



UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM TECNOLOGIA  
DE PROCESSOS QUÍMICOS E BIOQUÍMICOS



DANIELE REINERI

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS COPRECIPITADOS DE CÁLCIO E  
ALUMÍNIO COM 8-HIDROXIQUINOLINA E AVALIAÇÃO CATALÍTICA NA  
REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO**

DISSERTAÇÃO

Pato Branco, 2015.

DANIELE REINERI

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS COPRECIPITADOS DE CÁLCIO E ALUMÍNIO COM 8-HIDROXIQUINOLINA E AVALIAÇÃO CATALÍTICA NA REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos da Universidade Tecnológica Federal do Paraná como requisito parcial para obtenção do título de “Mestre em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos” - Área do conhecimento: Química dos materiais.

Professor Orientador: Dr. Henrique Emilio Zorel Junior.

Pato Branco, 2015

R281s Reineri, Daniele.  
Síntese e caracterização dos coprecipitados de cálcio e alumínio com 8-hidroxiquinolina e avaliação catalítica na reação de transesterificação / Daniele Reineri. -- 2015.  
91 f. : il. ; 30 cm.

Orientador: Prof. Dr. Henrique Emílio Zorel Junior  
Dissertação (Mestrado) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos. Pato Branco, PR, 2015.  
Bibliografia: f. 81 – 87.

1. Análise térmica. 2. Reações químicas. 3. Catalisadores. I. Zorel Junior, orient. II. Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos. III. Título.

CDD (22. ed.) 660.281



## **TERMO DE APROVAÇÃO Nº 26**

### **Título da Dissertação**

**“Síntese E Caracterização Dos Coprecipitados De Cálcio E Alumínio  
Com 8-Hidroxiquinolina E Avaliação Catalítica Na Reação De  
Transesterificação”**

### **Autor**

**DANIELE REINERI**

Esta dissertação foi apresentada às 14 horas do dia 28 de abril de 2015, como requisito parcial para a obtenção do título de MESTRE EM TECNOLOGIA DE PROCESSOS QUÍMICOS E BIOQUÍMICOS – Linha de pesquisa em Química de Materiais – no Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos. O autor foi arguido pela Banca Examinadora abaixo assinada, a qual, após deliberação, considerou o trabalho aprovado.

Prof. Dr. Henrique Emilio Zorel Junior - UTFPR  
Presidente

Profa. Dra. Elídia Vetter Ferri - UTFPR  
Examinadora

Profa. Dra. Letícia Ledo Marciniuk –  
UTFPR/CM  
Examinadora

Visto da Coordenação

Prof.<sup>a</sup> Dra. Raquel Dalla Costa da Rocha  
Coordenadora do PPGTP

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço a Deus pela oportunidade de concluir mais essa etapa da minha vida. A UTFPR campus Pato Branco pela oportunidade de formação e especialização e também a todos os professores do PPGTP.

Ao meu orientador professor Dr. Henrique E. Zorel Junior pelo apoio e conhecimento transmitido desde minha graduação, e a todos que de alguma forma contribuíram na concretização desse projeto.

## RESUMO

REINERI, Daniele. Síntese e caracterização dos coprecipitados de cálcio e alumínio com 8-hidroxiquinolina e avaliação catalítica na reação de transesterificação. 2015. 86f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos. Área do conhecimento: Química de Materiais). Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Pato Branco, 2015.

O presente estudo teve como objetivo sintetizar, caracterizar e avaliar a atividade catalítica em reação de transesterificação do material formado após a decomposição térmica dos coprecipitados de cálcio e alumínio com 8-hidroxiquinolina. A síntese do material foi realizada por intermédio da metodologia de coprecipitação, utilizando como agente precipitante a 8-hidroxiquinolina. Para avaliar a presença dos metais cálcio e alumínio sobre as características do material, utilizou-se variadas porcentagens destes metais na síntese dos complexos, utilizando-se das mesmas condições reacionais, com pH final igual a 10 e temperatura de 25 °C. Após a síntese os complexos foram caracterizados por microscopia eletrônica de varredura, espectroscopia de infravermelho, e análise térmica em atmosfera de ar sintético nas razões de aquecimento de 5 °C, 10 °C e 20 °C min<sup>-1</sup>. Por meio das curvas TG, DTG e DTA verificou-se que a presença do metal alumínio promoveu o processo de sublimação parcial do material. Os materiais obtidos após análise térmica foram caracterizados por microscopia eletrônica de varredura, não sendo observado mudanças significativas na morfologia entre as diferentes razões de aquecimento. Para avaliação catalítica na reação de transesterificação utilizou-se uma razão molar acetato de etila:metanol de 1:6, temperatura de 50 °C, tempo de reação de 1 hora e 1% de catalisador, sendo os catalisadores obtidos à uma temperatura de calcinação de 700 °C com uma razão de aquecimento de 10 °C min<sup>-1</sup>. A maior conversão (0,98%) foi obtida a partir do material sintetizado com 100% de metal cálcio em sua formulação, entretanto as conversões observadas são baixas devido parcialmente as condições brandas utilizadas.

**Palavras-chave:** coprecipitação, 8-hidroxiquinolina, decomposição térmica, transesterificação.

## ABSTRACT

REINERI, Daniele. Synthesis and characterization of the precipitated calcium and aluminum 8-hydroxyquinoline and evaluation in catalytic transesterification reaction. 2015. 86f. Dissertation (Masters in Technology of Chemical and Biochemical Processes. Knowledge Area: Material Chemistry). Post-Graduation Program in Technology of Chemical and Biochemical Processes, Federal Technological University of Paraná. Pato Branco, 2015.

The present study aimed to synthesize and evaluate the activity catalytic in the reaction transesterification of the material formed after decomposition thermal of coprecipitated of calcium and aluminum with 8-hydroxyquinoline. The synthesis of the material was performed by method coprecipitation using as agent precipitating 8-hydroxyquinoline. To evaluate the presence of metal calcium and aluminum on the characteristics of the material, we used different percentages of these metals in the synthesis of complexes using the same conditions reaction, with a pH final of 10 to temperature of 25 °C. After synthesis the complexes were characterized by scanning electron microscopy, infrared spectroscopy, and thermal analysis in synthetic air atmosphere at heating rates of 5 °C, 10 °C and 20 °C min<sup>-1</sup>. Through the curves TG, DTA and DTG was found that the presence of metal aluminum promoted process partial of sublimation the material. The materials obtained after analysis thermal were characterized by scanning electron microscopy, not observed changes significant in morphology between the different reasons heating. For review catalytic on reaction transesterification used a ratio molar of acetate ethyl:methanol 1:6, temperature 50 °C, time reaction 1 hour to 1% catalyst, the catalyst being obtained at temperature a calcination of 700 °C with a rate heating 10 °C min<sup>-1</sup>. The highest conversion (0.98%) was obtained from the material synthesized with 100% metal calcium in its formulation, but the conversions are low seen partially due to the conditions mild used.

**Keywords:** co precipitation, 8-hydroxyquinoline, decomposition thermal, transesterification.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Reação de transesterificação.....	18
Figura 2 – Mecanismo de transesterificação com CaO .....	20
Figura 3 – Estrutura molecular da 8-hidroxiquinolina .....	22
Figura 4 - Estrutura do 8-hidroxiquinolinato de alumínio .....	23
Figura 5 - Diagrama com as fases para o sistema $Al_2O_3-H_2O$ .....	27
Figura 6 - Síntese dos complexos: a) precipitação, b) repouso, c) material filtrado ..	30
Figura 7 - Material obtido em cada experimento .....	37
Figura 8 - Micrografia do sólido 1 com ampliação de 1800 vezes e sólido 2 com ampliação de 4000 vezes.....	38
Figura 9 - Micrografias dos sólidos 3 e 4 com ampliação de 3000 vezes. ....	38
Figura 10 - Micrografia do sólido 5 com ampliação de 3000 vezes e sólido 6 com ampliação de 1800 vezes.....	39
Figura 11 - Micrografia do sólido 7 com ampliação de 2000 vezes.....	39
Figura 12 - Espectros de infravermelho dos complexos 8-hidroxiquinolinatos de cálcio e alumínio.....	41
Figura 13 - Curvas TG, DTG e DTA da amostra 1 nas razões de aquecimento de 5 $^{\circ}C\ min^{-1}$ .....	43
Figura 14 - Curvas TG, DTG e DTA da amostra 1 na razão de aquecimento de 10 $^{\circ}C$ $min^{-1}$ .....	44
Figura 15 - Curvas TG, DTG e DTA da amostra 1 na razão de aquecimento de 20 $^{\circ}C$ $min^{-1}$ .....	45
Figura 16 - Sobreposição das curvas TG da amostra 1 nas três razões de aquecimento.....	46
Figura 17 - Curvas TG, DTG e DTA da amostra 2 na razão de aquecimento de 5 $^{\circ}C$ $min^{-1}$ .....	48
Figura 18 - Curvas TG, DTG e DTA da amostra 2 na razão de aquecimento de 10 $^{\circ}C$ $min^{-1}$ .....	48
Figura 19 - Curvas TG, DTG e DTA da amostra 2 na razão de aquecimento de 20 $^{\circ}C$ $min^{-1}$ .....	49
Figura 20 - Sobreposição das curvas TG da amostra 2 nas três razões de aquecimento.....	50



Figura 21 - Curvas TG, DTG e DTA da amostra 3 na razão de aquecimento de 5 °C min <sup>-1</sup> .....	51
Figura 22 - Curvas TG, DTG e DTA da amostra 3 na razão de aquecimento de 10 °C min <sup>-1</sup> .....	52
Figura 23 - Curvas TG, DTG e DTA da amostra 3 na razão de aquecimento de 20 °C min <sup>-1</sup> .....	53
Figura 24 - Sobreposição das curvas TG da amostra 3 nas três razões de aquecimento.....	54
Figura 25 - Curvas TG, DTG e DTA da amostra 4 na razão de aquecimento de 5 °C min <sup>-1</sup> .....	55
Figura 26 - Curvas TG, DTG e DTA da amostra 4 na razão de aquecimento de 10 °C min <sup>-1</sup> .....	56
Figura 27 - Curvas TG, DTG e DTA da amostra 4 na razão de aquecimento de 20 °C min <sup>-1</sup> .....	57
Figura 28 - Sobreposição das curvas TG da amostra 4 nas três razões de aquecimento.....	58
Figura 29 - Curvas TG, DTG e DTA da amostra 5 na razão de aquecimento de 5 °C min <sup>-1</sup> .....	60
Figura 30 - Curvas TG, DTG e DTA da amostra 5 na razão de aquecimento de 10 °C min <sup>-1</sup> .....	60
Figura 31 - Curvas TG, DTG e DTA da amostra 5 na razão de aquecimento de 20 °C min <sup>-1</sup> .....	61
Figura 32 - Sobreposição das curvas TG da amostra 5 nas três razões de aquecimento.....	62
Figura 33 - Curvas TG, DTG e DTA da amostra 6 na razão de aquecimento de 5 °C min <sup>-1</sup> .....	64
Figura 34 - Curvas TG, DTG e DTA da amostra 6 na razão de aquecimento de 10 °C min <sup>-1</sup> .....	64
Figura 35 - Curvas TG, DTG e DTA da amostra 6 na razão de aquecimento de 20 °C min <sup>-1</sup> .....	65
Figura 36 - Sobreposição das curvas TG da amostra 6 nas três razões de aquecimento.....	66
Figura 37 - Curvas TG, DTG e DTA da amostra 7 na razão de aquecimento de 5 °C min <sup>-1</sup> .....	67

Figura 38 - Curvas TG, DTG e DTA da amostra 7 na razão de aquecimento de 10 °C min <sup>-1</sup> .....	68
Figura 39 - Curvas TG, DTG e DTA da amostra 7 na razão de aquecimento de 20 °C min <sup>-1</sup> .....	68
Figura 40 - Sobreposição das curvas TG da amostra 7 nas três razões de aquecimento.....	69
Figura 41 - Micrografias dos materiais obtidos a partir da amostra 1 nas razão de aquecimento de: a) 5 °C min <sup>-1</sup> , b) 10 °C min <sup>-1</sup> e c) 20 °C min <sup>-1</sup> .....	73
Figura 42 - Micrografias dos materiais obtidos a partir da amostra 2 nas razão de aquecimento de: a) 5 °C min <sup>-1</sup> , b) 10 °C min <sup>-1</sup> e c) 20 °C min <sup>-1</sup> .....	74
Figura 43 - Micrografias dos materiais obtidos a partir da amostra 3 nas razão de aquecimento de: a) 5 °C min <sup>-1</sup> , b) 10 °C min <sup>-1</sup> e c) 20 °C min <sup>-1</sup> .....	74
Figura 44 - Micrografias dos materiais obtidos a partir da amostra 4 nas razão de aquecimento de: a) 5 °C min <sup>-1</sup> , b) 10 °C min <sup>-1</sup> e c) 20 °C min <sup>-1</sup> .....	75
Figura 45 - Micrografias dos materiais obtidos a partir da amostra 5 nas razão de aquecimento de: a) 5 °C min <sup>-1</sup> , b) 10 °C min <sup>-1</sup> e c) 20 °C min <sup>-1</sup> .....	75
Figura 46 - Micrografias dos materiais obtidos a partir da amostra 6 nas razão de aquecimento de: a) 5 °C min <sup>-1</sup> , b) 10 °C min <sup>-1</sup> e c) 20 °C min <sup>-1</sup> .....	76
Figura 47 - Micrografias dos (a) óxidos de alumínio e (b) óxido de cálcio comerciais .....	76
Figura 48 - Conversão do acetato de etila apresentada pelas amostras na reação de transesterificação .....	78

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Proporções e massas utilizadas nos experimentos.....	29
Tabela 2 - Absorções nos espectros de infravermelho .....	42
Tabela 3 - Dados referentes à análise térmica da amostra 1 .....	46
Tabela 4 - Dados referentes à análise térmica da amostra 2 .....	50
Tabela 5 - Dados referentes à análise térmica da amostra 3 .....	54
Tabela 6 - Dados referentes à análise térmica da amostra 4 .....	58
Tabela 7 - Dados referentes à análise térmica do amostra 5 .....	62
Tabela 8 - Dados referentes à análise térmica da amostra 6 .....	66
Tabela 9 - Dados referentes à análise térmica da amostra 7 .....	69
Tabela 10 - Porcentagem de resíduo final em relação ao composto anidro .....	71

## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	<b>14</b>
<b>2. OBJETIVOS</b> .....	<b>16</b>
2.1 OBJETIVO GERAL .....	16
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	16
<b>3. REFERENCIAL TEÓRICO</b> .....	<b>17</b>
3.1 BIODIESEL .....	17
3.2 CATALISADORES HETEROGÊNEOS .....	19
3.3 8-HIDROXIQUINOLINA.....	21
3.4 METODOLOGIAS DE OBTENÇÃO DE ÓXIDOS .....	23
3.5 ÓXIDO DE CÁLCIO .....	24
3.6 ÓXIDO DE ALUMÍNIO.....	26
<b>4. MÉTODOS</b> .....	<b>29</b>
4.1 METODOLOGIA.....	29
4.1.1 Síntese dos complexos .....	29
4.1.1.1 Síntese do 8-hidroxiquinolinato de cálcio .....	30
4.1.1.2 Síntese do 8-hidroxiquinolinato de alumínio.....	30
4.1.1.3 Síntese dos coprecipitados de alumínio e cálcio.....	31
4.1.2 Decomposição térmica.....	31
4.1.3 Caracterização dos materiais .....	31
4.1.4 Teste cinético .....	32
4.2 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS .....	32
4.2.1 Análise térmica.....	32
4.2.1.1 Análise termogravimétrica (TGA) .....	33
4.2.1.2 Termogravimetria derivada (DTG).....	33
4.2.1.3 Análise térmica diferencial (DTA) .....	34
4.2.2 Espectroscopia de absorção no infravermelho (IR).....	34
4.2.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) .....	35
4.3 AVALIAÇÃO CATALÍTICA .....	36
4.3.1 Cromatografia gasosa .....	36
<b>5. RESULTADOS E DISCUSSÕES</b> .....	<b>37</b>
5.1 CARACTERIZAÇÃO DOS COMPLEXOS .....	37

5.1.1 Síntese dos complexos .....	37
5.1.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) .....	37
5.1.3 Espectroscopia de infravermelho (IR) .....	40
5.1.4 Análise térmica.....	42
5.2 ANÁLISE DOS PRODUTOS DA DECOMPOSIÇÃO TÉRMICA.....	73
5.2.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) .....	73
5.3 ATIVIDADE CATALÍTICA.....	77
<b>6. CONSIDERAÇÕES FINAIS .....</b>	<b>80</b>
<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>81</b>

## 1. INTRODUÇÃO

O crescente consumo de derivados de petróleo em todo o mundo e o rápido esgotamento das reservas de petróleo bruto, tem impulsionado novas pesquisas por combustíveis derivados de fontes renováveis de energia. Além disso, outros fatores como a questão ambiental e a sustentabilidade tem levado a uma preocupação crítica na geração de energia e sua utilização (ENDALEW, KIROS, ZANZI, 2011).

A partir da década de 70, com a crise energética, após sucessivos aumentos no preço do petróleo e a iminência do esgotamento desta fonte de energia, aliados a uma crescente consciência ambiental, tornou-se cada vez mais clara a necessidade do desenvolvimento de uma matriz energética sustentável, baseada em combustíveis alternativos renováveis (MARQUES, *et al.*, 2010).

Na última década, o interesse pelos combustíveis renováveis como o etanol, biomassa e bio combustíveis, em contraposição aos derivados do petróleo, tem crescido ainda mais. Como exemplo tem-se o biodiesel, um combustível não fóssil, renovável, atóxico, o qual pode substituir total ou parcialmente o diesel de petróleo (GAMA, 2010, VÉRAS *et al.*, 2012).

No Brasil, a produção de biocombustíveis surgiu como uma alternativa para diversificação da matriz energética, contribuindo para a preservação do meio ambiente, e para diminuição da dependência do petróleo (VÉRAS *et al.*, 2012).

O biodiesel é um combustível composto de alquil ésteres de ácidos carboxílicos de cadeia longa derivados de óleos vegetais ou gordura animais, os quais são sintetizados por diferentes processos como craqueamento, transesterificação, esterificação ou por emulsificação (ISLAM *et al.*, 2013), entretanto o método mais amplamente utilizado para sua produção comercial, é por meio da reação de transesterificação. Na transesterificação, as moléculas de triacilglicerídeos encontradas no óleo ou gordura reagem com um álcool na presença de um catalisador homogêneo ou heterogêneo para formar ésteres e glicerol. A vantagem deste processo em relação aos demais, é o elevado rendimento sob condições brandas, pouco tempo de reação e um produto com propriedades similares ao diesel, não sendo necessária nenhuma adaptação para seu uso (GHESTI, *et al.*, 2012).

Dentre os catalisadores mais utilizados na reação estão os catalisadores básico homogêneos, como o NaOH e KOH, devido seus elevados rendimentos e

baixo custo. No entanto, as pesquisas sobre a reação de transesterificação utilizando catalisadores heterogêneos para a produção de biodiesel tem aumentado ao longo dos últimos anos (LIU *et al.*, 2008, SAKAI; KAWASHIMA; KOSHIKAWA, 2009, ALBA-RUBIO *et al.*, 2012, GOMBOTZ *et al.*, 2012, CALERO *et al.*, 2014), devido as vantagens apresentadas por estes em relação aos catalisadores homogêneos, como a recuperação e reutilização desses catalisadores em novos ciclos da reação reduzindo assim os custos de produção. Além disso, seu uso evita reações de saponificação devido a neutralização de ácidos graxos livres presentes na matéria-prima, o que simplifica o processo de pós-tratamento (separação e purificação) (ENDALEW; KIROS; ZANZI, 2011, ISLAM *et al.*, 2013, SEMWAL *et al.*, 2011).

Este trabalho visa estudar as características conferidas aos coprecipitados de cálcio e alumínio com 8-hidroxiquinolina obtidos com diferentes proporções destes metais, bem como avaliar a atividade catalítica em reação de transesterificação destes materiais após sua decomposição térmica.

## 2. OBJETIVOS

### 2.1 OBJETIVO GERAL

Sintetizar e caracterizar os coprecipitados obtidos com diferentes porcentagens dos metais cálcio e alumínio com 8-hidroxiquinolina e avaliar a atividade catalítica dos mesmos em reação de transesterificação após decomposição térmica.

### 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Sintetizar 8-hidroxiquinolinatos de cálcio e alumínio em diferentes proporções destes metais pelo método de coprecipitação;
- Caracterizar os 8-hidroxiquinolinatos por intermédio das técnicas de espectroscopia de infravermelho, microscopia eletrônica de varredura e análise térmica em diferentes razões de aquecimento;
- Caracterizar a morfologia dos materiais obtidos após a decomposição térmica dos 8-hidroxiquinolinatos pela técnica de microscopia eletrônica de varredura;
- Avaliar a atividade catalítica do material obtido após decomposição térmica em reação de transesterificação utilizando acetato de etila e metanol pela técnica de cromatografia gasosa.



### 3. REFERENCIAL TEÓRICO

#### 3.1 BIODIESEL

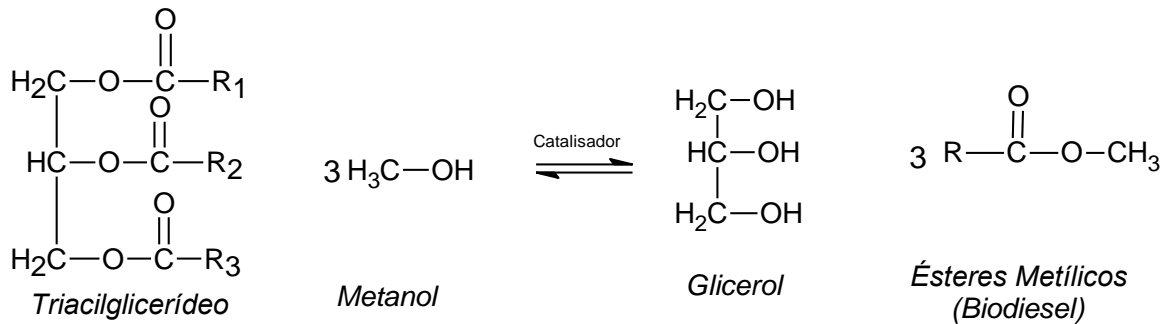
O aproveitamento de óleos e gorduras teve início no final do século XIX, quando Rudolph Diesel, inventor do motor à combustão interna, utilizou em seus ensaios petróleo cru e óleo de amendoim (SUAREZ, 2007).

De acordo com a resolução nº 14 de 11 de maio de 2012 da Agência Nacional de Petróleo (ANP) (2013), biodiesel pode ser definido como “combustível composto de alquil ésteres de ácidos carboxílicos de cadeia longa, produzido a partir da transesterificação e ou/esterificação de matérias graxas, de gorduras de origem vegetal ou animal”. Trata-se de um biocombustível que possui a capacidade de se adaptar à tecnologia atual dos motores do ciclo-diesel, apresentando-se como uma alternativa técnica capaz de atender prontamente a toda a frota já existente e movida a diesel de petróleo (CORDEIRO *et al.*, 2011).

Atualmente devido à falta de sustentabilidade e aos problemas ambientais causados pelos combustíveis fósseis, o biodiesel tem se tornado cada vez mais, uma fonte promissora de energia renovável (WON LEE; PARK; YOUNG LEE, 2009).

