **Fuel**, v.89, p. 2163-2165, 2012.
- [20] P. GAMA; R. GIL; E. LACHTER. Produção de biodiesel através de transesterificação in situ de sementes de girassol via catálise homogênea e heterogênea. **Química Nova**, v. 33, n. 9, p. 1859-1862, 2012.
- [21] X. L. GUANZHONG; Y GUO; Y. WANG; Z. ZHANG; X. LIU; Y. WANG . A novel solid superbase of $\text{Eu}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ and its catalytic performance for the transesterification of soybean oil to biodiesel. **Catalysis Communications**, v.8, p.1969-1972, 2007.
- [22] P. GOMES; J.GOMES; M.CORREIA; A. DIAS; J.BORDADO. Advances on the development of novel heterogeneous catalysts for transesterification of triglycerides in biodiesel. **Science Direct Fuel**, v.89, p. 3602-3606, 2010.

- [23] W. ANTUNES; C. VELOSO; C. HENRIQUES. Transesterification of soybean oil with metanol catalyzed by basic solids. **Catalysis Today**, v. 133-135, p. 548-554, 2008.
- [24] A. PAULA; M. KRUGEL; J. MIRANDA; L. ROSSI; P. NETO. Utilização de argilas para purificação de biodiesel. **Química nova**, v. 34, n. 1, p. 91-95, 2011.
- [25] Y. SHARMA; B. SINGH; J. KORSTAD. Latest developments on application of heterogeneous basic catalysts for an efficiency and eco friendly synthesis of biodiesel: A review. **Fuel**, v.90, p. 1309-1324, 2011.
- [26] Y. C. SHARMA; B. SINGH. Development of biodiesel from karanja, a tree found in rural India. **Science Direct Fuel**, v.87, p. 1740-1742, 2008.
- [27] O. J. ALAMU; M. A. WAHEED; S. O. JEKAYINFA. Effect of ethanol – palm kernel oil ratio on alkali – catalyzed biodiesel yield. **Science Direct Fuel**, v. 87, p. 1529-1533, 2008.
- [28] C. SMART; P. SREETONGKITTIKUL; C. SOOKMAN. Heterogeneous catalysis of transesterification of soybean oil using KI/mesoporous silica. **Fuel Processing Technology**, v.90, p. 922-925, 2009.
- [29] M. SERIO; R. TESSER; L. PENGMEI; E. SANTACESARIA. Heterogeneous catalysts for biodiesel production. **Energy Fuels**, p. 207-217, 2008.
- [30] A. ZIEBA et al. Transesterification of triglycerides with methanol over thermally treated $Zn_5(OH)_8(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ salt. **Science Direct Fuel**, v.89, p. 1961-1972, 2012.
- [31] K. SOHLBERG; S. PANTELIDES; S. PENNYCOOK. Theoretical proposal: a tunable heterogeneous catalyst. **Surface Science**, v. 470, p. L88-L92, 2000.
- [32] G. K. WILLIAMSON; W. H. HALL. X-ray broadening from fcc aluminium and wolfram. **Acta Metallurgica**, v.1, p. 22-31, 1953.
- [33] A. LINSEBIGLER; G. LU; J. YATES. CO Photooxidation on $TiO_2(110)$. **Physical Chemistry**, p. 6631-6636, 1996.