Entre muitas vantagens, o biodiesel é um combustível biodegradável, compatível com os motores a diesel, sem a necessidade de adaptação dos mesmos. Outro fator importante é a baixa emissão de CO<sub>2</sub>, a não liberação de compostos de enxofre na atmosfera (GUARIEIRO *et al.*, 2008), melhores propriedades combustíveis, como o número de cetano, e menores emissões dos principais gases do efeito estufa, pois o gás carbônico produzido na sua combustão é quase que totalmente fixado durante o cultivo das oleaginosas, contribuindo assim para o meio ambiente (KNOTHE *et al.*, 2006, CORDEIRO *et al.*, 2011).

O processo mais amplamente empregado para a produção do biodiesel é a reação de transesterificação (Figura 1), que ajuda a reduzir a viscosidade do óleo. Tal reação é facilitada pelo uso de um catalisador adequado que pode ser homogêneo ou heterogêneo (CHOUHAN; SARMA, 2011).



$R_1, R_2, R_3$ : Cadeia carbônica do ácido graxo

Figura 1 - Reação de transesterificação

Por ser uma reação reversível, alguns fatores podem influenciar em seu rendimento como o tipo de catalisador (ácido/base), razão molar óleo:álcool, temperatura, índice de acidez do óleo, teor de água, tempo de reação e agitação (WON LEE; PARK; YOUNG LEE, 2009, CALERO *et al.*, 2014).

O uso de catalisadores homogêneos básicos exige uma matéria-prima com baixo teor de ácidos graxos livres para evitar o consumo do catalisador, e também evitar reações de saponificação, conforme equação 1 (CORDEIRO *et al.*, 2011).



Na indústria, os catalisadores homogêneos básicos mais utilizados são os hidróxido de sódio e hidróxido de potássio, uma vez que estes possuem um baixo custo e proporcionam bom rendimento na reação. No entanto, o uso de hidróxidos alcalinos tende a produzir reações de saponificação, gerando emulsões que comprometem tanto o rendimento da reação, quanto a purificação final do produto. Outra característica é o fato que esses catalisadores não podem ser recuperados e necessitam de uma quantidade muito grande de água para a lavagem do biodiesel, produzindo assim, um grande volume de efluente (MACEDO, 2006, REYERO; ARZAMENDI; GANDÍA, 2013). Entretanto, o uso desses catalisadores promovem uma velocidade maior de reação, quando comparados aos catalisadores ácidos (LIU *et al.*, 2008).

A transesterificação catalisada por um ácido proporciona rendimentos elevados de alquil ésteres, porém, a reação é mais lenta quando comparada à

reações catalisadas por base, resultando em um longo processo, que muitas vezes necessita de uma temperatura elevada para atingir a conversão completa. Dentre os catalisadores ácidos o mais comum utilizado é o ácido sulfúrico (WON LEE; PARK; YOUNG LEE, 2009).

Já os catalisadores básicos heterogêneos apresentam algumas vantagens quando comparados aos catalisadores homogêneos, pois não são corrosivos, não agredem o meio ambiente, e podem ser recuperados após a reação, dessa forma apresentam vantagem econômica. Entretanto, são mais susceptíveis a reações com o CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O presentes no ambiente (SHENG HO, 2014). Outro fator observado é que na presença destes catalisadores, a mistura constitui um sistema trifásico, o óleo/álcool – catalisador, acarretando um retardamento na reação por causa da resistência de difusão entre as diferentes fases, contudo a reação pode ser acelerada com o aumento da temperatura e agitação do meio reacional. O rendimento também sofre influência quanto à concentração do catalisador, sendo maior com uma maior concentração de catalisador (LIU *et al.*, 2008, MUKENGA *et al.*, 2012).

### 3.2 CATALISADORES HETEROGÊNEOS

A síntese do biodiesel realizada por catálise heterogênea apresenta algumas vantagens técnicas e ambientais em relação à catálise homogênea, pois facilita a purificação dos monoésteres alquílicos, evita reações de saponificação, e também permite a reciclagem do catalisador sólido e sua reutilização na reação o que contribui para uma menor geração de efluente e um menor custo na produção (ISLAM, 2013; CORDEIRO *et al.*, 2011; SHENG HO, 2014, MENG *et al.*, 2013).

Diante das vantagens apresentadas, atualmente novos catalisadores heterogêneos tem sido estudados em reações de transesterificação de óleos vegetais. Dentre esses catalisadores, os mais usados são os óxidos de metais alcalinos e alcalinos-terrosos, sendo muitos desses suportados sobre alumina ou zeólita (LIU *et al.*, 2008, YOOSUK *et al.*, 2010).

Dentre os óxidos dos metais alcalinos e alcalinos-terrosos suportados em alumina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) estudados por Benjapornkulaphong, Ngamcharussrivichai e

Bunyakiat (2009), o cálcio é um dos metais que apresenta maior estabilidade e conversões na reação de transesterificação.

Nesse mecanismo de transesterificação (Figura 2) primeiramente ocorre a reação entre o cálcio e o álcool, ocorrendo a protonação do catalisador e a formação do alcóxido. Em seguida tem-se o ataque nucleofílico do alcóxido ao grupo carbonila do triacilglicerídeo, gerando um complexo intermediário tetraédrico e, em seguida, ao ânion do diacilglicerídeo e o éster monoalquílico. Por último, ocorre a desprotonação do catalisador, sendo este regenerado e assim condicionado à reação com uma segunda molécula.

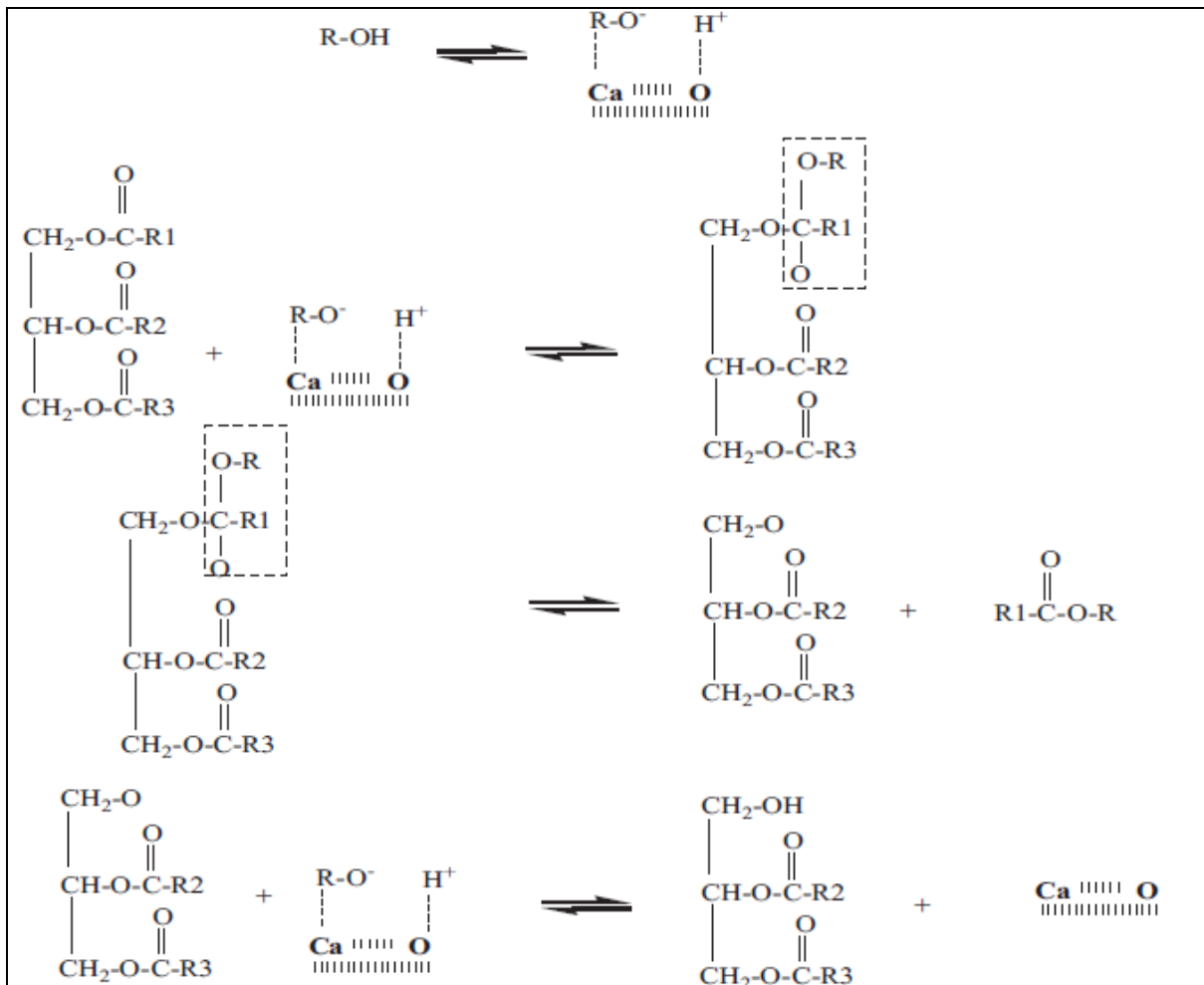
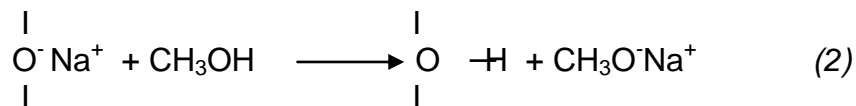


Figura 2 – Mecanismo de transesterificação com CaO

Fonte: Islam, *et al.* (2013)

O desempenho dos vários sólidos utilizados como catalisadores para a síntese do biodiesel, está relacionado com a natureza dos sítios catalíticos ácidos ou básicos de Lewis e Brønsted-Lowry encontrados nestes materiais. A atividade

catalítica de sólidos que possuem sítios básicos de Brønsted-Lowry está relacionada a fenômenos de interação entre o álcool usado como agente de transesterificação e a superfície do sólido catalítico. Nesse caso, os alcóxidos são gerados na superfície através da troca de cátions com o hidrogênio do álcool empregado na reação (equação 2).



O uso de óxidos de metais alcalinos e alcalinos terrosos em suportes tem sido utilizados com a intenção de intensificar os sítios catalíticos básicos (CORDEIRO *et al.*, 2011). A formação dos sítios básicos sobre um catalisador suportado pode ser explicado pela reação do composto a ser suportado e a superfície de apoio no processo de ativação. Nesse caso o íon metálico do catalisador pode inserir-se nos locais vazios do suporte, acelerando a dispersão dissociativa e a decomposição do catalisador, para formar os sítios básicos durante o processo de ativação (ISLAM *et al.*, 2013).

### 3.3 8-HIDROXIQUINOLINA

A 8-hidroxiquinolina (Figura 3), é um agente quelante bidentado muito estável que reage com a maioria dos metais para a formação de complexos (LEE, 1999). O termo complexo significa um átomo metálico ou íon central rodeado por um conjunto de ligantes (SHRIVER *et al.*, 2008).

Os ligantes são classificados de acordo com o número de ligações que fazem com o íon metálico. Quando o ligante coordena-se com o íon metálico através da doação de um par de elétrons, são classificados como monodentados, e os que apresentam dois átomos com pares de elétrons livres capazes de formar ligação coordenada com o mesmo íon metálico é classificado como bidentado. Um ligante multidentado possui mais de dois pontos de coordenação por molécula e podem produzir um quelato (termo grego para “garra”), complexo no qual um ligante forma um anel com o átomo metálico, sendo que quanto maior for o número de pontos de ligação com o íon metálico, maior a estabilidade do complexo (VOGEL, 2008, SHRIVER *et al.*, 2008).

Em uma reação de complexação com um íon metálico ocorre a substituição de uma ou mais moléculas de solvente que estão coordenadas, por outro grupo nucleofílico, podendo o complexo ser classificado de acordo com a velocidade que sofre a substituição. Quando a reação ocorre no tempo necessário para misturar os reagentes o complexo é classificado como lábil, e inerte quando a reação de substituição é lenta, na ordem de horas ou mesmo dias (VOGEL, 2008).

A 8-hidroxiquinolina possui a capacidade de reagir com mais de 60 íons metálicos, formando complexos estáveis, mesmo em concentrações do metal em níveis traços (AZAREDO; AZAREDO,1996), sendo empregada em estudos que demonstram sua aplicação na determinação de metais por diferentes métodos, como a coprecipitação (FEIST; MIKULA; 2014, SANTOS *et al.*, 2014, ZHANG *et al.*, 2000).

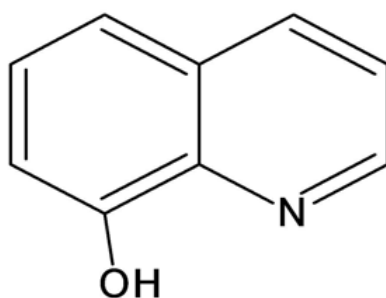


Figura 3 – Estrutura molecular da 8-hidroxiquinolina

Fonte: Lee (1999)

Sua seletividade para íons de metais de transição em relação a íons de metais alcalinos e alcalinos terrosos, a torna apropriada para análises desses metais (AZAREDO; AZAREDO,1996). Patel e Patel (2013) em seu trabalho, apresentam um estudo sobre a síntese, caracterização e também a atividade antimicrobiana de complexos formados com íons de metais de transição utilizando 5-((1-metil-1,2-dihidroquinolin-4-iloxi)metil)-quinolin-8-ol.

Os complexos formados com 8-hidroxiquinolina tem por característica ser estáveis termicamente, no entanto, os produtos finais de uma decomposição térmica em condições variada podem promover diferentes características (cristalinidade, distribuição e tamanho das partículas) ao material final (ZOREL, 2000). Charles (1961) faz um estudo sobre a estabilidade térmica dos quelantes de metais alcalinos terrosos sob atmosfera inerte, verificando que os quelatos apresentaram

decomposição a temperaturas próximas a 500 °C, porém, todos se apresentam mais estáveis em relação a 8-hidroxiquinolina. Em seu estudo, o autor também verificou que o quelante mais estável termicamente foi do metal cálcio (Ca), já o quelante do metal bário (Ba) foi o menos estável. Em outro estudo, agora com metais bivalente Charles (1962) relata novamente que o complexo formado com o íon  $\text{Ca}^{2+}$  foi o mais estável, e de maior ponto de fusão, e o complexo formado com o íon  $\text{Cu}^{2+}$  foi o que apresentou menor estabilidade térmica e também um dos metais que apresentou menor ponto de fusão.

A estabilidade térmica dos complexos formados entre a 8-hidroxiquinolina e o íon alumínio  $\text{Al}^{3+}$  (Figura 4) é abordada no trabalho de Ribeiro *et al.* (2001), onde os autores observam que os complexos apresentam volatilização parcial em atmosfera de nitrogênio.

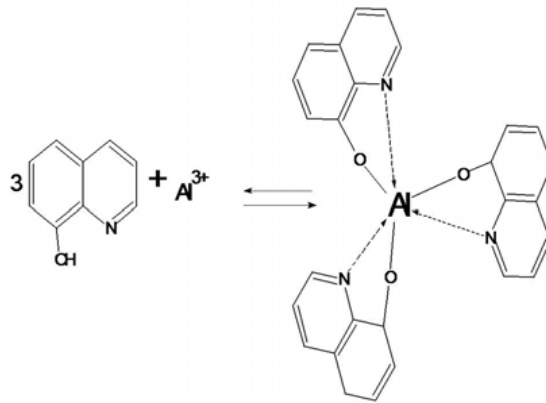


Figura 4 - Estrutura do 8-hidroxiquinolinato de alumínio

Fonte: Lee (1999)

Outra característica observada é que a formação dos complexos sólidos formados por este quelante é altamente dependente do pH e do meio de precipitação (ZOREL *et al.*, 2001). Em seus trabalhos, Zhang *et al.* (2000) e (1999) verificaram que o pH do meio teve forte influência sobre a precipitação dos íons cobalto e cromo.

### 3.4 METODOLOGIAS DE OBTENÇÃO DE ÓXIDOS

A obtenção de óxidos a partir de soluções precursoras pode ser realizada pelos métodos de precipitação, complexação, gelificação ou misturas com outros

óxidos, sendo que em ambos os métodos ocorre a separação do composto da solução que posteriormente é lavado, seco e calcinado. Entretanto, a metodologia utilizada para sua obtenção influencia em sua estrutura cristalina, morfologia e composição (OELERICH; KLASSEN; BORMANN, 2001).

Comumente, a obtenção dos óxidos é feita através da decomposição em presença de ar ou oxigênio, de compostos precursores que apresentam o íon metálico de interesse. O uso de precursores que se decompõem em temperaturas mais baixas como os nitratos, carbonatos, oxalatos e hidróxidos formam óxidos com área superficial maiores, pois, apresentam menos chances de sofrer sinterização (OLIVEIRA, 2009).

Dentre os métodos, a coprecipitação é um processo simples de precipitação simultânea, onde uma mistura de sais inorgânicos em solução são precipitados com uso de hidróxidos (BACCAN *et al.*, 2001; KIM *et al.*, 2003).

Nesse método as substâncias solúveis são incorporadas aos precipitados durante a sua formação. Esse processo pode ocorrer por formação de soluções sólidas, onde o íon contaminante substitui o ânion ou cátion na rede cristalina do precipitado, ou por adsorção na superfície, sendo que nesse processo o íon contaminante fica adsorvido na superfície do precipitado, e a medida que este cresce fixa o íon a sua estrutura (BACCAN *et al.*, 2001).

As vantagens desse método são a homogeneidade química, baixa temperatura de reação, formação de partículas finas e baixo custo. No entanto, esse processo depende de algumas variáveis como o pH final de precipitação, temperatura de precipitação e velocidade de agitação, que podem interferir no tamanho, natureza e energia da superfície das partículas formadas (JANASI *et al.*, 2002).

### 3.5 ÓXIDO DE CÁLCIO

O cálcio é o quinto elemento mais abundante da crosta terrestre, estando presente na constituição de diversos minerais (LEE, 1999).

O uso de CaO como catalisador heterogêneo tem sido estudado por muitos pesquisadores, pois apresenta algumas vantagens, tais como maior rendimento, condições reacionais brandas, elevada basicidade, baixa solubilidade, maior tempo



de vida, disponibilidade e um baixo custo (LIU *et al.*, 2008, WON LEE; PARK; YOUNG LEE, 2009, YOOSUK *et al.*, 2010, SHENG HO, 2014). Também é possível observar que sua atividade catalítica é dependente do seu método de preparação e das condições da reação em que é empregado (CORDEIRO *et al.*, 2011). De acordo com Lee (1999), o método mais amplamente empregado para a obtenção do CaO é através do aquecimento do carbonato de cálcio  $\text{CaCO}_3$ .

O estudo realizado por Zhu, Wu e Wang (2011), avalia o CaO obtido a partir do  $\text{CaCO}_3$  em diferentes tempos (10-480 min) e temperaturas de calcinação (750-900 °C). Os resultados demonstram que o tamanho das partículas de CaO aumentam com tempo e temperaturas de calcinação maiores, contudo, ocorre uma diminuição da área superficial e um aumento do número de microporos (< 2 nm).

Cordeiro *et al.* (2011) em seu trabalho apresenta resultados obtidos por diferentes autores no emprego do CaO na obtenção de biodiesel. O autor relata que alguns estudos obtiveram rendimentos superiores a 90% em tempos de reação de até 4 horas, utilizando-se uma temperatura de 65 °C, com uma concentração superior (8% - 20%) de catalisador quando a razão molar foi menor (1:6). Também é ressaltado que a melhora do desempenho catalítico do CaO ocorre com a utilização de um material com maior área superficial e maior disponibilidade de sítios ativos. Reações a temperatura ambiente também foram testadas, obtendo-se rendimento de 100%, no entanto, necessitou-se de um tempo de reação de 12 horas, e um material de maior área superficial. Outro ponto abordado pelo autor é a recuperação do catalisador, sendo que, alguns estudos relatam que o desempenho catalítico do CaO manteve-se constante durante dez ciclos consecutivos de reação.

No estudo realizado por Liu *et al.* (2008), os autores utilizam CaO como catalisador heterogêneo na reação de transesterificação de óleo de soja, obtendo um rendimento superior a 95%, utilizando 8% de catalisador, em 3 horas de reação com uma razão molar óleo:metanol de 1:12, a uma temperatura de 65 °C, e uma porcentagem de água de 2,03%. O catalisador apresentou atividade mesmo após 20 ciclos, sendo que o rendimento não sofreu alterações significativas em mais de uma hora de reação.

O uso de CaO em reação de transesterificação também é relatado por Yoosuk *et al.* (2010), onde os autores fazem a avaliação da atividade catalítica após empregar um método de hidratação para a obtenção do CaO. Nesse método o CaO é obtido por calcinação do  $\text{CaCO}_3$  e em seguida fica em refluxo com água por 6

horas, sendo em seguida seco e calcinado novamente. Os autores descrevem que tal procedimento teve como resultado um aumento na basicidade do catalisador, bem como um menor tamanho das partículas, entretanto, com uma área superficial bem maior. Conseqüentemente, o CaO hidratado apresentou um rendimento maior (93, 9%) que o CaO obtido apenas por calcinação do  $\text{CaCO}_3$  (75,5%).

### 3.6 ÓXIDO DE ALUMÍNIO

O alumínio é o metal mais abundante e depois do oxigênio e do silício é o terceiro elemento mais abundante, da crosta terrestre. O minério de alumínio mais importante é a bauxita que pode apresentar as fórmulas  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . A alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) ocorre principalmente em duas formas cristalinas  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  e  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , sendo ambas obtidas pelo aquecimento de  $\text{Al}(\text{OH})_3$  (LEE, 1999).

Devido a suas propriedades mecânicas, elétricas e ópticas, a  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  tem ampla aplicação na microeletrônica, materiais refratários, lasers, etc. A síntese de cerâmicas nanocristalinas tem sido cada vez mais estudada com o objetivo de melhorar suas propriedades mecânicas através da formação de estruturas nanocristalinas. A  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  nanocristalina pode ser obtida a partir da calcinação da boemita ( $\text{AlO}(\text{OH})$ ), onde ocorre as seguintes transformações das fases (ZHANG, *et al.*, 2009):



O trabalho de Kaiser e Sporn (1994), relata as fases observadas por diferentes autores durante a síntese da  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  pelo método hidrotermal, onde a fase coríndon ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) é obtida em temperaturas próximas de 450 °C e 20MPa, como mostra o diagrama da Figura 5, enquanto que derivada da calcinação do hidróxido de alumínio ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ) ocorre a temperaturas superiores a 1000 °C.

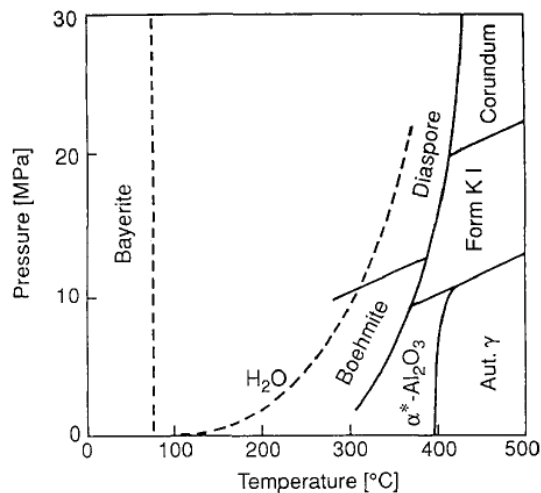


Figura 5 - Diagrama com as fases para o sistema  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$   
 Fonte: Kaiser; Sporn (1994)

Também encontram-se vários estudos que utilizam a alumina como suporte para catalisadores devido sua melhora na atividade catalítica.

No estudo realizado por Macedo *et al.* (2006), os autores avaliam a atividade catalítica do  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $(\text{Al}_2\text{O}_3)_4(\text{ZnO})$  e  $(\text{Al}_2\text{O}_3)_8(\text{SnO})_2$  obtidos por coprecipitação na reação de transesterificação, e observam que os catalisadores ZnO e SnO suportados em alumina apresentaram maior rendimento na reação (80%) em relação a  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (30%) nas mesmas condições de reação.

O uso de suportes para catalisadores, como a alumina, pode proporcionar uma maior área superficial e volume dos poros, permitindo assim uma reação com grandes moléculas de triacilglicerídeos, sendo uma solução para o problema da difusão de massa observado no uso de catalisadores heterogêneos (SEMWAL, *et al.*, 2011).

Liu *et al.* (2008) também avaliam a atividade catalítica dos catalisadores heterogêneos  $\text{K}_2\text{CO}_3$  e KF suportados em  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  obtidos por impregnação em solução aquosa e calcinação a 550 °C por 5 horas. Os autores relatam que os catalisadores  $\text{K}_2\text{CO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{KF}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  apresentaram menor rendimento da reação (81,1%-30,6% para  $\text{K}_2\text{CO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  e 79,9%-17,8% para  $\text{KF}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) quando utilizados durante 4 ciclos. De acordo com os autores a diminuição da atividade catalítica se deve a dissolução dos metais alcalinos no álcool (lixiviação), ocasionando assim um curto tempo de vida aos catalisadores.

No trabalho realizado por Gama, Gil e Lachter (2010) também utilizando  $\text{K}_2\text{CO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , obtido por impregnação em solução aquosa, na transesterificação *in*

*situ* (reação diretamente com as sementes moídas) de sementes de girassol, os autores chegam a 100% de conversão dos triglicerídeos em éster metílicos quando empregam uma razão molar 1:120 em 8 horas de reação com 5% de catalisador (em relação a massa de óleo).

Outros estudos também utilizam a alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) como suporte para os óxidos de Ca e Mg como catalisadores da reação com diferentes matérias-primas, onde os autores relatam que o uso da alumina como suporte aumenta a basicidade do catalisador formado, aumentando assim o rendimento, e o deixando mais estável em relação à umidade (TEO; TAUFQ-YAP; NG, 2014, UMDU; TUNCER; SEKER, 2009; MAHDAVI; MONAJEMI, 2014).

Outro importante fator é a porcentagem de óxido depositado sobre a alumina, sendo que um aumento da porcentagem aumenta o rendimento da reação, contudo, uma quantidade excessiva acarreta uma diminuição no rendimento devido ao bloqueio dos sítios ativos (PASUPULETY *et al.* 2013).

A temperatura de calcinação também apresenta grande influência sobre as características do produto final, sendo abordada no estudo realizado por Benjapornkulaphong, Ngamcharussrivichai e Bunyakiat (2009), onde os autores avaliaram o emprego dos catalisadores de óxidos de metais alcalinos e alcalinos terrosos suportados em alumina em reação de transesterificação. Os resultados demonstraram que a temperatura de calcinação de 450 °C, não foi suficiente para converter os sais precursores nos óxidos correspondentes no caso do sódio ( $\text{NaNO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ ) e do potássio ( $\text{KNO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ ). No caso do cálcio ( $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ), o óxido suportado sobre a alumina se mostrou mais ativo que o  $\text{CaO}$ ,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ,  $\text{CaCO}_3$  nas mesmas condições de calcinação, apresentando um rendimento superior a 94% com uma temperatura de calcinação de 450 °C, contudo, em temperatura de calcinação superior a 450 °C, houve uma redução do rendimento da reação devido a formação do aluminato de cálcio, que se mostrou menos ativo como catalisador.

Resultado semelhante quanto as fases formadas foi relatado no estudo feito por Yu *et al.* (2011). Nesse trabalho os autores avaliaram o efeito da temperatura de calcinação sobre o catalisador  $\text{CaO}$  suportado em  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , e verificaram que à temperatura de 700 °C observa-se uma maior interação entre o  $\text{CaO}$  e o  $\text{Al}_2\text{O}_3$  formando assim o aluminato de cálcio, que possui uma estrutura cristalina da perovskita (CALLISTER, 2006).

## 4. MÉTODOS

Os experimentos foram desenvolvidos nos laboratórios de graduação do curso de Química da UTFPR campus Pato Branco. Os reagentes utilizados são de grau analítico. O estudo consistiu na síntese e caracterização dos 8-hidroxiquinolinatos dos metais cálcio e alumínio, e a avaliação catalítica do seus produtos de decomposição térmica em reação de transesterificação.

### 4.1 METODOLOGIA

#### 4.1.1 Síntese dos complexos

A síntese dos complexos foi realizada pelo método de coprecipitação onde utilizou-se como materiais precursores nitrato de alumínio ( $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ ) e nitrato de cálcio ( $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ), como agente quelante a 8-hidroxiquinolina e como agente precipitante o hidróxido de amônio ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ).

A Tabela 1 a seguir apresenta as proporções seguidas e as massas utilizadas em cada experimento, sendo que tais valores foram calculados para a obtenção de 3g de produto após a decomposição térmica.

Tabela 1 - Proporções e massas utilizadas nos experimentos

$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ (g)	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ (g)	8-Q	Proporções Ca - Al	Experimento
12,60	00	15,50	100%-0%	1
10,08	4,412	17,50	80%-20%	2
7,56	8,90	19,51	60%-40%	3
6,30	11,03	20,53	50%-50%	4
5,04	13,26	21,54	40%-60%	5
2,52	17,54	23,60	20%-80%	6
00	22,06	25,60	0%-100%	7

A síntese foi realizada a temperatura de 25 °C, sob agitação constante com o auxílio de um agitador magnético, variando-se as proporções dos precursores. Ajustou-se o pH de forma gradual até um valor final igual a 10.

#### 4.1.1.1 Síntese do 8-hidroxiquinolinato de cálcio

Para este experimento dissolveu-se a massa de 8-hidroxiquinolina (Tabela 1) em 200 mL de ácido acético P.A, com aproximadamente 5% de massa em excesso para garantir a complexação de todo o metal. Sob agitação constante adicionou-se lentamente a solução de nitrato de cálcio preparada previamente pela dissolução da massa desejada em água destilada. Em capela, após a homogeneização das soluções, com o auxílio de uma bureta adicionou-se o hidróxido de amônio P.A lentamente (Figura 6-a) até se obter o pH final igual a 10. Após esta etapa interrompeu-se a agitação, e a solução permaneceu em repouso (Figura 6-b) por um período de duas horas, sendo posteriormente filtrada em papel filtro quantitativo (Figura 6-c). Após a separação do material precipitado, lavou-se o mesmo com água destilada à aproximadamente 50 °C para a solubilização de possíveis coprecipitados indesejáveis.

Após a lavagem, secou-se o precipitado em estufa a 60 °C por um período de 72 horas. Depois de seco o material foi armazenado para posteriormente seguir para as próximas etapas de caracterização e decomposição térmica.

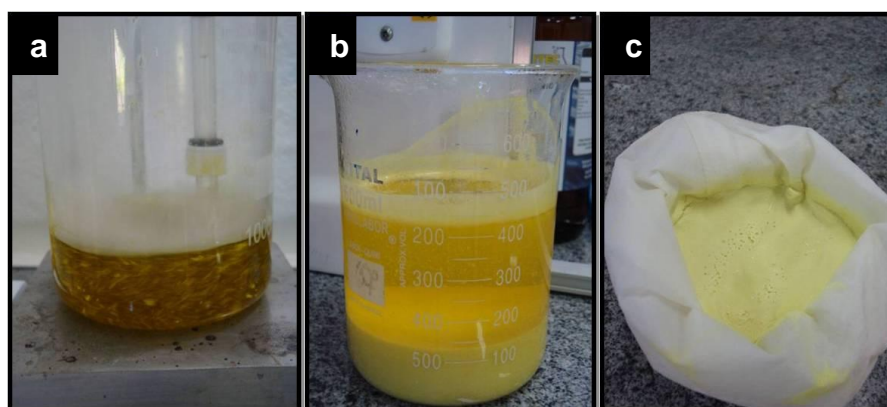


Figura 6 - Síntese dos complexos: a) precipitação, b) repouso, c) material filtrado

#### 4.1.1.2 Síntese do 8-hidroxiquinolinato de alumínio

O procedimento seguido foi o mesmo descrito no item 4.1.1.1, sendo que o precursor utilizado neste experimento foi o nitrato de alumínio. Ribeiro *et al.* (2001)

em seu estudo relatam que a precipitação do íons alumínio ocorre a partir do pH 4,9 formando 8-hidroxiquinolinato de alumínio ( $\text{Al}(\text{C}_9\text{H}_6\text{ON})_3 \cdot 2,5 \text{H}_2\text{O}$ ).

#### 4. 1.1.3 Síntese dos coprecipitados de alumínio e cálcio

Para a realização da síntese dos coprecipitados de alumínio e cálcio dissolveu-se a massa correspondente de 8-hidroxiquinolina em 200 mL de ácido acético em um becker de 600mL, sob agitação constante adicionou-se lentamente as soluções de nitrato de cálcio e nitrato de alumínio, preparadas anteriormente pela dissolução em água destilada das massas referentes a cada experimento (Tabela 1). A sequência do experimento seguiu o procedimento descrito no item 4.1.1.1. Depois de secos, os materiais obtidos em cada experimento foram armazenados para posterior caracterização.

#### 4.1.2 Decomposição térmica

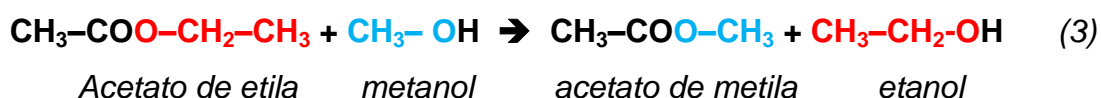
Com base nos resultados obtidos na análise térmica em relação a temperatura de estabilidade do material, submeteu-se os coprecipitados a um tratamento térmico em mufla na presença de ar à temperatura de 700 °C, com razão de aquecimento de 10 °C min<sup>-1</sup>.

#### 4.1.3 Caracterização dos materiais

Os coprecipitados sintetizados foram caracterizados pelas análises de termogravimetria (TGA), termogravimetria diferencial (DTG), análise térmica diferencial (DTA), espectroscopia de absorção no infravermelho (RI) e microscopia eletrônica de varredura (MEV). Após a decomposição térmica, a morfologia do material foi observada por microscopia eletrônica de varredura e sua atividade catalítica verificada através da análise de cromatografia gasosa.

#### 4.1.4 Teste cinético

O material obtido a partir da decomposição térmica dos coprecipitados foi avaliado quanto à sua atividade catalítica na reação de transesterificação com o objetivo de avaliar sua influência sobre a conversão do éster na reação. A transesterificação foi realizada utilizando-se metanol como álcool e o éster comercial acetato de etila. A reação entre o acetato de etila e o metanol pode ser representada pela equação 3, onde os produtos da reação são o acetato de metila e o etanol.



Em cada experimento empregou-se uma razão molar éster:álcool de 1:6 juntamente com 1% de catalisador em relação à massa do éster utilizada, com uma temperatura de 50 °C e tempo de reação de 1 hora.

Na realização do experimento aqueceu-se o volume de acetato de etila até a temperatura de 50 °C, com o auxílio de uma chapa aquecedora. Sob agitação constante adicionou-se o metóxido preparado previamente pela adição do catalisador ativado a 150 °C por 60 minutos ao metanol, estando este também a uma temperatura próxima a 50 °C. Após finalizado o tempo de reação, filtrou-se a mistura para recuperação do catalisador, e o volume dos produtos obtidos armazenado sob refrigeração para posterior análise.

## 4.2 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

### 4.2.1 Análise térmica

A análise térmica pode ser definida como um conjunto de técnicas em que verifica-se a medida de propriedades físicas de substâncias ou materiais, como massa, temperatura e entalpia, que são capazes de sofrer variações em função da temperatura. Dentre as principais técnicas termoanalíticas tem-se a análise de



Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), a Análise Térmica Diferencial (DTA), e a análise termogravimétrica (TGA) (CIENFUEGOS; VAITSMAN, 2000).

#### 4.2.1.1 Análise termogravimétrica (TGA)

A análise termogravimétrica possibilita realizar determinações quantitativas utilizando reações térmicas que são acompanhadas de variação de massa. O instrumental básico da termogravimetria consiste em uma balança de precisão acoplada a um forno que permite programar uma velocidade de aquecimento constante. Os resultados são apresentados sob a forma de curva termogravimétrica (TG), na qual a variação da massa é registrada em função da temperatura ou do tempo. Também é possível se obter uma curva termogravimétrica diferencial (DTG), plotando-se a primeira derivada da curva TG em relação a temperatura ou tempo. A termogravimetria diferencial auxilia na análise de algumas determinações complexas, sendo que é possível identificar, pelas inflexões na curva, as mudanças de massa que ocorrem em temperaturas próximas. Tais curvas são basicamente quantitativas, permitindo assim cálculos da composição estequiométrica em qualquer temperatura da análise (CIENFUEGOS; VAITSMAN, 2000).

Em análises termogravimétricas a atmosfera do forno pode influenciar na temperatura de decomposição da amostra. As três atmosferas mais utilizadas na análise são de ar sintético, onde o ar do ambiente difunde-se pelo forno, ar dinâmico, nesse caso o ar comprimido de um cilindro passa pelo forno em vazão conhecida, e atmosfera de nitrogênio. Normalmente, a função do gás é remover os produtos gasosos desprendidos durante a análise, garantindo assim, um ambiente constante durante o experimento (VOGEL, 2008).

#### 4.2.1.2 Termogravimetria derivada (DTG)

Para uma melhor avaliação e visualização das curvas TG, utiliza-se a DTG, que é obtida a partir da derivada das curvas TG, e auxiliam a visualizar e esclarecer os passos da curva TG. O máximo na curva de DTG é obtido quando a curva de TG

tem ponto de inflexão, isto é, a velocidade de variação de massa é maior (MOTHÉ; AZEVEDO, 2009).

Os principais parâmetros fornecidos pela DTG são a temperatura inicial e final de cada decomposição e a temperatura em que a velocidade de cada decomposição é máxima, além da massa perdida da amostra, que é proporcional à área de cada pico da derivada. Outra importante aplicação é o cálculo da variação de massa e a separação em casos de reações sobrepostas (MOTHÉ; AZEVEDO, 2009).

#### 4.2.1.3 Análise térmica diferencial (DTA)

A análise térmica diferencial (DTA) permite verificar a diferença de temperatura ocorrida durante uma mudança física ou química na amostra em relação a uma referência. Para essa análise tanto a amostra como o material utilizado como referência são aquecidos ou resfriados a uma taxa constante em relação ao tempo. A forma e a área dos picos fornecem informações sobre a natureza da amostra sob análise, onde picos endotérmicos agudos correspondem geralmente a mudanças de cristalinidade ou a processos de fusão, já picos endotérmicos largos representam reações de desidratação. Normalmente curvas endotérmicas representam a ocorrência de mudanças físicas, e curvas exotérmicas são referentes a reações químicas, particularmente as de natureza oxidativa (VOGEL, 2008).

O estudo do comportamento térmico foi realizado em equipamento TA instrument SDT-Q 600, em atmosfera dinâmica nas razões de aquecimento de 5 °C, 10 °C e 20 °C min<sup>-1</sup>.

#### 4.2.2 Espectroscopia de absorção no infravermelho (IR)

O objetivo da espectroscopia de absorção no infravermelho (IR) é a determinação dos grupos funcionais de um dado material. Cada grupo funcional absorve em frequência característica de radiação no IR, gerando um espectro, que apresenta a intensidade de radiação *versus* frequência, através do qual é possível

identificar os grupos funcionais presentes na amostra (CIENFUEGOS; VAITSMAN, 2000).

A radiação infravermelha corresponde aproximadamente à parte do espectro eletromagnético situada entre as regiões do visível e microondas. A porção de maior utilidade para a identificação de compostos orgânicos está situada entre  $4000\text{ cm}^{-1}$  e  $400\text{ cm}^{-1}$ . A frequência ou o comprimento de onda de uma absorção depende das massas relativas dos átomos, das constantes de força das ligações e da geometria dos átomos. As vibrações moleculares podem ser classificadas em deformações axiais e deformações angulares. Uma vibração de deformação axial é um movimento rítmico ao longo do eixo da ligação que faz com que a distância interatômica aumente e diminua alternadamente. As vibrações de deformação angular correspondem a variações ritmadas de ligações que têm um átomo em comum, ou o movimento de um grupo de átomos em relação ao resto da molécula sem que as posições relativas dos átomos de grupo se alterem (SILVERSTEIN; WEBSTER; KIEMLE, 2007)

A análise foi realizada em equipamento Frontier da Perkin Elmer por pastilhas de KBr contendo aproximadamente 1% de amostra na região de  $4000$  a  $400\text{ cm}^{-1}$  com uma resolução de  $2\text{ cm}^{-1}$  e acumulação de 16 varreduras.

#### 4.2.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A microscopia óptica é um método clássico para a obtenção de informações detalhadas sobre a natureza física de superfície, entretanto, sua resolução é limitada a aproximadamente o comprimento de onda da luz, devido a efeitos de difração. Informação com resolução muito maior é obtida pela microscopia eletrônica, sendo que os dois métodos mais importantes são a microscopia eletrônica de varredura e microscopia eletrônica de transmissão. A microscopia eletrônica de varredura fornece imagens da morfologia externa, e informações topográficas de uma ampla variedade de superfície sólidas. Nessa técnica para a obtenção da imagem um feixe de elétrons finamente focalizado incide na superfície da amostra sólida fazendo uma varredura (HOLLER; SKOOG; CROUCH, 2009).

As micrografias foram obtidas em microscópio eletrônico de varredura Hitachi modelo TM 3000. Para a análise adicionou-se uma pequena quantidade de amostra

em 5 mL de acetona. Em seguida levou-se o material ao aparelho de ultrassom por 10 minutos. Decorrido o tempo, com o auxílio de uma pipeta de Pasteur, transferiu-se algumas gotas do sobrenadante sobre o porta-amostra.

### 4.3 AVALIAÇÃO CATALÍTICA

Para avaliação da atividade catalítica, o material obtido após calcinação dos complexos foi empregado na reação de transesterificação, e o produto obtido foi analisado pela técnica de cromatografia gasosa.

#### 4.3.1 Cromatografia gasosa

A cromatografia é uma técnica usada para a separação dos componentes de uma amostra, os quais se distribuem em duas fases, uma estacionária e a outra móvel (CIENFUEGOS; VAITSMAN, 2000).

Durante a passagem da fase móvel sobre a fase estacionária, os componentes da mistura são distribuídos pelas duas fases de tal forma que cada um deles é seletivamente retido pela fase estacionária, o que resulta em migrações diferenciais desses componentes. Existem várias formas de realizar o processo cromatográfico, entre elas a cromatografia gasosa, onde gases ou substâncias voláteis podem ser separadas. A separação baseia-se na diferente distribuição das substâncias da amostra entre uma fase estacionária, que pode ser sólida ou líquida, e uma fase móvel gasosa (COLLINS; BRAGA; BONATO, 2006).

A cromatografia gasosa é uma técnica com um poder de resolução excelente, tornando possível, muitas vezes, a análise de dezenas de substâncias de uma mesma amostra (COLLINS; BRAGA; BONATO, 2006). Sua aplicação para a identificação qualitativa é feita por meio do tempo ou volumes de retenção, enquanto que as alturas ou as áreas dos picos fornecem informações quantitativas (HOLLER; SKOOG; CROUCH, 2009).

A quantificação do acetato de metila formado na reação de transesterificação foi realizada por análise de cromatografia gasosa pelo Instituto de Tecnologia do Paraná - TECPAR.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 5.1 CARACTERIZAÇÃO DOS COMPLEXOS

Os complexos obtidos com diferentes porcentagens dos metais Ca e Al, foram caracterizados através das técnicas de microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia no infravermelho (IR) e análise térmica.

#### 5.1.1 Síntese dos complexos

O material obtido em cada experimento visualmente apresentou semelhança quanto ao grau de aglomeração, sendo que a diferença mais perceptível é em relação a coloração apresentada em cada caso, onde se observa que o aumento na porcentagem do metal alumínio na formulação promoveu uma cor amarela mais intensa como mostra a Figura 7.



Figura 7 - Material obtido em cada experimento

#### 5.1.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Com base nas micrografias obtidas, observa-se que a morfologia dos complexos sintetizados se altera de acordo com a mudança na porcentagem dos metais presentes.

As micrografias dos materiais obtidos nos experimentos 1 e 2 (Figura 8) demonstram partículas aglomeradas sem uma morfologia definida.

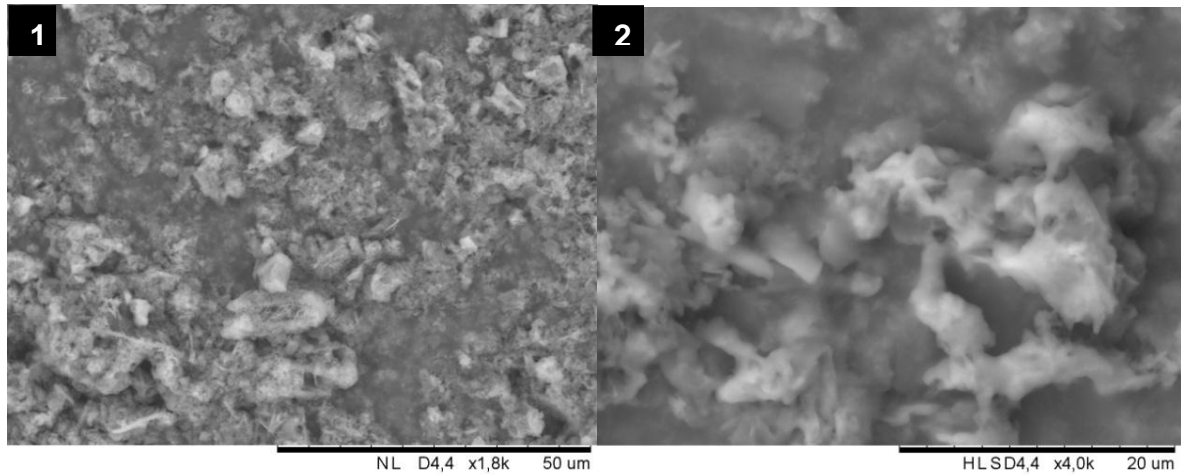


Figura 8 - Micrografia do sólido 1 com ampliação de 1800 vezes e sólido 2 com ampliação de 4000 vezes

Os materiais sintetizados nos experimentos 3 e 4 também apresentam-se na forma de aglomerados, entretanto, observa-se uma alteração na forma dos mesmos em relação aos experimentos 1 e 2, como mostram as micrografias dispostas na Figura 9.

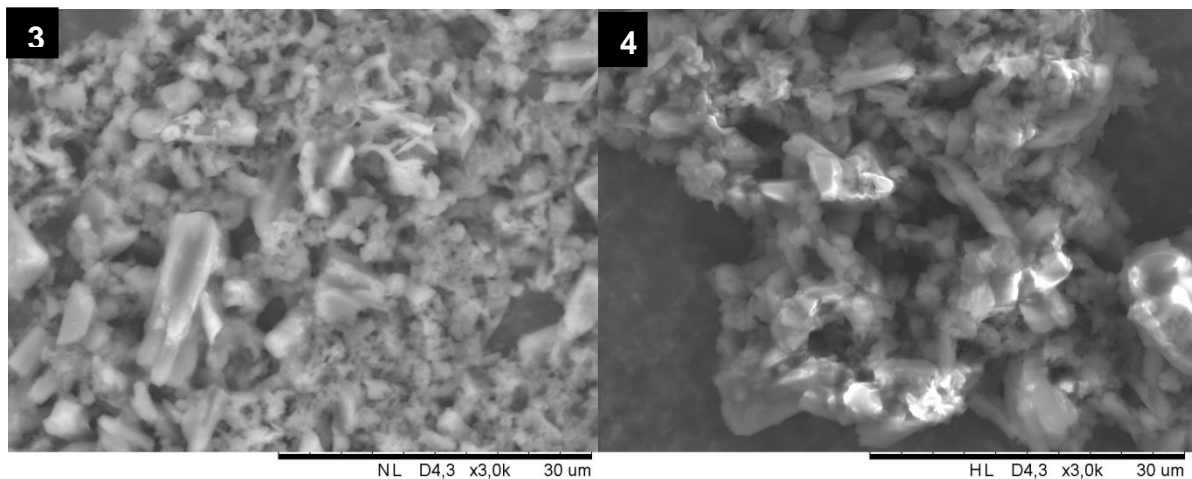


Figura 9 - Micrografias dos sólidos 3 e 4 com ampliação de 3000 vezes.

Já as micrografias dos materiais obtidos nos experimentos 5 e 6 demonstram que o aumento da porcentagem do metal alumínio conferiu ao material sólido a forma de bastões (Figura 10).

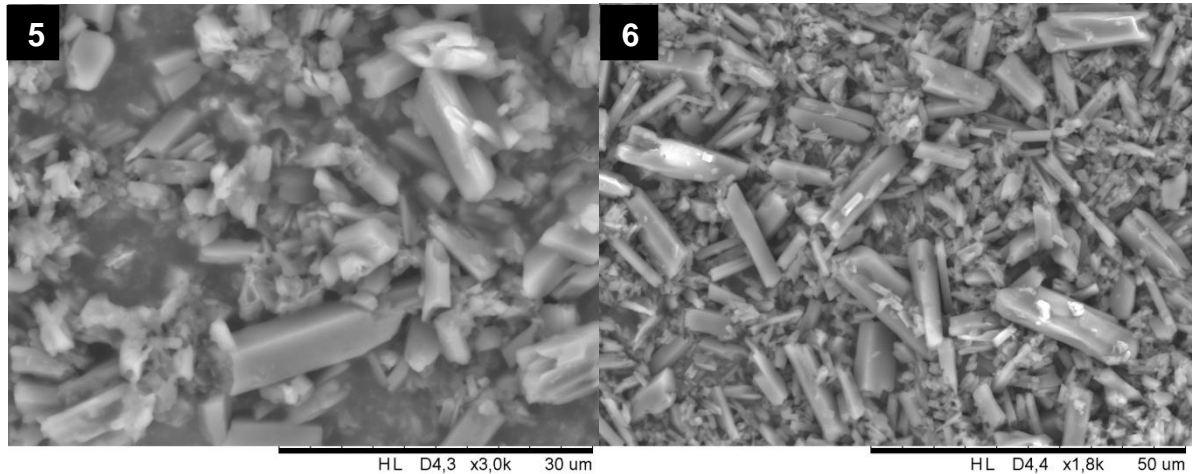


Figura 10 - Micrografia do sólido 5 com ampliação de 3000 vezes e sólido 6 com ampliação de 1800 vezes

A morfologia observada para o complexo obtido no experimento 7, onde utilizou-se 100% do metal alumínio, apresentou-se com uma forma bem distinta em relação aos sólidos obtidos nos experimento anteriores. A micrografia apresentada na Figura 11 mostra um material heterogêneo com partículas na forma de esferas e de bastões extremamente finos com aspecto de agulhas.

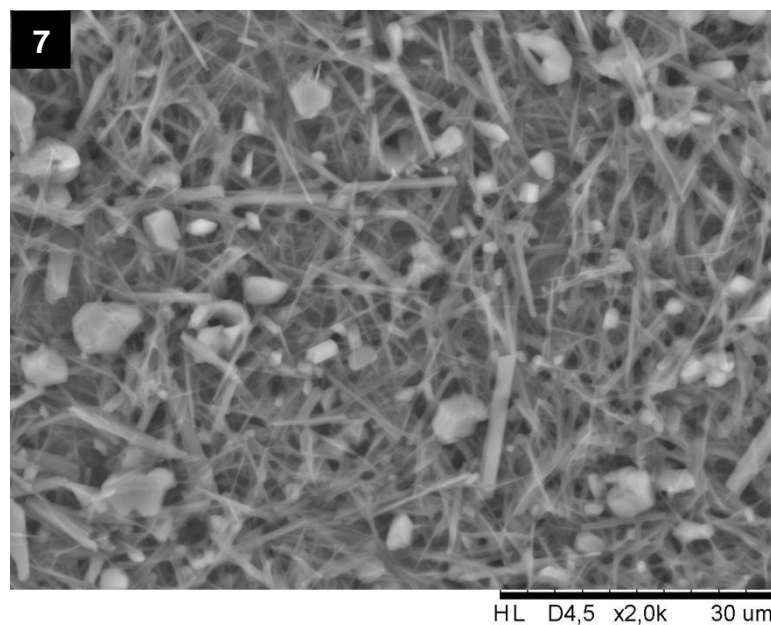


Figura 11 - Micrografia do sólido 7 com ampliação de 2000 vezes

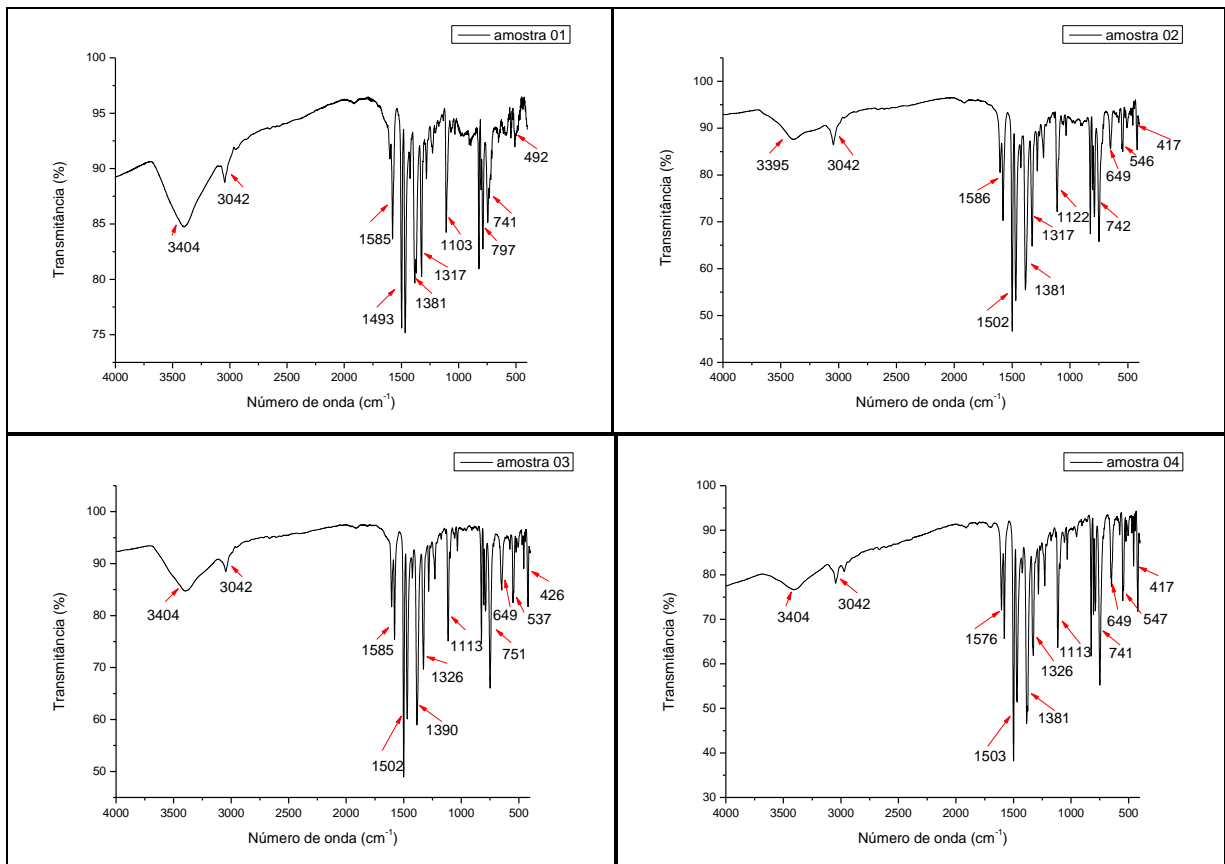
No estudo de Muhammad, Hapip, Sulaiman (2010), os autores realizam a caracterização por análises espectroscópicas e eletroquímicas do complexo 8-hidroxiquinolinato de alumínio adquirido da Sigma-Aldrich. Na imagem o composto

se apresenta amorfo com aspecto de pequenas partículas aglomeradas, bem diferente da observada nesse estudo, o que demonstra que não somente a porcentagem do metais, bem como o método de síntese utilizado exerceu influência sobre a morfologia do material.

### 5.1.3 Espectroscopia de infravermelho (IR)

A análise de infravermelho tem como principal objetivo fornecer informações estruturais da molécula, onde as absorções referentes a cada tipo de ligação, são em geral, encontradas apenas em certas pequenas regiões do infravermelho vibracional (PAVIA *et al.*, 2013).

Os espectros dos materiais obtidos em cada experimento estão apresentados na Figura 12.





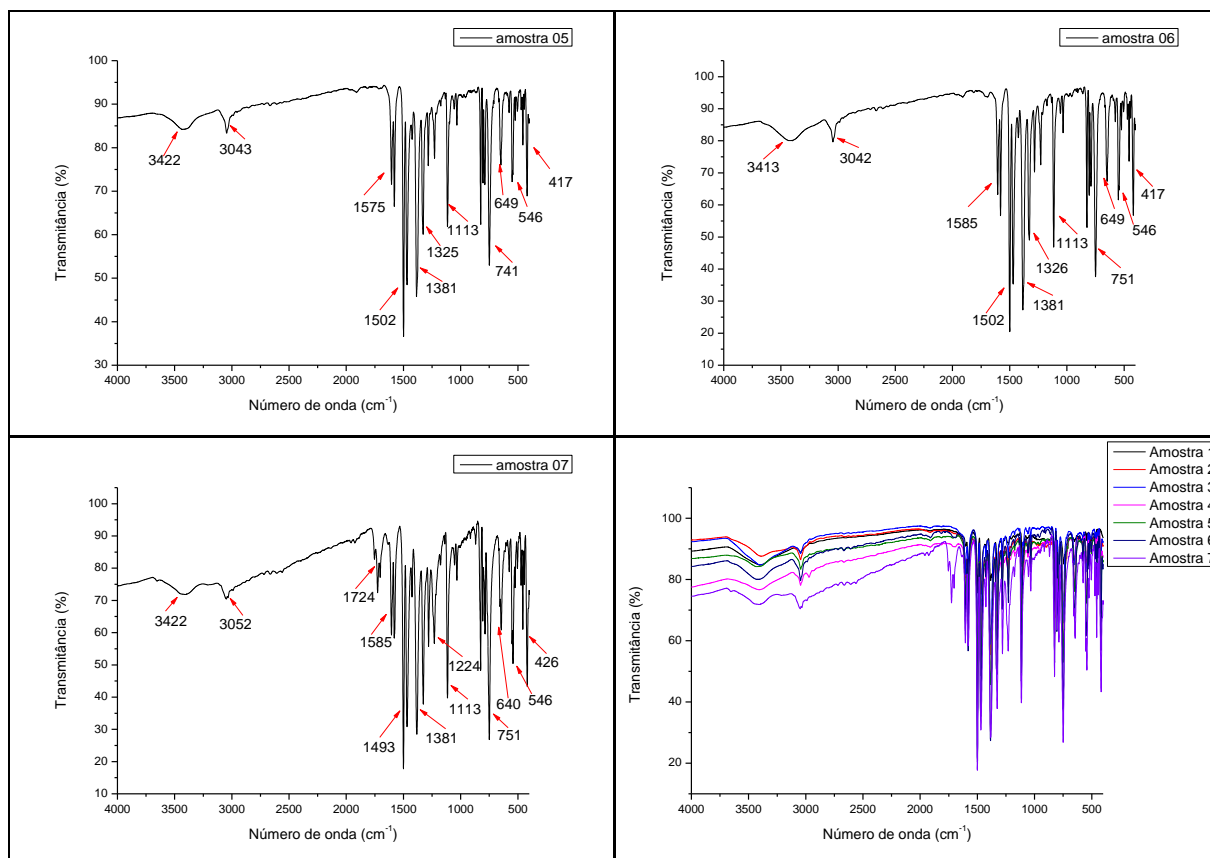


Figura 12 - Espectros de infravermelho dos complexos 8-hidroxiquinolinatos de cálcio e alumínio

Observa-se que todos os materiais obtidos nos experimentos apresentaram absorção na região 3422-3404 referentes ao estiramento O–H atribuída a molécula de água adsorvida. Acredita-se que o alargamento dessa banda deve-se ao fato da hidroxila não estar totalmente livre, mas participando da ligação com o íon metálico, tal comportamento também é observado e descrito por Patel e Patel (2013). Os sólidos também apresentam uma absorção fraca em 3052-3042 referente ao estiramento C–H (CUBA *et al.*, 2014), sendo que a frequência em que a absorção C–H ocorre indica o tipo de carbono a que o hidrogênio está ligado, no caso de carbonos  $sp^2$  (=C–H), essa absorção localiza-se na região de  $3100\text{cm}^{-1}$ , indicando um hidrogênio aromático (PAVIA *et al.*, 2013). Na região de  $1595\text{--}1400\text{cm}^{-1}$  observam-se absorções referentes ao estiramento C=C do anel. Em  $1224\text{--}1103\text{cm}^{-1}$  tem-se bandas devido ao estiramento C–O, e em  $1326\text{--}1317\text{cm}^{-1}$  absorção referente ao estiramento C–N da amina aromática. As aminas aromáticas produzem uma absorção axial C–N entre  $1342\text{--}1266\text{cm}^{-1}$ . A absorção aparece em frequência mais alta do que as absorções correspondentes das aminas alifáticas porque a constante da força da

ligação C–N é aumentada pela ressonância do anel (SILVERSTEIN; WEBSTER; KIEMLE, 2007).

A ligação O–M é observada na região de  $751 - 537\text{cm}^{-1}$ , enquanto a ligação N–M pode ser observada com bandas na região  $426 - 417\text{cm}^{-1}$  (NAHASS, FARID, ATTA, 2010). Também é possível observar para a amostra 7 uma absorção em  $1724\text{cm}^{-1}$  não observada nas demais amostras que acredita-se ser devido a presença de alguma impureza na amostra. Na Tabela 2 estão apresentadas as atribuições dos grupamentos referentes as absorções observadas.

Tabela 2 - Absorções nos espectros de infravermelho

Absorções ( $\text{cm}^{-1}$ )							Atribuições
Amostra 01	Amostra 02	Amostra 03	Amostra 04	Amostra 05	Amostra 06	Amostra 07	
3404	3395	3404	3404	3422	3413	3422	O – H
3042	3042	3042	3042	3043	3042	3052	C – H
1595	1586	1585	1576	1575	1585	1585	C = C
1493	1502	1502	1503	1502	1502	1493	C = C
1381	1381	1390	1381	1381	1381	1381	C – N
1317	1317	1326	1326	1325	1326	1224	C – N
1103	1122	1113	1113	1113	1113	1113	C – O
797	742	751	741	741	751	751	O – M
741	649	649	649	649	649	640	O – M
492	546	537	547	546	546	546	N – M
-	417	426	417	417	417	426	N – M

#### 5.1.4 Análise térmica

O comportamento térmico dos materiais obtidos em cada experimento pode ser observado através das curvas TG/DTG e DTA nas três razões de aquecimento sob atmosfera dinâmica.

Observa-se que o material obtido no experimento 1 apresenta três perdas de massa na curva TG em ambas as razões de aquecimento (Figuras 13-15). A primeira perda é atribuída a desidratação do complexo, para ambos os casos, onde  $5,7\text{ mol}$  de  $\text{H}_2\text{O}$  são eliminados, sendo que tal processo ocorre na faixa de temperatura de  $93\text{ }^\circ\text{C} - 226\text{ }^\circ\text{C}$ , apresentando um pico endotérmico acentuado referente a essa etapa na curva DTA, porém, o mesmo é melhor observado com ampliação da curva. A segunda

perda de massa é atribuída a decomposição oxidativa do composto apresentando um pico exotérmico na curva DTA. Para a razão de aquecimento de 5 °C (Figura 13), na curva TG esta etapa se apresenta como um único estágio, entretanto, fica visível pela curva DTG a presença de duas reações que se sobrepõem parcialmente, tendo a reação principal maior velocidade de perda de massa na temperatura de 449,53 °C, sendo esta extremamente exotérmica, confirmada por um pico intenso na curva DTA.

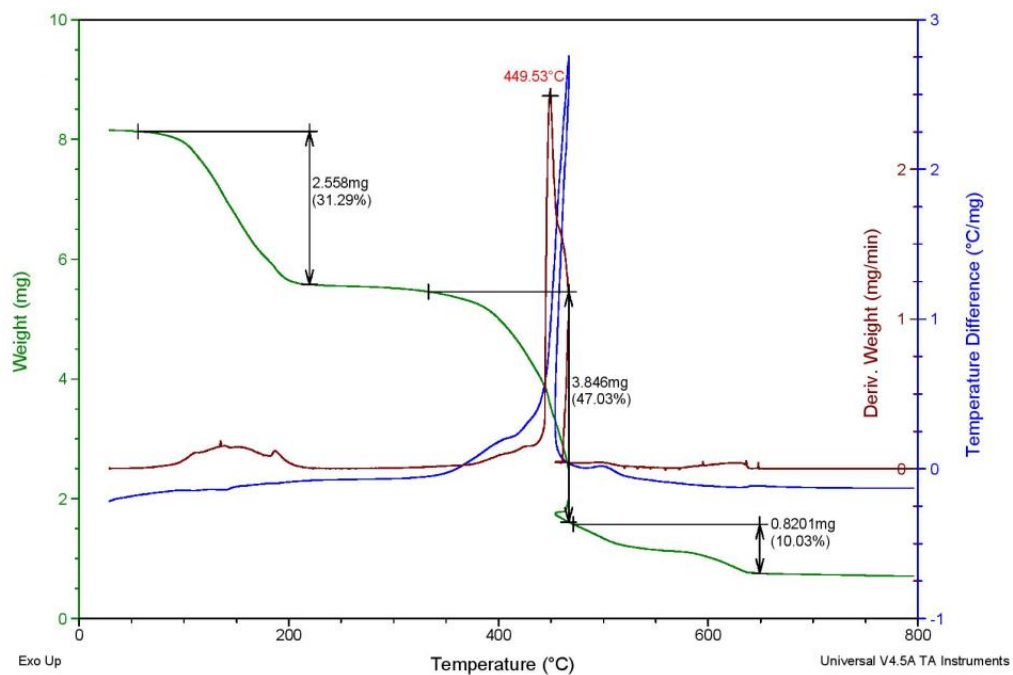


Figura 13 - Curvas TG, DTG e DTA da amostra 1 nas razões de aquecimento de 5 °C min<sup>-1</sup>

Já para as razões de aquecimento de 10 °C e 20 °C nessa segunda etapa, as curvas DTG apresentam várias reações consecutivas. Na razão de 10 °C (Figura 14), pode-se observar pela curva TG dois estágios de perda de massa consecutivos, confirmados na curva DTG pela presença de três picos, o primeiro em 423,93 °C, o segundo em 522,88 °C, e o terceiro em 530,12 °C que se apresenta parcialmente sobreposto ao segundo.

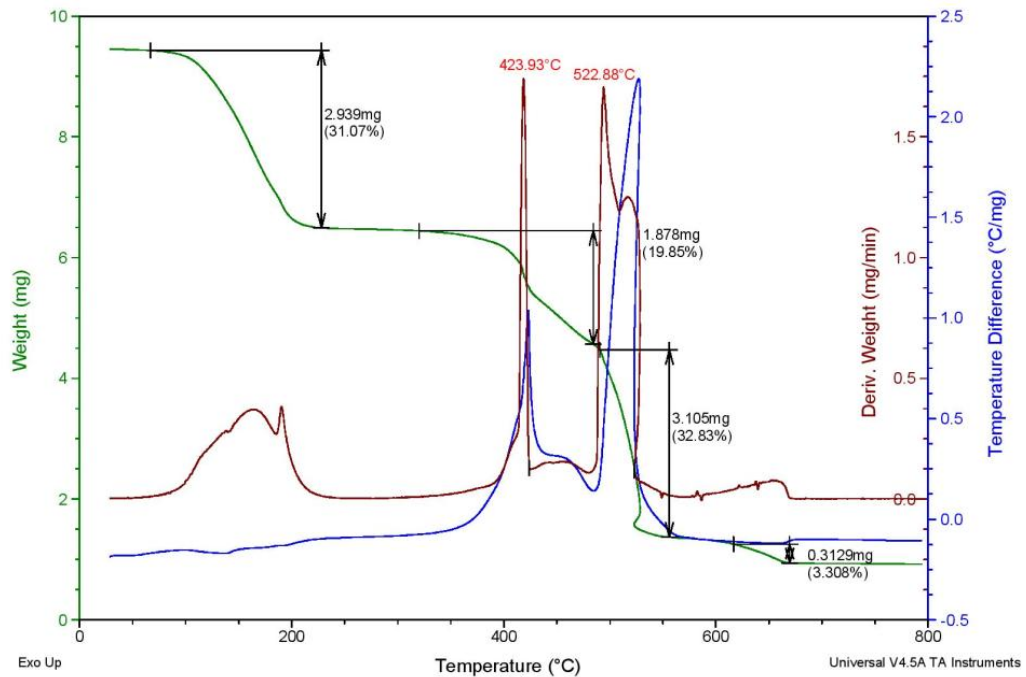


Figura 14 - Curvas TG, DTG e DTA da amostra 1 na razão de aquecimento de  $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$

Na razão de  $20\text{ }^{\circ}\text{C}$  (Figura 15) para a segunda etapa de perda de massa também é possível observar na curva DTG a presença de várias reações de decomposição consecutivas que antecedem a reação principal em  $506,28\text{ }^{\circ}\text{C}$ , e também no mínimo três picos exotérmicos sobrepostos na curva DTA. De acordo com Mothé e Azevedo (2009), a razão de aquecimento exerce influência sobre a curva DTA, observando-se que em razões de aquecimento menores, há uma melhor visualização dos eventos e a resolução é máxima, enquanto que em razões de aquecimento mais altas obtém-se uma maior sensibilidade na análise, porém, uma menor resolução, diminuindo a exatidão na medida da temperatura. Na terceira etapa, em ambas as razões de aquecimento observa-se uma perda de massa acentuada na curva TG no intervalo de temperatura de  $473\text{ }^{\circ}\text{C}$  à  $690\text{ }^{\circ}\text{C}$  quando o material adquire estabilidade.

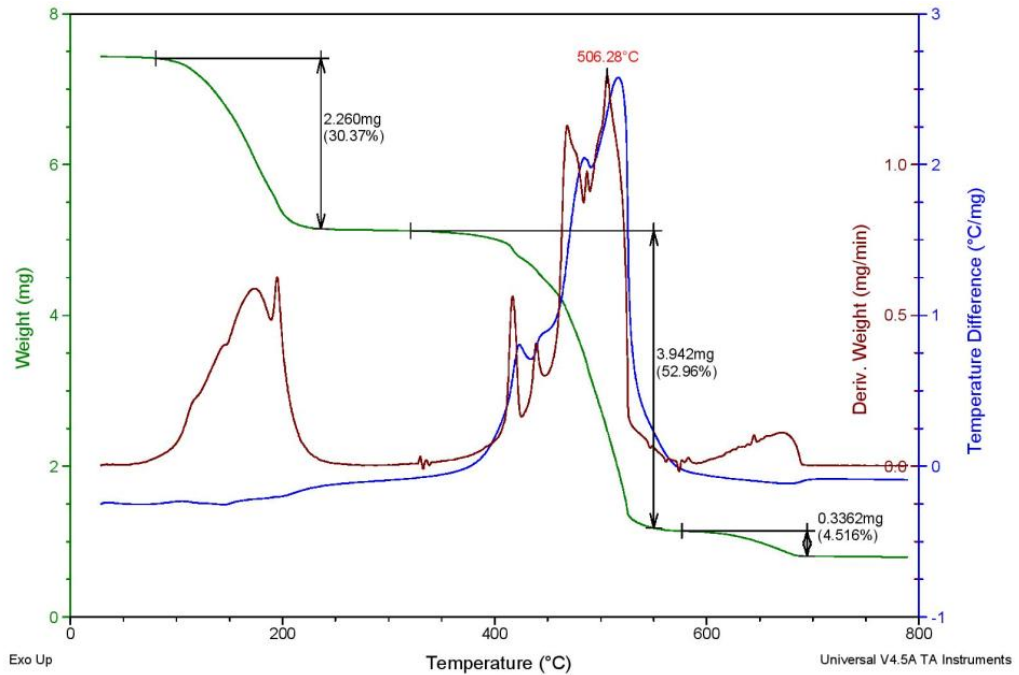


Figura 15 - Curvas TG, DTG e DTA da amostra 1 na razão de aquecimento de  $20\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$

Através da sobreposição das curvas TG das três razões de aquecimento (Figura 16) é possível observar um comportamento semelhante com três etapas de perda de massa, entretanto, para a razão de  $10\text{ }^{\circ}\text{C}$  pode-se verificar a presença de dois estágios durante a segunda perda de massa. Para ambas as razões a quantidade de resíduo final foi semelhante, sendo acentuadamente menor para a razão de aquecimento de  $5\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Observa-se também que o aumento na razão de aquecimento promove o deslocamento da curva TG para temperaturas maiores (LUCAS; SOARES; MONTEIRO, 2001).

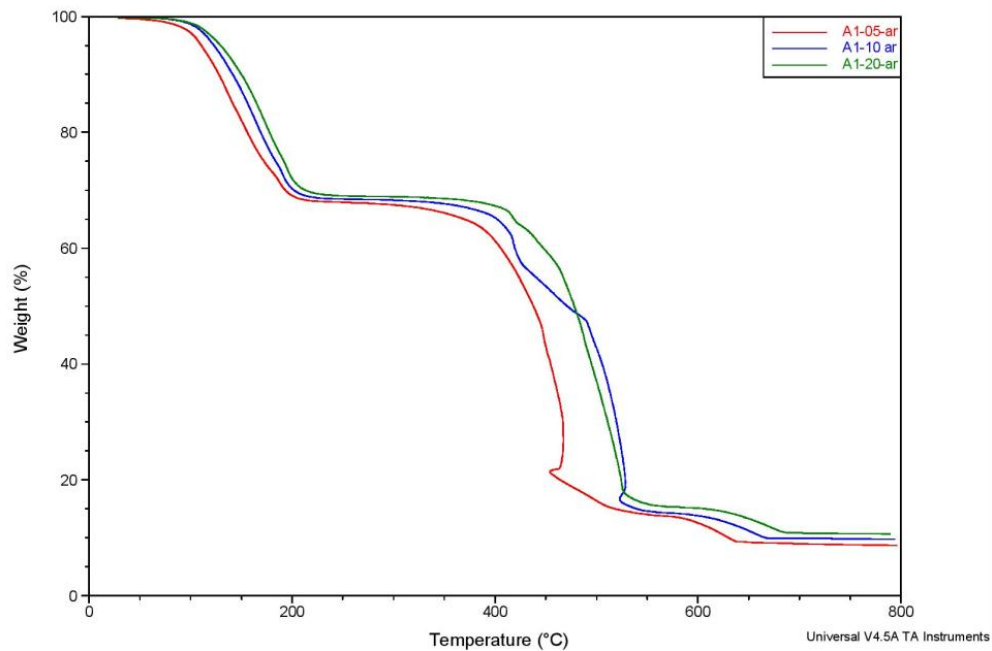


Figura 16 - Sobreposição das curvas TG da amostra 1 nas três razões de aquecimento

A Tabela 3 apresenta as variações em cada perda de massa observada na curva TG, bem como os eventos correspondentes observados na curva DTA.

Tabela 3 - Dados referentes à análise térmica da amostra 1

Razões de aquecimento	Massa Inicial(mg)	TG $\Delta m$ (mg)	T (°C)	DTA (°C)	
				Endo	Exo
5 °C min <sup>-1</sup>	8,14	-2,55	92,59 - 218,88	138,24	
		-3,84	331,18 - 463,15		466,93
		-0,82	473,81 - 640,24		500,12
10 °C min <sup>-1</sup>	9,46	-2,93	75,95 - 227,96	138,51	
		-4,97	392,82 - 528,18		422,31/527,43
		-0,31	588,89 - 670,28		654,05
20 °C min <sup>-1</sup>	7,43	-2,26	91,84 - 233,25	146,54	
		-3,94	402,65 - 528,18		516,84
		-0,33	600,02 - 690,77		676,11

Para a amostra 2 a curva TG apresenta duas perdas significativas de massa. A primeira perda de massa é observada entre 82 °C - 210 °C para a razão de 5 °C.min<sup>-1</sup>, entre 89 °C - 215 °C para a razão de 10 °C min<sup>-1</sup> e entre 90 °C - 227 °C para a

razão de  $20\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ . Em ambas as razões de aquecimento tal etapa é atribuída à perda da água ligada e adsorvida pelo complexo. Para a razão de  $5\text{ }^{\circ}\text{C}$  (Figura 17) a curva DTA apresenta dois picos endotérmicos sobrepostos, indicando a ocorrência de mais de uma etapa na desidratação do composto, o que pode ser confirmado pela presença de reações secundárias que ocorrem simultâneas a reação principal à  $111\text{ }^{\circ}\text{C}$  na curva DTG. Já para as razões de aquecimento de  $10\text{ }^{\circ}\text{C}$  e  $20\text{ }^{\circ}\text{C}$  (Figuras 18 e 19) a presença do pico endotérmico na curva DTA não fica muito evidente, entretanto, pela curva DTG é possível confirmar a ocorrência de reações sobrepostas durante essa etapa. Após esta primeira perda de massa verifica-se que o composto anidro se mantém estável termicamente até  $278\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $307\text{ }^{\circ}\text{C}$  e  $322\text{ }^{\circ}\text{C}$  para as razões de aquecimento de  $5\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $10\text{ }^{\circ}\text{C}$  e  $20\text{ }^{\circ}\text{C}$  respectivamente. A segunda perda de massa apresentada na curva TG corresponde a maior variação em ambas as amostras, representando aproximadamente 64% do total da massa usada na análise em ambas as razões de aquecimento. Embora seja tratada aqui como uma única etapa, pode-se verificar pelas curvas TG/DTG e DTA a presença de três estágios consecutivos, sendo estes atribuídos a decomposição oxidativa do composto. Nesta etapa pode-se observar que as curvas DTG e DTA apresentam comportamento semelhante para as razões de  $10\text{ }^{\circ}\text{C}$  e  $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ , apresentando uma maior perda de massa no segundo estágio, onde se observam a presença de duas reações sobrepostas na curva DTG, e três reações exotérmicas sequenciais na curva DTA em  $374\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $427\text{ }^{\circ}\text{C}$  e  $526\text{ }^{\circ}\text{C}$  para a razão de  $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$  e  $384\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $469\text{ }^{\circ}\text{C}$  e  $555\text{ }^{\circ}\text{C}$  para a razão de  $20\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ . Verifica-se que com o aumento da razão de aquecimento, os picos deslocam-se para valores de temperatura mais altos (LUCAS; SOARES; MONTEIRO, 2001, IONASHIRO, 2004). Para a razão de  $5\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$  a presença de mais de uma reação no segundo estágio não é tão evidente como nas demais razões, sendo possível observar um pequeno pico correspondente a uma reação mais lenta que antecede a reação principal à  $469\text{ }^{\circ}\text{C}$  que ocorre mais rapidamente. Nessa razão as perdas de massa apresentaram valores próximos, sendo que a maior perda de massa ocorre no segundo estágio.

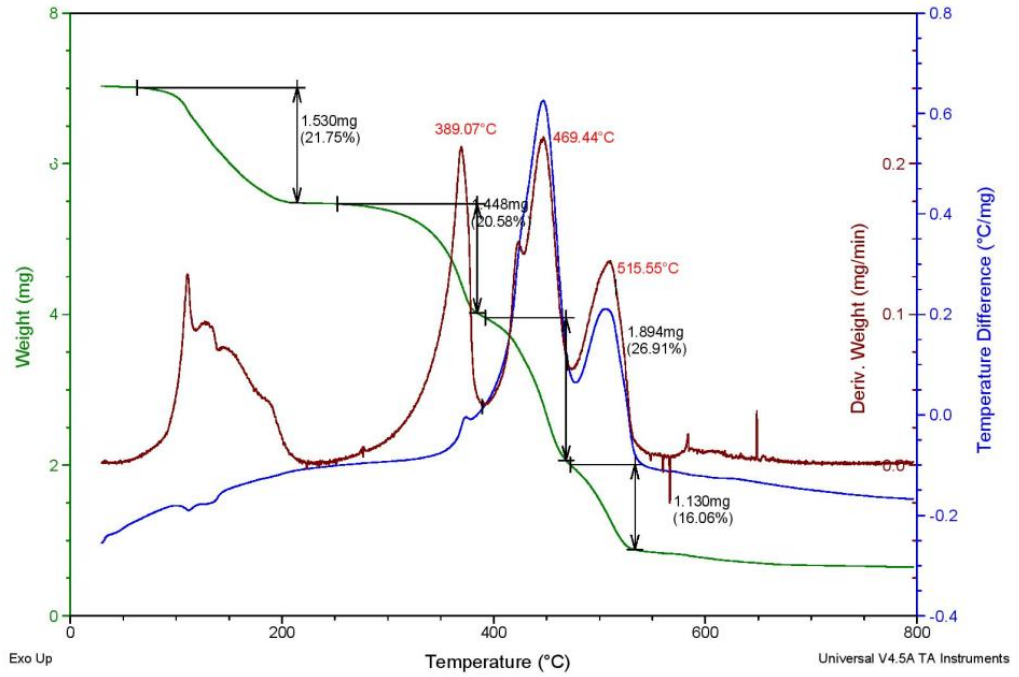


Figura 17 - Curvas TG, DTG e DTA da amostra 2 na razão de aquecimento de 5 °C min<sup>-1</sup>

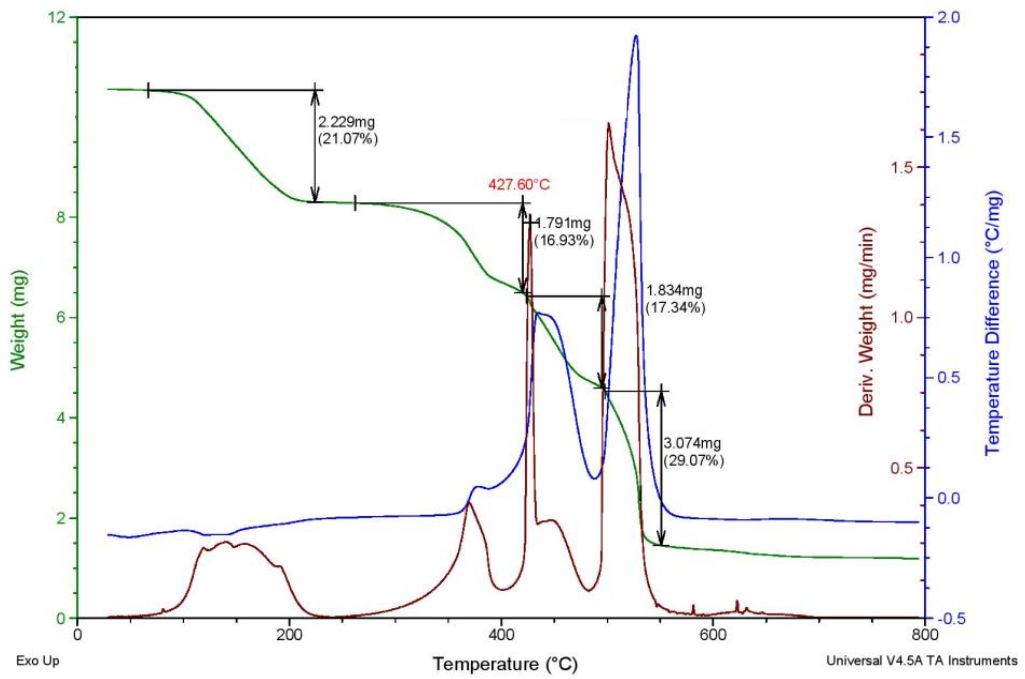


Figura 18 - Curvas TG, DTG e DTA da amostra 2 na razão de aquecimento de 10 °C min<sup>-1</sup>



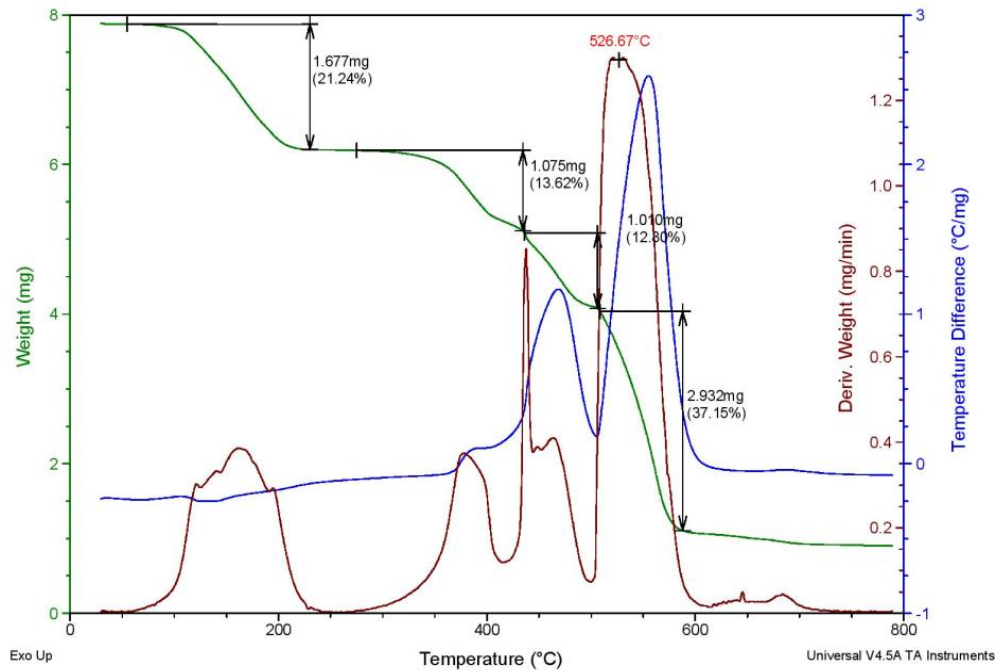


Figura 19 - Curvas TG, DTG e DTA da amostra 2 na razão de aquecimento de 20 °C min<sup>-1</sup>

A sobreposição das curvas TG nas três razões de aquecimento (Figura 20) demonstram comportamento semelhante principalmente entre as razões de 10 °C e 20 °C min<sup>-1</sup>, apresentando estes também valores próximos de resíduo final, sendo que a menor quantidade de resíduo é observado para a razão de 5 °C min<sup>-1</sup>. Para as razões de aquecimento mais elevadas as temperaturas de decomposição do material também apresentam valores maiores (LUCAS; SOARES; MONTEIRO, 2001).

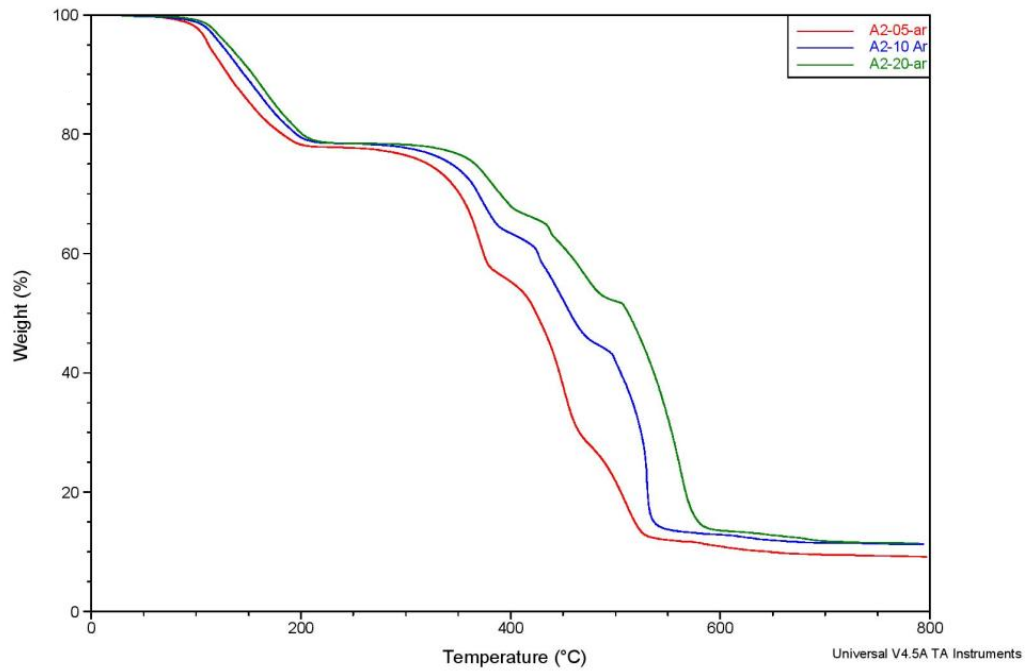


Figura 20 - Sobreposição das curvas TG da amostra 2 nas três razões de aquecimento

A Tabela 4 apresenta as variações de massa observada na curva TG, bem como os eventos correspondentes observados na curva DTA.

Tabela 4 - Dados referentes à análise térmica da amostra 2

Razões de aquecimento	Massa Inicial(mg)	TG $\Delta m$ (mg)	DTG (°C)	DTA	
				Endo	Exo
5 °C min <sup>-1</sup>	7,01	-1,53	82,30 - 210,56	111,66	
		-1,44	287,70 - 392,82	372,40	
		-1,89	392,82 - 473,73	445,75	
		-1,13	473,73 - 545,57	507,01	
10 °C min <sup>-1</sup>	10,57	-2,22	89,57 - 215,10	130,45	
		-1,79	289,21 - 401,89	376,18	
		-1,83	401,89 - 482,81	439,70	
		-3,07	482,81 - 553,89	526,67	
20 °C min <sup>-1</sup>	7,86	-1,67	90,10 - 227,96	131,40	
		-1,07	298,28 - 415,50	385,25	
		-1,01	415,50 - 499,44	469,20	
		-2,93	499,44 - 606,07	555,41	

Para a amostra 3 foi possível observar um comportamento distinto para a razão de 20 °C. Enquanto que para as razões de 5 °C e 10 °C min<sup>-1</sup> (Figura 21 e 22) observa-se a presença de três perdas de massa bem evidenciadas na curva TG, na razão de 20 °C min<sup>-1</sup> observam-se apenas duas (Figura 23). A primeira perda de massa observada para as razões de aquecimento de 5 °C e 10 °C deve-se a desidratação do composto, sendo confirmada por um pico endotérmico na curva DTA em 118 °C e 122 °C respectivamente. Na curva DTG em ambas as razões observam-se reações simultâneas, indicando a presença de mais de uma etapa de desidratação. Para essas mesmas razões de aquecimento verifica-se que a decomposição oxidativa do material ocorre em duas etapas. A primeira etapa correspondente a uma perda de 14% e 12% da massa da amostra para as razões de 5 °C e 10 °C, sendo evidenciada na curva DTA pela presença de um pequeno pico exotérmico em 371 °C e 373 °C respectivamente. Já na segunda etapa, a perda de massa representa aproximadamente 56% da amostra, apresentando um intenso pico exotérmico na curva DTA em 570 °C para a razão de 5 °C min<sup>-1</sup> e 603 °C para razão de 10 °C min<sup>-1</sup>.

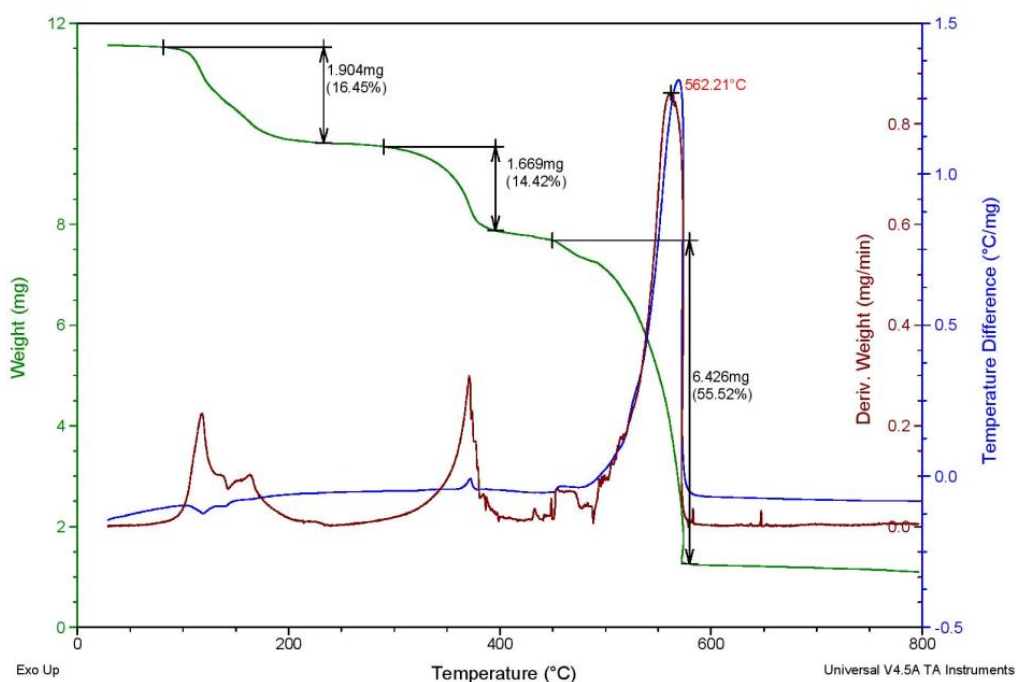


Figura 21 - Curvas TG, DTG e DTA da amostra 3 na razão de aquecimento de 5 °C min<sup>-1</sup>

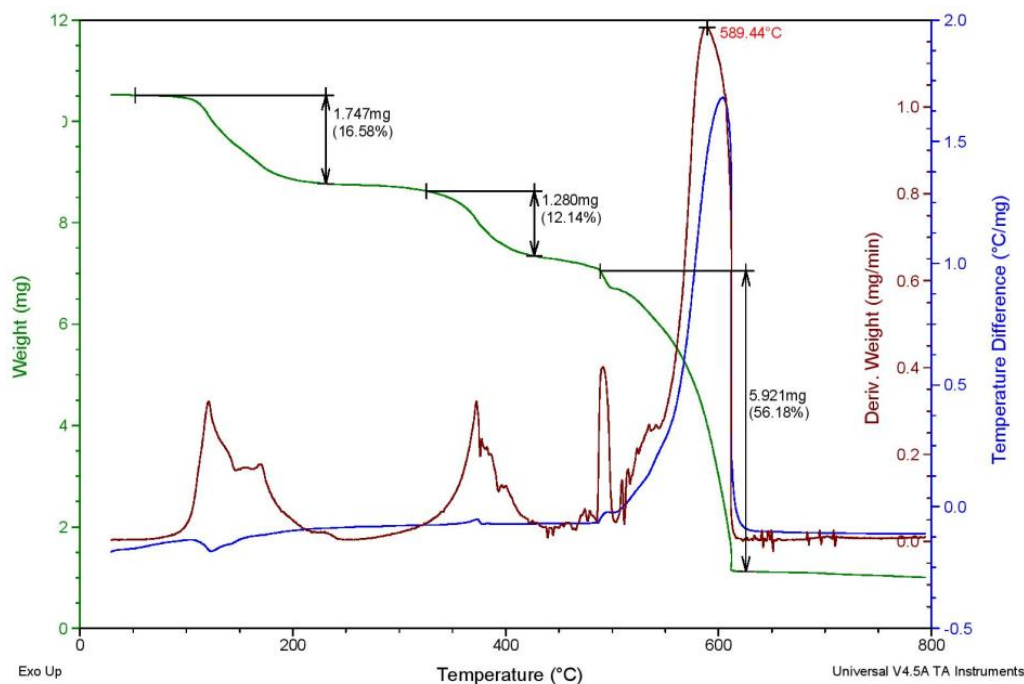


Figura 22 - Curvas TG, DTG e DTA da amostra 3 na razão de aquecimento de  $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$

Para a razão de aquecimento de  $20\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$  (Figura 23) observam-se apenas duas perdas massa, sendo a primeira atribuída à perda de  $3,34\text{ mol}$  de  $\text{H}_2\text{O}$ , ocorrendo entre  $95\text{ }^{\circ}\text{C}$  -  $249\text{ }^{\circ}\text{C}$ , com a presença de um pico endotérmico em  $128\text{ }^{\circ}\text{C}$  na curva DTA. Em seguida, observa-se que o composto volta a perder massa novamente a partir de  $336\text{ }^{\circ}\text{C}$ , adquirindo estabilidade em  $672\text{ }^{\circ}\text{C}$  não sendo observado a formação de um patamar na curva TG nesse intervalo de temperatura. Na curva DTG verifica-se que essa etapa de perda de massa apresenta uma série de reações que antecedem duas reações principais, a primeira com uma perda menor de massa com velocidade máxima em  $510\text{ }^{\circ}\text{C}$ , e a segunda reação em  $624\text{ }^{\circ}\text{C}$  com uma perda maior de massa, evidenciada na curva DTA por um intenso pico exotérmico com máximo em  $646\text{ }^{\circ}\text{C}$ , sendo estas etapas atribuídas a decomposição oxidativa do material. Ainda para essa razão de aquecimento na curva DTA em  $379\text{ }^{\circ}\text{C}$  observa-se um pequeno pico endotérmico que pode ser referente a uma possível sublimação do composto.

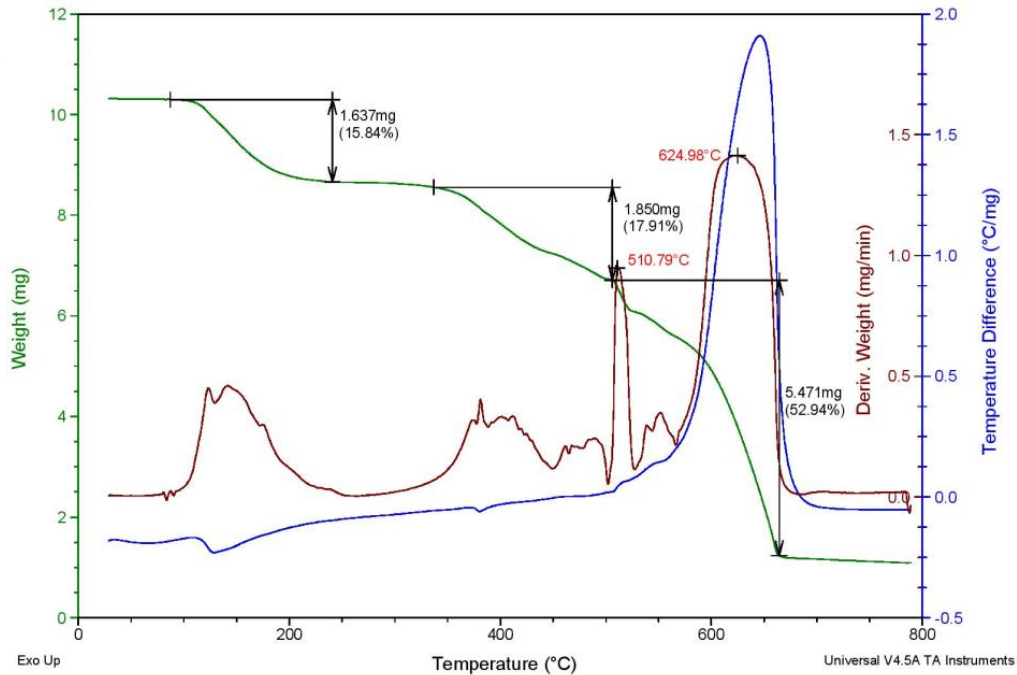


Figura 23 - Curvas TG, DTG e DTA da amostra 3 na razão de aquecimento de  $20\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$

A sobreposição das curvas TG nas três razões de aquecimento (Figura 24) evidenciam que o aumento na razão acelera a decomposição do material não ocorrendo a formação de patamares entre as perdas de massa, também é possível verificar que as temperaturas de decomposição aumentam com o aumento da razão (LUCAS; SOARES; MONTEIRO, 2001). Os valores de resíduo final são muito próximos para as três condições de análise.

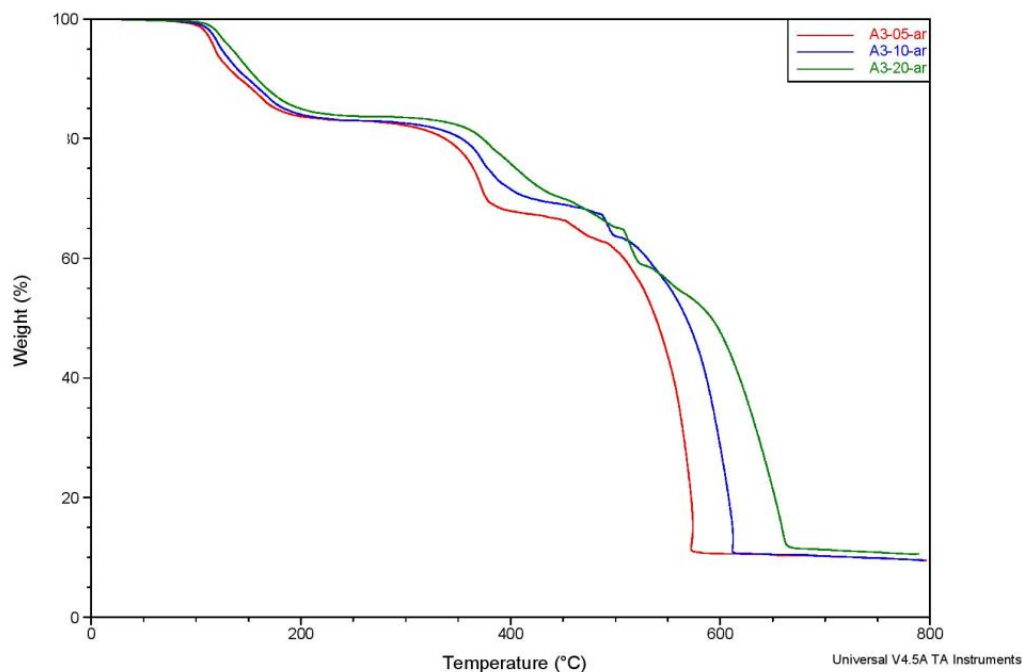


Figura 24 - Sobreposição das curvas TG da amostra 3 nas três razões de aquecimento

A Tabela 5 apresenta as variações de massa observada na curva TG, bem como os eventos correspondentes observados na curva DTA.

Tabela 5 - Dados referentes à análise térmica da amostra 3

Razões de aquecimento	Massa Inicial(mg)	TG $\Delta m$ (mg)	T (°C)	DTA (°C)	
				Endo	Exo
5 °C min <sup>-1</sup>	11,54	-1,90	93,62 - 198,46	118,30	
		-1,66	320,97 - 396,60		371,40
		-6,42	489,61 - 578,09		570,23
10 °C min <sup>-1</sup>	10,52	-1,74	94,59 - 205,27	122,84	
		-1,28	331,56 - 381,47		373,34
		-5,92	488,86 - 579,61		603,80
20 °C min <sup>-1</sup>	10,32	-1,63	95,62 - 249,89	128,13	
		-1,85	336,10 - 500,96	379,23	
		-5,47	500,96 - 672,62		646,15

Na análise do composto obtido no experimento 4 é possível observar um comportamento semelhante na curva TG, onde ambas as razões de aquecimento

apresentaram três etapas de perdas de massa. A primeira perda é atribuída à desidratação do composto pela perda de 3,25 mol de H<sub>2</sub>O para a razão de 5 °C e de 10 °C e 3,06 mol para razão de 20 °C. Na curva DTA é possível observar a presença de um pico endotérmico em 116 °C, 119 °C e 124 °C para as razões de 5 °C, 10 °C e 20 °C min<sup>-1</sup> respectivamente (LUCAS; SOARES; MONTEIRO, 2001). A segunda perda de massa ocorre entre 295 °C - 422 °C para a razão de 5 °C min<sup>-1</sup> (Figura 25), apresentando dois eventos térmicos sequenciais na curva DTA, o primeiro exotérmico atribuído a decomposição oxidativa do material em 374 °C, seguido por um evento endotérmico em 378 °C que acredita-se ser referente a sublimação/fusão parcial do composto. Na curva DTG tal etapa apresenta a sobreposição de uma série de reações secundárias que ocorrem após a reação principal.

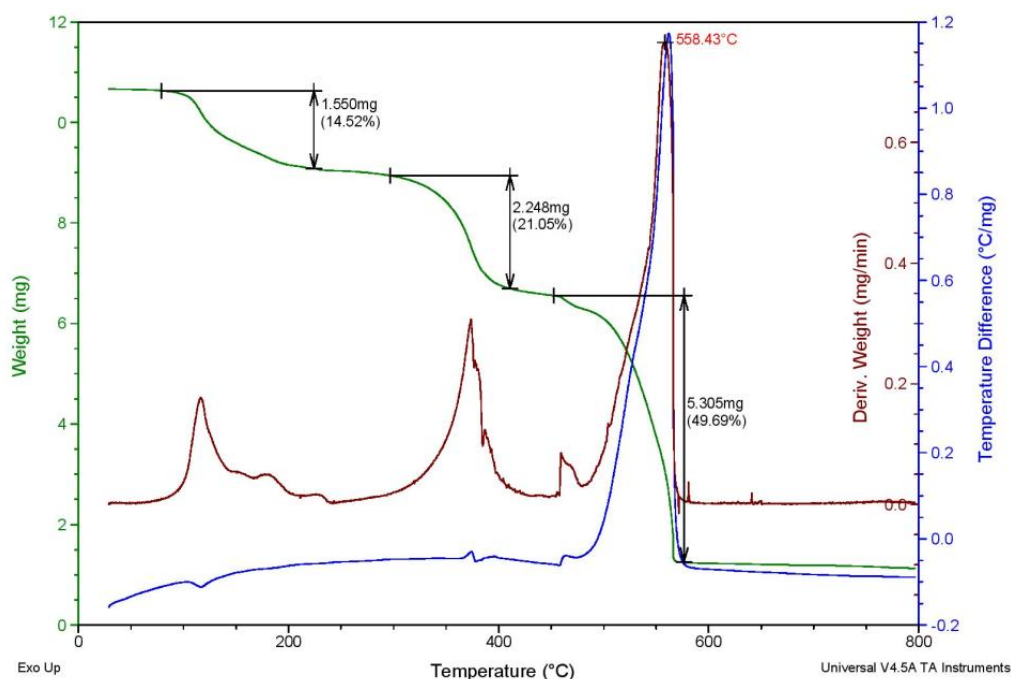


Figura 25 - Curvas TG, DTG e DTA da amostra 4 na razão de aquecimento de 5 °C min<sup>-1</sup>

Já para as razões de aquecimento de 10 °C e 20 °C (Figuras 26 e 27), na segunda perda de massa observa-se apenas a presença de um pico endotérmico na curva DTA sugerindo a ocorrência dos eventos de sublimação/fusão do composto anidro. Na curva DTG esta etapa apresenta uma série de reações consecutivas para a razão de 10 °C min<sup>-1</sup>, enquanto que na razão de 20 °C min<sup>-1</sup> verifica-se apenas duas reações, uma mais lenta que antecede a reação principal de maior velocidade em 454 °C. A última etapa de perda de massa nas três razões de aquecimento é

atribuída à decomposição oxidativa do material, sendo evidenciada por um pico exotérmico intenso na curva DTA. Examinando a curva DTG para essa etapa, é possível observar a presença de reações mais lentas que antecedem a reação principal de maior intensidade que ocorre em 558 °C, 591 °C e 632 °C para as razões de 5 °C, 10 °C e 20 °C respectivamente.

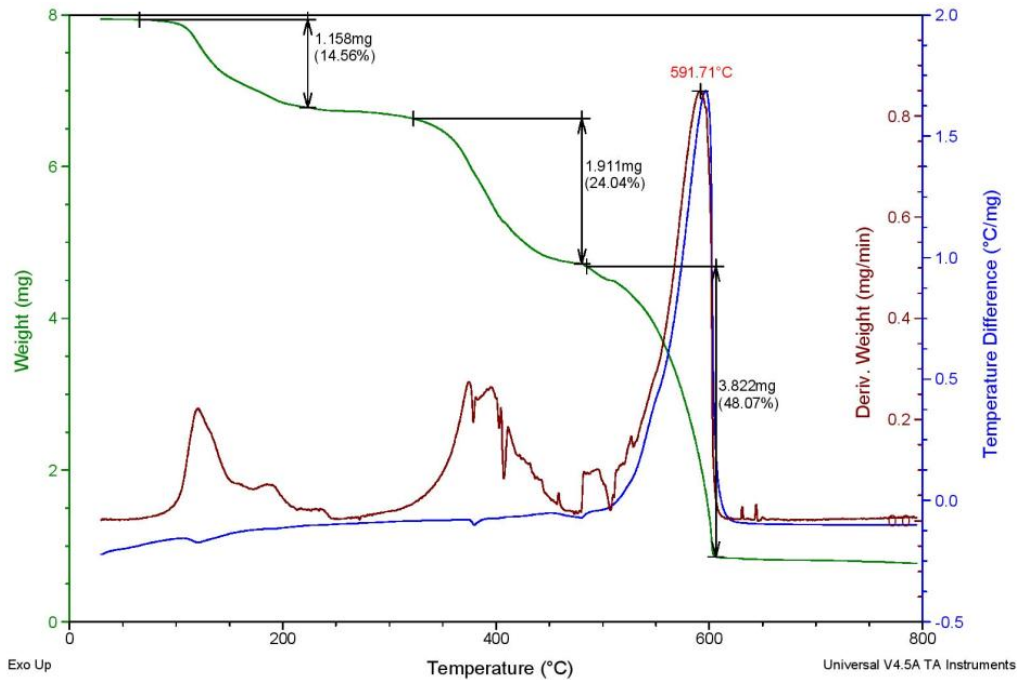


Figura 26 - Curvas TG, DTG e DTA da amostra 4 na razão de aquecimento de 10 °C min<sup>-1</sup>



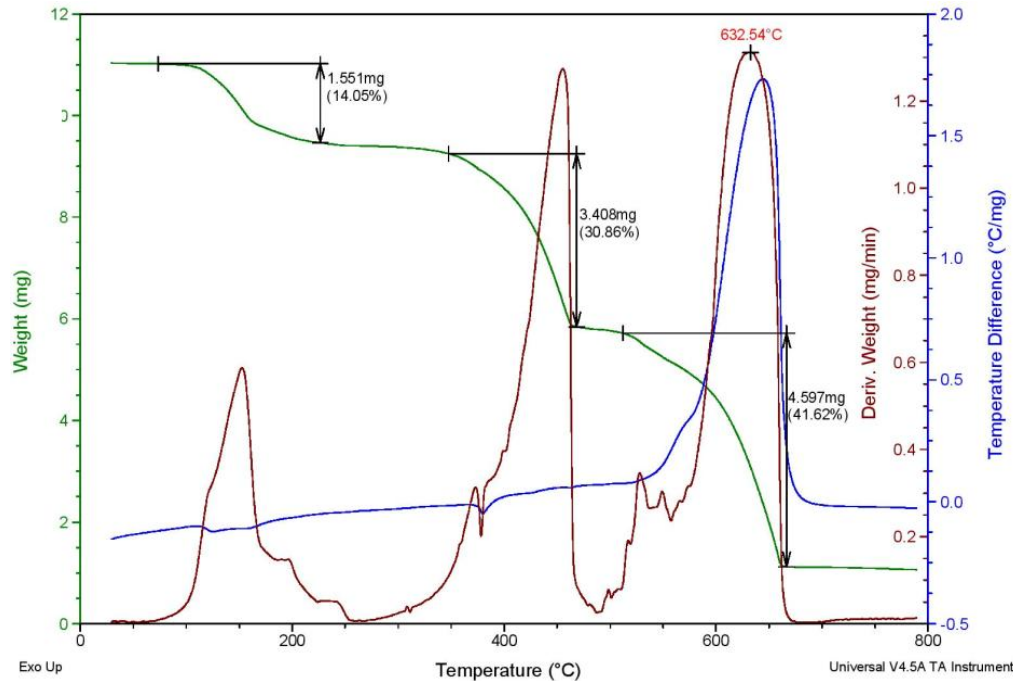


Figura 27 - Curvas TG, DTG e DTA da amostra 4 na razão de aquecimento de  $20\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$

Com a sobreposição das curvas TG de ambas as razões de aquecimento (Figura 28), verifica-se um comportamento semelhante entre as três curvas, apresentando três etapas de perda de massa, contudo, verifica-se que a segunda perda de massa é maior para a razão de  $20\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ , apresentando também temperaturas de início de decomposição superiores as razões de  $5\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$  e  $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$  (LUCAS; SOARES; MONTEIRO, 2001). A porcentagem de resíduo final é semelhante para ambas as razões de aquecimento.

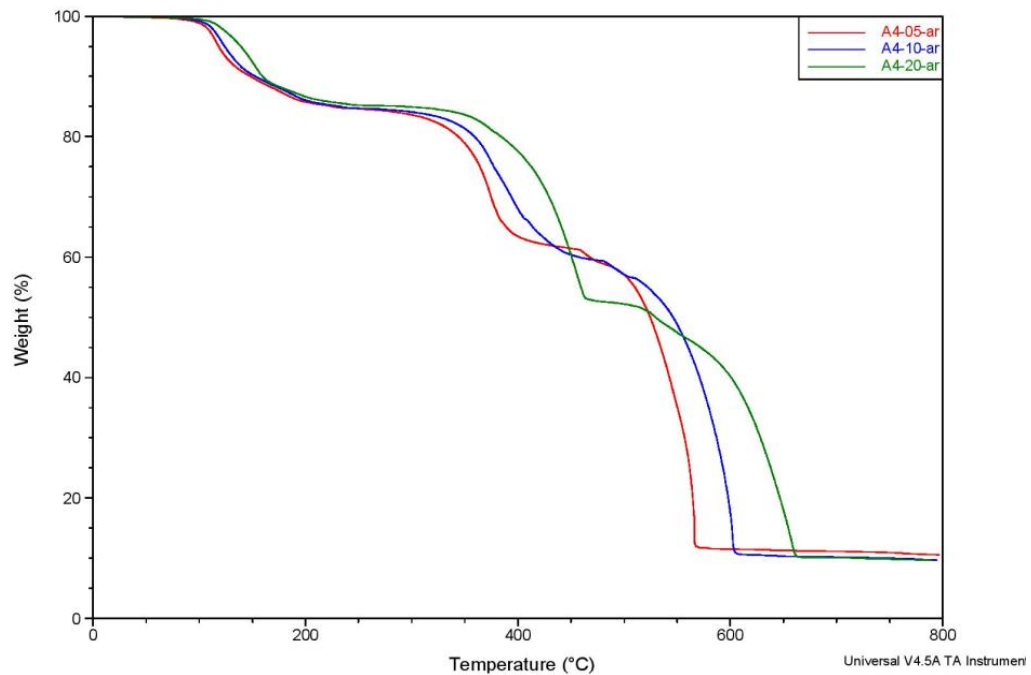


Figura 28 - Sobreposição das curvas TG da amostra 4 nas três razões de aquecimento

A Tabela 6 apresenta as variações de massa observada na curva TG, bem como os eventos correspondentes observados na curva DTA.

Tabela 6 - Dados referentes à análise térmica da amostra 4

Razões de aquecimento	Massa Inicial(mg)	TG	DTG (°C)	DTA (°C)	
		$\Delta m$ (mg)		Endo	Exo
5 °C min <sup>-1</sup>	10,67	-1,55	92,59 - 240,81	116,34	
		-2,24	295,34 - 422,97	378,09	374,55
		-5,30	456,34 - 574,31		562,21
10 °C min <sup>-1</sup>	7,95	-1,15	94,10 - 246,11	119,56	
		-1,91	316,44 - 464,66	379,24	
		-3,82	479,03 - 614,39		597,05
20 °C min <sup>-1</sup>	11,04	-1,54	100,91 - 255,94	124,36	
		-3,59	317,19 - 487,34	379,20	
		-4,62	490,37 - 671,87		644,64

A amostra 5 apresenta comportamento semelhante ao composto anterior, onde também é possível observar três etapas de perda de massa na curva TG como pode ser observado nas Figuras 29 à 31. Em ambas as razões de aquecimento a

primeira perda de massa é atribuída à desidratação do composto, onde 2,42 mol de H<sub>2</sub>O são eliminados para a razão de 5 °C, 2,38 mol para a razão de 10 °C e 1,94 mol para a razão de 20 °C min<sup>-1</sup>. Na curva DTA observa-se um pico endotérmico, sendo esta também uma etapa de perda de massa atribuída à ocorrência de várias reações, evidenciadas ao examinarmos a curva DTG. A segunda perda de massa acredita-se ser referente aos eventos de sublimação/fusão do composto anidro, sendo confirmada na curva DTA por um pico endotérmico agudo em ambas as razões de aquecimento (379 °C, 381 °C e 383 °C respectivamente). Ao observarmos a curva DTG nessa etapa, é possível verificar que para a razão de 5 °C (Figura 29) ocorrem várias reações sucessivas que se sobrepõem parcialmente, enquanto as razões de 10 °C e 20 °C apresentam uma reação mais lenta que antecede uma reação principal com velocidade de decomposição máxima em 432 °C (10 °C min<sup>-1</sup>) e 460 °C (20 °C min<sup>-1</sup>). Na terceira e última etapa de perda de massa tem-se a decomposição oxidativa do composto, sendo observado um pico exotérmico intenso na curva DTA, com máximo em 566 °C para razão de 5 °C, 594 °C para 10 °C e 649 °C para a razão de 20 °C min<sup>-1</sup>. Igualmente ao comportamento observado no composto 4, a decomposição final do material não ocorre por meio de uma única reação, sendo observado na curva DTG duas reações sucessivas, a primeira ocorre mais lentamente e antecede a reação principal em ambas às razões de aquecimento.

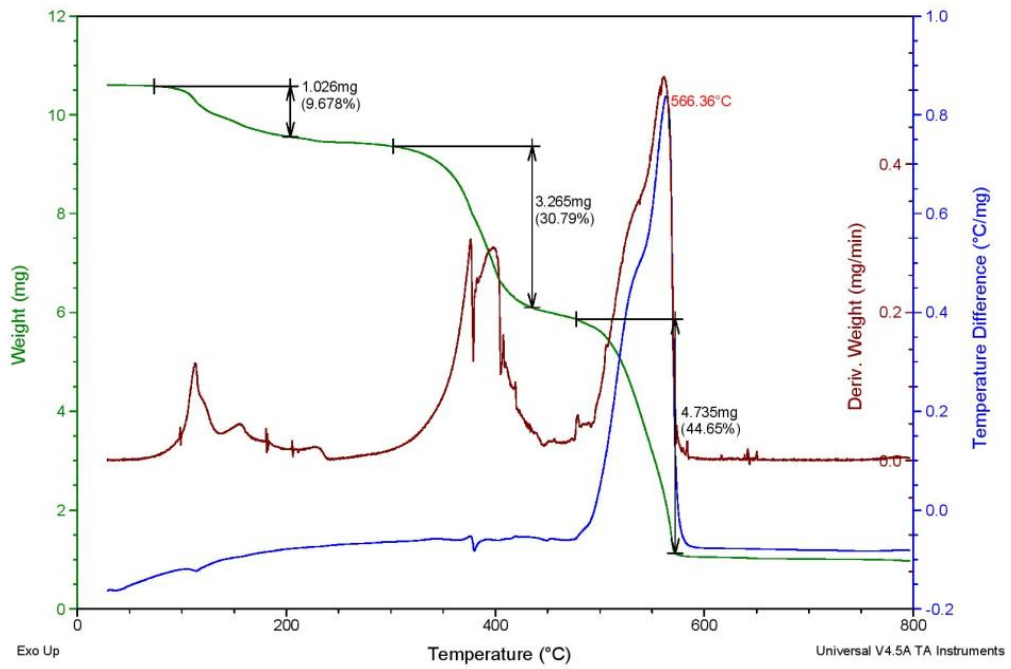


Figura 29 - Curvas TG, DTG e DTA da amostra 5 na razão de aquecimento de  $5\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$

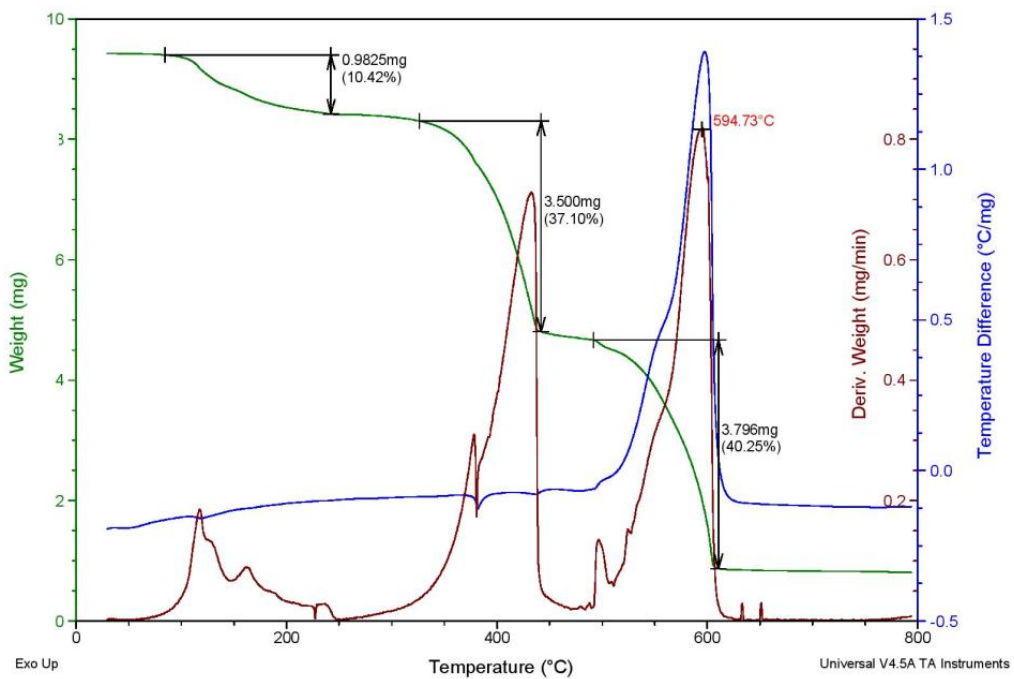


Figura 30 - Curvas TG, DTG e DTA da amostra 5 na razão de aquecimento de  $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$

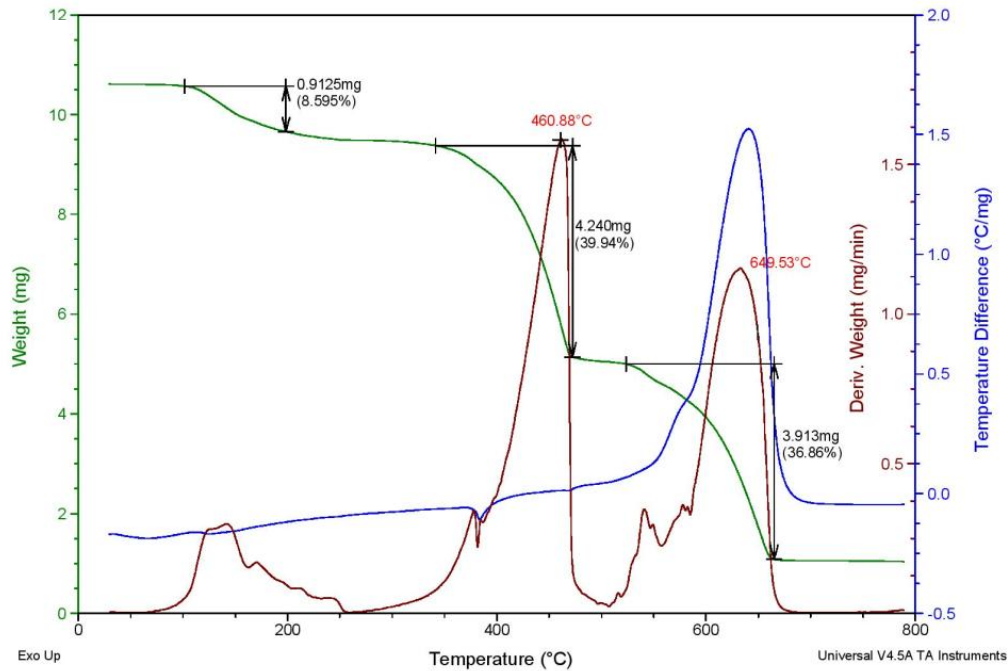


Figura 31 - Curvas TG, DTG e DTA da amostra 5 na razão de aquecimento de  $20\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$

Na sobreposição das curvas TG de ambas as razões de aquecimento mostradas na Figura 32, verifica-se que nas três condições ocorrem três etapas de perda de massa, sendo que para a razão de  $5\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$  na segunda etapa, correspondente à sublimação/fusão do material, a perda de massa é menor. Já para as razões de  $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$  e  $20\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$  as porcentagens de perda de massa em cada etapa são próximas. Quanto a quantidade de resíduo final observam-se valores próximos (9,4%, 8,7% e 9,8% para razão de  $5\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ ,  $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$  e  $20\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ ), sendo que a razão de  $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$  foi a que apresentou a menor quantidade de resíduo após a análise. Neste caso também verifica-se que as temperaturas de decomposição do material se tornam maiores conforme aumenta-se a razão de aquecimento.

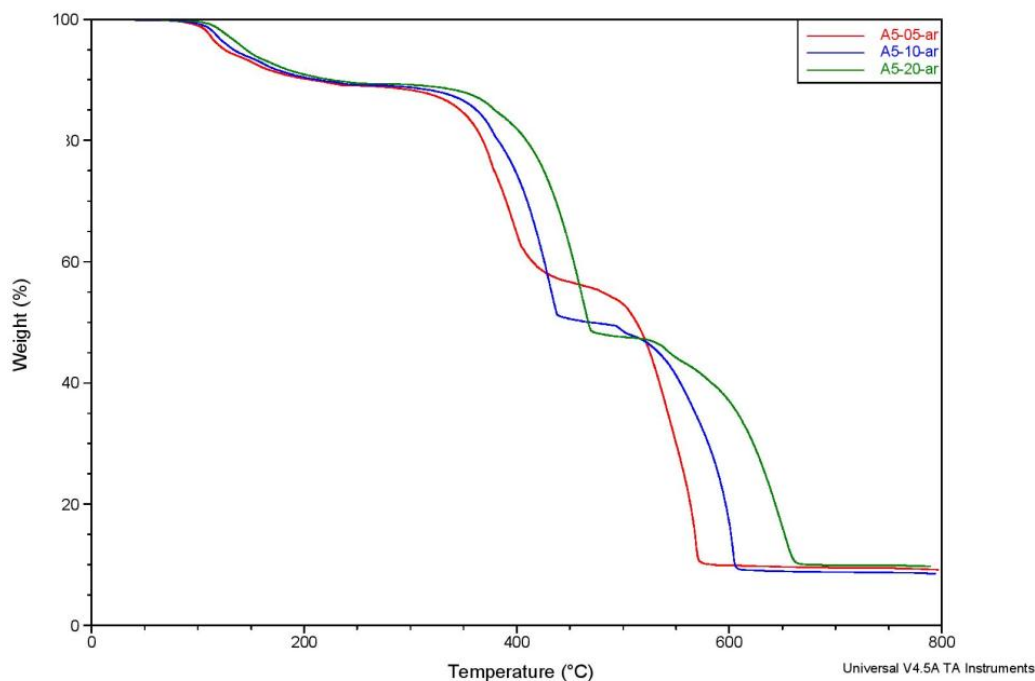


Figura 32 - Sobreposição das curvas TG da amostra 5 nas três razões de aquecimento

A Tabela 7 apresenta as variações de massa observada na curva TG, bem como os eventos correspondentes observados na curva DTA.

Tabela 7 - Dados referentes à análise térmica do amostra 5

Razões de aquecimento	Massa Inicial(mg)	TG $\Delta m$ (mg)	T (°C)	DTA (°C)	
				Endo	Exo
5 °C min <sup>-1</sup>	10,60	-1,02	87,30 - 238,54	113,67	
		-3,26	321,73 - 444,24	379,66	
		-4,73	476,76 - 579,61		566,30
10 °C min <sup>-1</sup>	9,43	-0,98	87,30 - 246,86	118,40	
		-3,50	324,22 - 447,26	381,36	
		-3,79	491,13 - 618,93		594,75
20 °C min <sup>-1</sup>	10,61	-0,91	88,81 - 254,43	124,31	
		-4,24	335,34 - 478,27	383,23	
		-3,91	519,86 - 676,40		649,12

Na análise térmica obtida da amostra 6 observa-se um comportamento semelhante aos descritos anteriormente, entretanto, o composto apresenta uma

acentuada perda de massa entre 93 °C e 221 °C, em ambas as razões de aquecimento. Tal comportamento deve-se a menor quantidade de água presente no complexo quando comparado as amostras anteriores, sendo eliminados 0,9 mol de H<sub>2</sub>O na razão de aquecimento de 5 °C e de 10 °C e 0,8 mol para 20 °C min<sup>-1</sup>. Na curva DTG observa-se um comportamento semelhante, com a presença de duas reações consecutivas nas razões de 5 °C e 10 °C (Figuras 33 e 34), que acabam se sobrepondo na razão de 20 °C min<sup>-1</sup> (Figura 35). Entretanto, só é possível observar a presença de uma acentuada inflexão correspondente a um evento endotérmico com a ampliação da curva DTA para a razão de 5 °C min<sup>-1</sup>. Na sequência, observam-se duas perdas de massa bem distintas na curva TG, a primeira atribuída aos eventos de sublimação/fusão parcial do material, ocorre com a redução de 46% da massa para a razão de 5 °C min<sup>-1</sup>, 48% para razão de 10 °C min<sup>-1</sup>, e 51% para a razão de 20 °C min<sup>-1</sup>. Nesta etapa observa-se a presença de um pico endotérmico na curva DTA para as razões de 10 °C e 20 °C, enquanto que para a razão de 5 °C verificam-se dois picos endotérmico, indicando a ocorrência de mais de uma reação, confirmado pela sobreposição dos picos na curva DTG. A segunda deve-se a decomposição oxidativa do composto com o máximo da velocidade em 573 °C (5 °C), 599 °C (10 °C) e 631 °C (20 °C), apresentando um intenso pico exotérmico na curva DTA em 575 °C para a razão de 5 °C min<sup>-1</sup>, em 604 °C para razão de 10 °C min<sup>-1</sup> e 637 °C para 20 °C min<sup>-1</sup>. Analisando-se as curvas DTG em ambas as razões de aquecimento verifica-se que as duas últimas perdas de massa também apresentam a ocorrência de mais de uma reação em cada etapa.

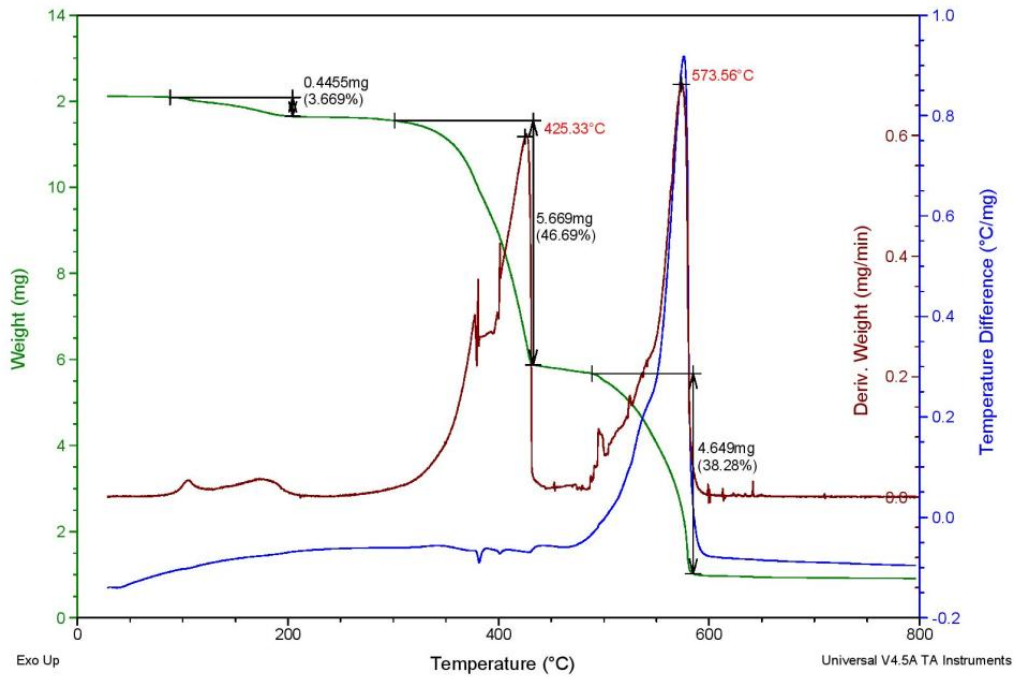


Figura 33 - Curvas TG, DTG e DTA da amostra 6 na razão de aquecimento de 5 °C min<sup>-1</sup>

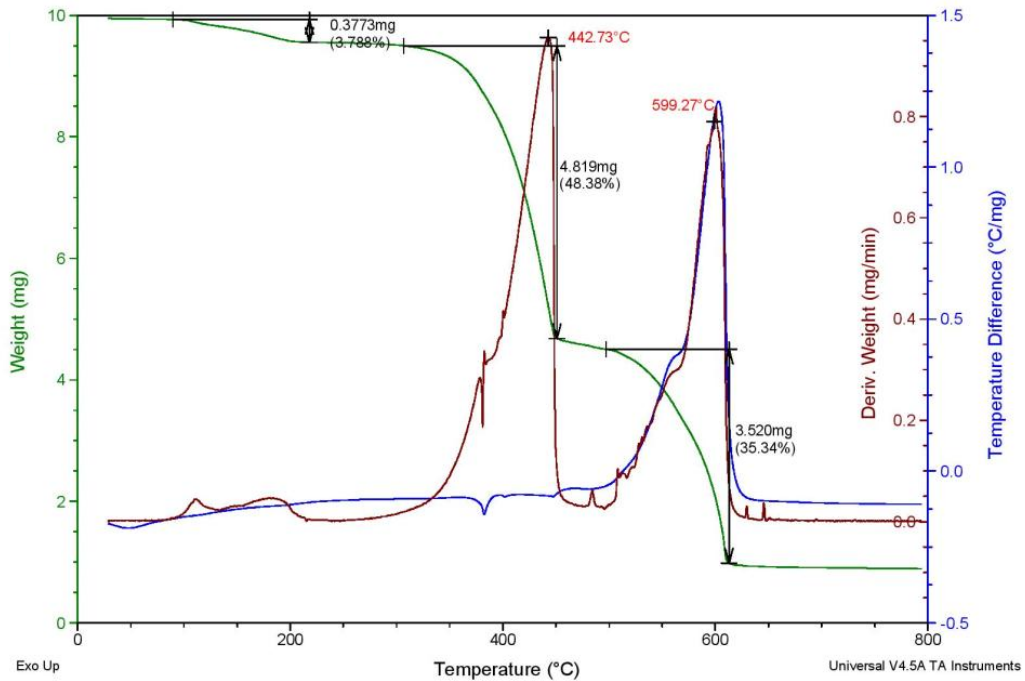


Figura 34 - Curvas TG, DTG e DTA da amostra 6 na razão de aquecimento de 10 °C min<sup>-1</sup>



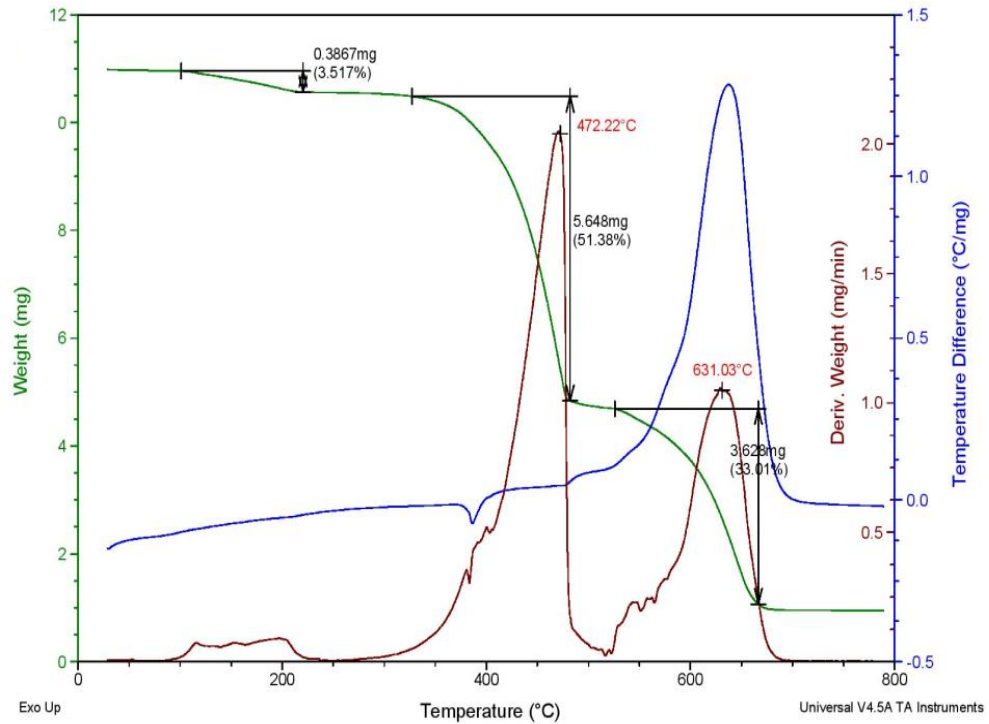


Figura 35 - Curvas TG, DTG e DTA da amostra 6 na razão de aquecimento de  $20\text{ °C min}^{-1}$

Com a sobreposição das curvas TG (Figura 36), observa-se que o material apresenta um comportamento semelhante para ambas as razões de aquecimento com três perdas de massa. As temperaturas de decomposição como nas demais amostras se apresentam maiores com o aumento da razão de aquecimento, contudo as porcentagens de resíduo final variaram de forma que a razão de  $10\text{ °C}$  apresentou a maior quantidade com 9,0%, enquanto para a razão de  $5\text{ °C}$  foi de 7,5% e de 8,6% para  $20\text{ °C min}^{-1}$ .

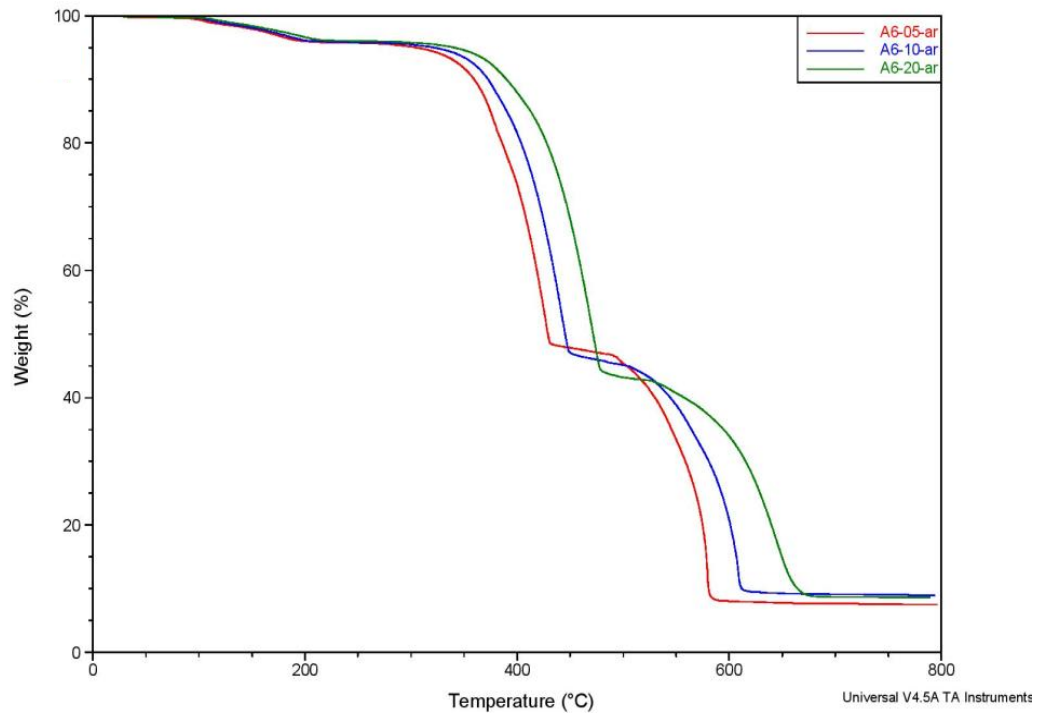


Figura 36 - Sobreposição das curvas TG da amostra 6 nas três razões de aquecimento

A Tabela 8 apresenta as variações de massa observada na curva TG, bem como os eventos correspondentes observados na curva DTA.

Tabela 8 - Dados referentes à análise térmica da amostra 6

Razões de aquecimento	Massa Inicial(mg)	TG $\Delta m$ (mg)	T (°C)	DTA (°C)	
				Endo	Exo
5 °C min <sup>-1</sup>	12,14	-0,44	93,35 - 199,22	106,82	
		-5,66	323,24 - 435,16	381,50/401,07	
		-4,64	486,59 - 594,73		575,82
10 °C min <sup>-1</sup>	9,96	-0,37	94,86 - 212,08	—	
		-4,81	327,02 - 456,34	382,44	
		-3,52	503,98 - 620,44		604,47
20 °C min <sup>-1</sup>	10,99	-0,41	99,40 - 221,91	—	
		-5,78	330,80 - 487,34	385,89	
		-3,78	523,64 - 686,99		637,84

A amostra 7 apresenta três perdas de massa na curva TG em ambas as razões de aquecimento. A primeira perda de massa ocorre devido à desidratação do

composto com a saída de 1,7 mol de H<sub>2</sub>O na razão de 5 °C min<sup>-1</sup>, 2,3 mol para a razão de 10 °C min<sup>-1</sup> e 2,0 mol para razão de 20 °C. Tal comportamento é confirmado na curva DTA pela presença de um pico endotérmico correspondendo a uma reação que ocorre em uma única etapa na curva DTG em ambas as razões de aquecimento. Ao analisar a curva TG verifica-se que a maior variação é observada na segunda etapa de perda de massa, chegando a representar 67% da massa utilizada na análise para razão de 5 °C (Figura 37), 71% para a de 10 °C (Figura 38) e 74% para a razão de 20 °C min<sup>-1</sup> (Figura 39), sendo esta atribuída aos eventos de sublimação/fusão do composto anidro, confirmada por um pico endotérmico agudo na curva DTA em 408 °C (5 °C min<sup>-1</sup>), 411 °C (10 °C min<sup>-1</sup>) e 414 °C (20 °C min<sup>-1</sup>). A terceira etapa de perda de massa observada na curva TG é conferida a decomposição oxidativa do composto. Examinando as curvas DTG e DTA, em ambas as razões, é possível verificar que nessa etapa ocorrem reações consecutivas, sendo observado na curva DTA dois picos exotérmicos muito próximos, indicando a ocorrência de reações consecutivas que se sobrepuseram parcialmente.

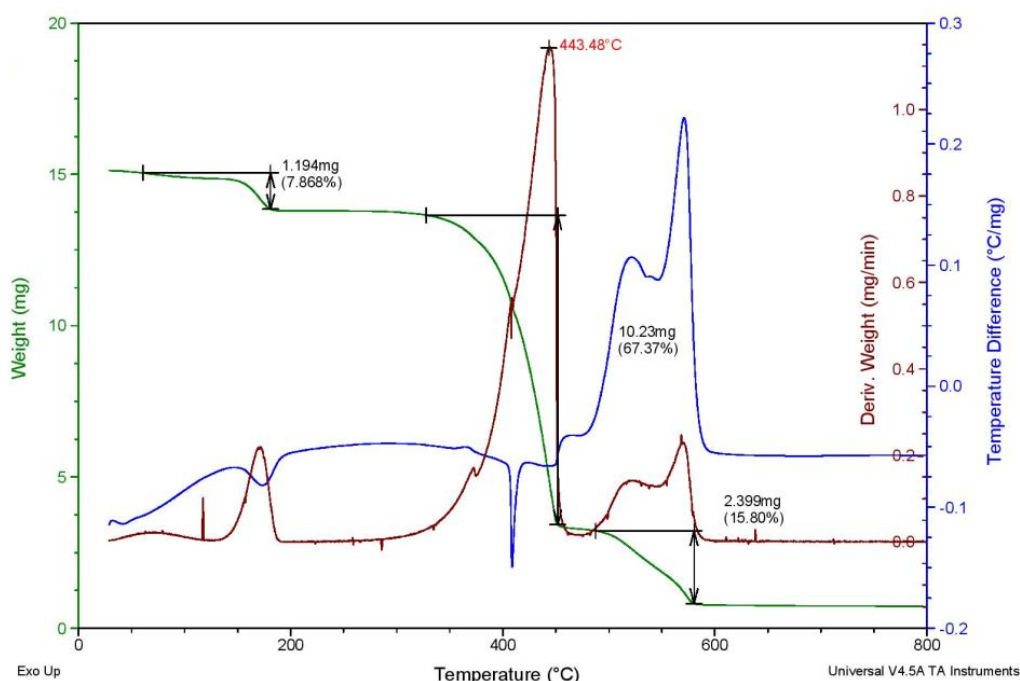


Figura 37 - Curvas TG, DTG e DTA da amostra 7 na razão de aquecimento de 5 °C min<sup>-1</sup>

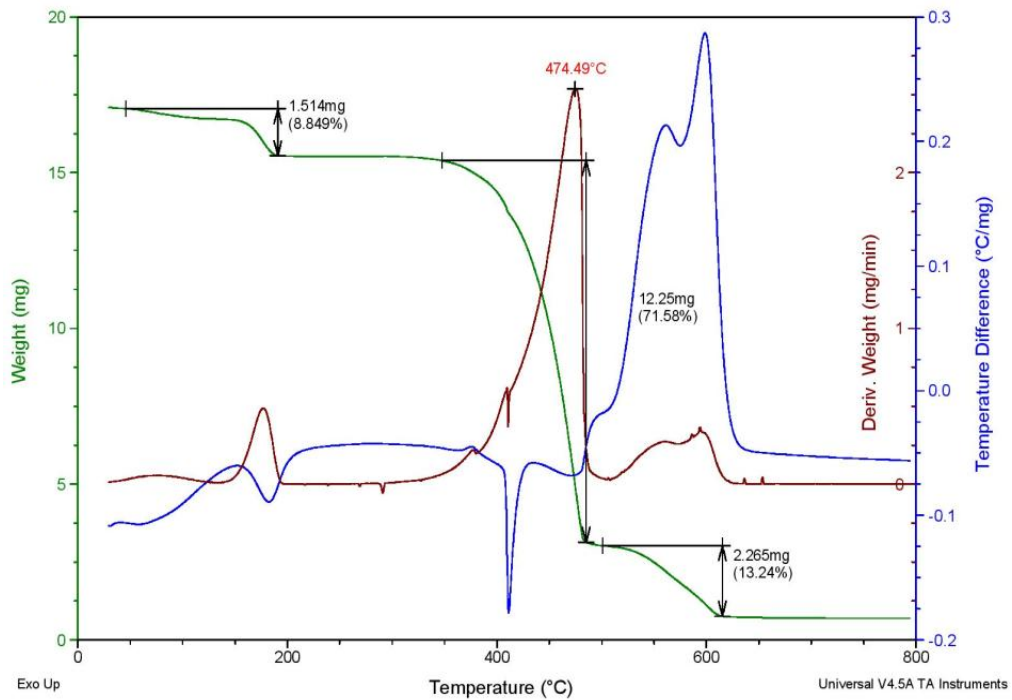


Figura 38 - Curvas TG, DTG e DTA da amostra 7 na razão de aquecimento de  $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$

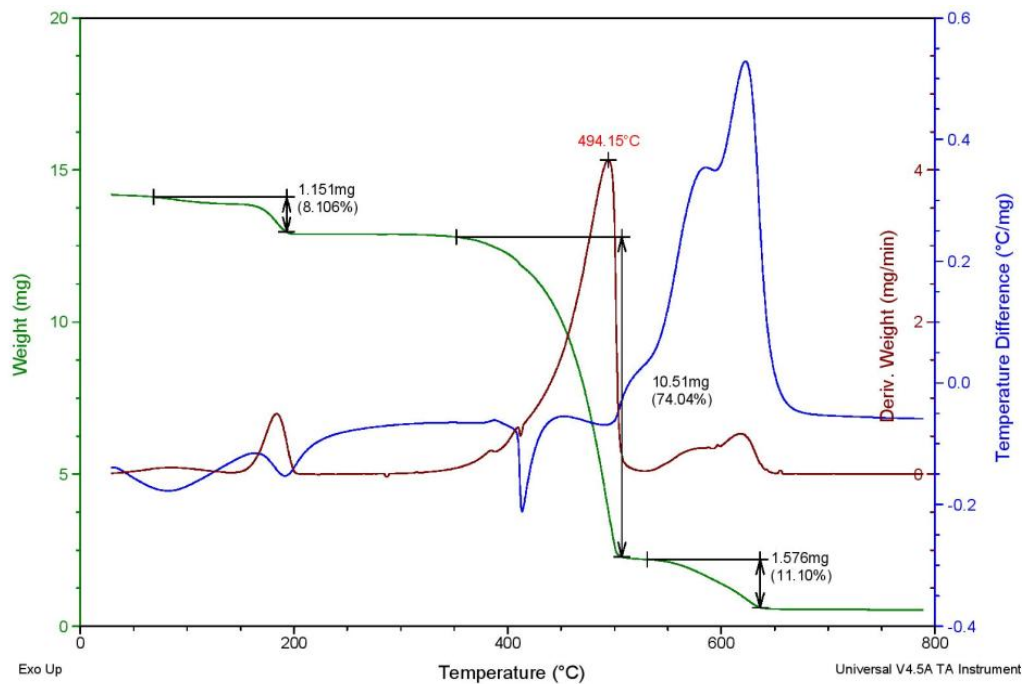


Figura 39 - Curvas TG, DTG e DTA da amostra 7 na razão de aquecimento de  $20\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$

A sobreposição das curvas TG da amostra 7 demonstra um comportamento semelhante nas três razões de aquecimento (Figura 40), ocorrendo o aumento na temperatura de decomposição do material com o aumento da razão de aquecimento. Em ambas as razões, assim como nas amostras discutidas anteriormente, ocorreu

três etapas de perda de massa com uma porcentagem de resíduo final muito próxima para as razões de 10 °C e 20 °C min<sup>-1</sup> (4,0% e 3,8% respectivamente).

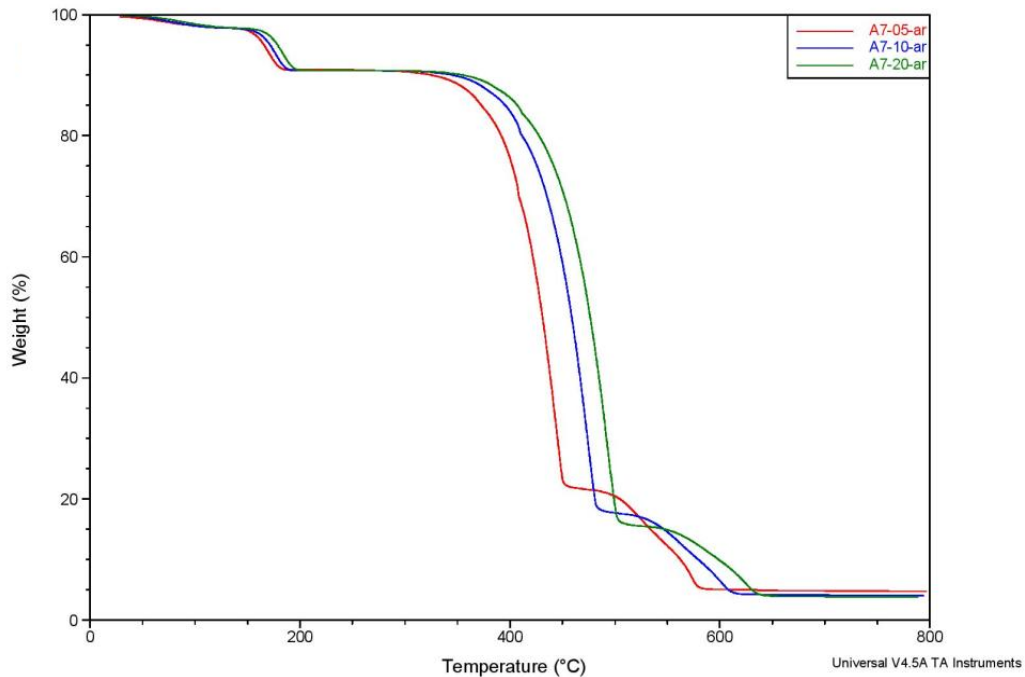


Figura 40 - Sobreposição das curvas TG da amostra 7 nas três razões de aquecimento

A Tabela 9 apresenta as variações de massa observada na curva TG, bem como os eventos correspondentes observados na curva DTA.

Tabela 9 - Dados referentes à análise térmica da amostra 7

Razões de aquecimento	Massa Inicial(mg)	TG $\Delta m$ (mg)	T(°C)	DTA (°C)	
				Endo	Exo
5 °C min <sup>-1</sup>	15,18	-1,19	134,18 - 189,39	173,51	
		-10,23	336,85 - 461,63	408,73	
		-2,39	482,05 - 589,44		572,04
10 °C min <sup>-1</sup>	17,10	-1,51	143,26,26 - 193,93	181,83	
		-12,25	367,10 - 489,61	411,03	
		-2,26	513,81 - 621,95		598,51
20 °C min <sup>-1</sup>	14,19	-0,94	153,09 - 199,98	191,66	
		-10,66	375,42 - 511,54	414,14	
		-1,65	535,74 - 640,86		622,71

De modo geral verifica-se que a decomposição térmica dos materiais a partir da amostra 4, com 50% de cada metal, apresentam comportamento semelhante a amostra 7, onde o complexo é formado com 100% do metal alumínio, demonstrando três etapas de perda de massa bem distintas na curva TG. As amostras 2 e 3, onde a porcentagem de cálcio é maior, apresentaram apenas duas perdas, sendo a segunda resultado de várias reações sobrepostas, o que se assemelha a amostra 1, referente ao 8-hidroxiquinolato de cálcio. Também observou-se que a medida em que a porcentagem do metal alumínio foi elevada na composição do material acarretou uma maior perda de massa durante a segunda etapa, onde se observam os processos de sublimação/fusão do composto na faixa de temperatura de 304 °C a 511 °C, apresentando na curva DTA um pico endotérmico a partir da amostra 3 (40% de Al) na razão de aquecimento de 20 °C min<sup>-1</sup>. Tais eventos (sublimação/fusão) também eram possíveis de se observar durante as análises dos complexos, pois com o aumento da porcentagem do metal alumínio na formulação das amostras, obtinha-se menos resíduo final indicando uma possível perda por sublimação, sendo possível observar também resíduo aderrido a parede do cadinho indicando a fusão do material.

Fica evidente que tais fenômenos são característicos ao complexo de alumínio, e como tal evento antecede uma reação exotérmica com grande liberação de energia, possivelmente decorrente da decomposição do complexo de cálcio, acredita-se que nos experimentos 2 e 3, onde a porcentagem deste é maior, a energia liberada é maior que a absorvida, mascarando assim a presença do pico endotérmico na curva DTA.

Quanto a estabilidade do material formado (resíduo) observam-se temperaturas distintas entre as razões de aquecimento, se apresentando maiores com o aumento da razão de aquecimento para ambos os materiais analisados. Na amostra 1, onde temos 100% de complexos de cálcio, a estabilidade ocorre em 640 °C, 670 °C e 690 °C para as razões de 5 °C, 10 °C e 20 °C min<sup>-1</sup>, temperaturas estas maiores que as observadas para amostra 7 com 100% do complexo de alumínio que foram de 589 °C, 621 °C e 640 °C para as respectivas razões de aquecimento. Tal comportamento também é observado para as temperaturas de início da decomposição do composto anidro, onde novamente o material da amostra 1 se

apresenta mais estável apresentando temperaturas de 331 °C (5 °C min<sup>-1</sup>), 392 °C (10 °C min<sup>-1</sup>) e 402 °C (20 °C min<sup>-1</sup>).

Estudos demonstram que a temperatura de obtenção dos óxidos (resíduo) dependem do material de partida. O trabalho de Kokkonen, Palmu, Lajunen (1987), apresenta um estudo sobre a decomposição térmica dos complexos de 8-hidroxiquinolina com cobalto, níquel, manganês e alumínio, onde os autores verificam que o complexo de alumínio é o que apresenta a menor estabilidade térmica (265 °C), e a maior temperatura de formação do óxido (600 °C) em relação aos demais metais. A decomposição térmica de complexos de cálcio com derivados halogenados de 8-hidroxiquinolina é abordada no trabalho de Guerreiro, Ribeiro e Crespi (2002), onde os autores observam que a presença dos halogênios (Br, Cl, I) ligados a molécula de 8-hidroxiquinolina promovem alterações na decomposição térmica entre os materiais analisados apresentando diferentes temperaturas de formação do CaO (700 °C - 900 °C). Já o CaO obtido a partir da decomposição do CaCO<sub>3</sub> é relatado no estudo de ZHU, WU, WANG (2011) onde os autores descrevem que o material apresenta uma única etapa de perda de massa na curva TG, com início em 594 °C, adquirindo estabilidade em 721 °C.

Em relação a quantidade de resíduo final após a análise, pode-se observar que o valor obtido na grande maioria dos experimentos é menor ao calculado pela estequiometria das reações, como mostra a Tabela 10 onde são apresentadas as porcentagens de resíduo final em relação a massa do complexo anidro calculada e obtidas experimentalmente.

Tabela 10 - Porcentagem de resíduo final em relação ao composto anidro

Razão de Aquecimento	Amostra	Resíduo(%)		Diferença (%)
		Calculado	Experimental	
5 °C min <sup>-1</sup>	01	16,95	13,04	3,91
	02	14,50	11,96	2,54
	03	13,09	11,58	1,51
	04	12,59	12,59	0,0
	05	12,16	10,55	1,61
	06	11,51	7,88	3,63
	07	11,02	5,26	5,76

10 °C min <sup>-1</sup>	01	16,95	14,32	2,63
	02	14,50	14,47	0,03
	03	13,09	11,68	1,41
	04	12,59	11,64	0,95
	05	12,16	9,72	2,44
	06	11,51	9,42	2,09
	07	11,02	4,47	6,55
20 °C min <sup>-1</sup>	01	16,95	15,56	1,39
	02	14,70	14,50	0,20
	03	13,09	12,70	0,39
	04	12,59	11,53	1,06
	05	12,16	11,08	1,08
	06	11,51	9,00	2,51
	07	11,02	4,23	6,79

Pode-se verificar que em ambas as razões de aquecimento o experimento 7 (100% Al(8-Q)<sub>3</sub>) é o que apresenta a maior diferença na porcentagem entre o resíduo experimental e o calculado. Acredita-se que tal comportamento deve-se ao processo de sublimação observado durante a decomposição térmica dos compostos. No estudo de Kokkonen, Palmu, Lajunen (1987), citado anteriormente, os dados apresentados pelos autores também demonstram que o complexo do metal alumínio foi o que apresentou maior diferença (4,9%) entre o valor de resíduo calculado e o experimental. Também é possível observar experimentalmente que até o experimento 4, onde a quantidade do complexo de cálcio é maior, à medida que se eleva a razão de aquecimento, a porcentagem de resíduo final também é maior, entretanto, tal comportamento se inverte a partir do experimento 4 com o aumento da porcentagem do complexo de alumínio na amostra, apresentando uma porcentagem de resíduo menor com o aumento da razão de aquecimento. No estudo feito por Ribeiro *et al.* (2001) em relação a cinética de desidratação e volatilização do 8-hidroxiquinolinato de alumínio, os autores relatam a ocorrência do processo de sublimação/vaporização do material, onde uma razão de aquecimento menor (2,5 °C) apresentou apenas o processo de sublimação, enquanto em razões maiores (5 °C e 10 °C) ocorrem três processos, a fusão do composto anidro, sublimação/vaporização, e a decomposição térmica. Os autores também verificam que a quantidade de resíduo depende da razão de aquecimento utilizada, sendo que, quanto maior a razão maior a porcentagem de resíduo final. No entanto, tal



comportamento não é observado neste estudo, pois nos experimentos onde a porcentagem de 8-hidroxiquinolinato de alumínio é maior na formulação do material (4-7), verifica-se que a quantidade de resíduo foi menor a medida que utilizou-se uma razão de aquecimento maior.

## 5.2 ANÁLISE DOS PRODUTOS DA DECOMPOSIÇÃO TÉRMICA

A caracterização da morfologia dos materiais obtidos após a decomposição térmica dos complexos foi realizada através das análises de micrografia eletrônica de varredura (MEV).

### 5.2.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As micrografias dos materiais obtidos a partir da amostra 1 (Figura 41), sob as razão de aquecimento de 5 °C, 10 °C e 20 °C min<sup>-1</sup>, obtidas com ampliações de 1800 e 2000 vezes, indicam uma morfologia diferenciada entre si. O material obtido com a menor razão de aquecimento (a) apresenta-se como partículas maiores na forma de pequenos bastões, enquanto que o material obtido nas demais razões de aquecimento (b e c) é composto de aglomerados de partículas menores e porosas.

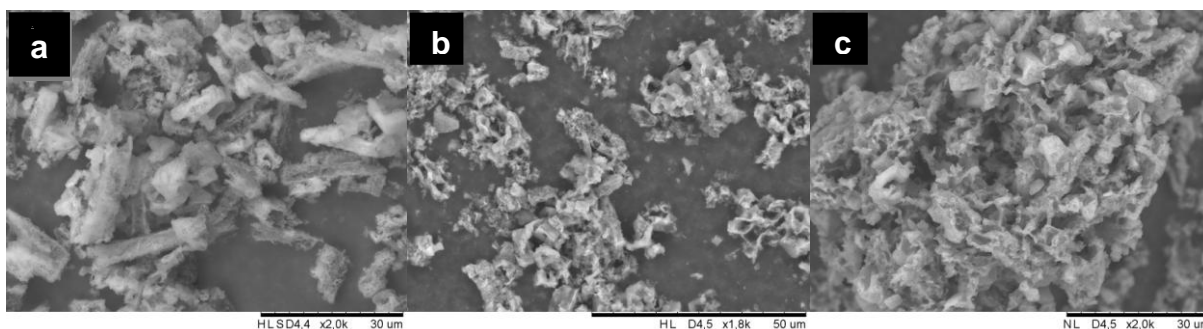


Figura 41 - Micrografias dos materiais obtidos a partir da amostra 1 nas razão de aquecimento de: a) 5 °C min<sup>-1</sup>, b) 10 °C min<sup>-1</sup> e c) 20 °C min<sup>-1</sup>

As micrografias das amostra 2 (Figura 42), com ampliação de 1500 e 2500 vezes, também demonstram morfologia diferente entre os materiais. Ambos não apresentam uma morfologia definida, tendo o aspecto de aglomerados, contudo,

observa-se que o material obtido na razão de  $5\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$  (a) possui aspecto esponjoso, enquanto os demais materiais (b e c) apresentam-se na forma de pequenas partículas porosas.

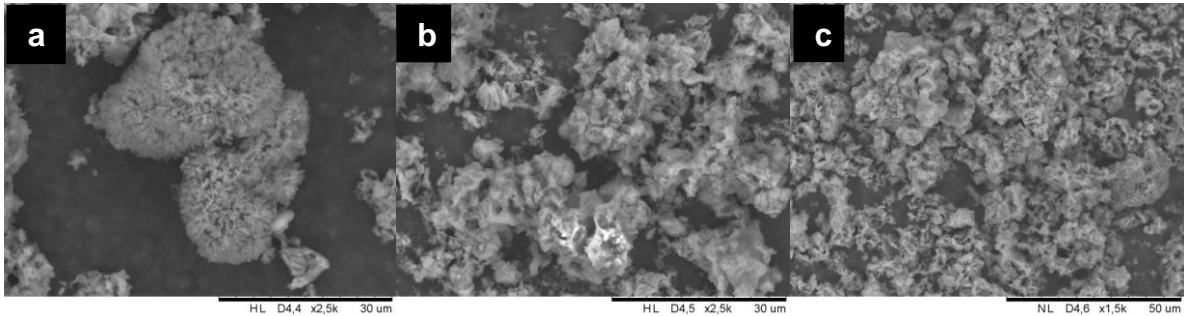


Figura 42 - Micrografias dos materiais obtidos a partir da amostra 2 nas razão de aquecimento de: a)  $5\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ , b)  $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$  e c)  $20\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$

Os materiais obtido a partir da amostra 3 apresentam aspecto semelhante como mostra a Figura 43, tendo estes uma morfologia de partículas lamelares agregadas com superfície irregular. O material de razão  $20\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$  (c), obtido com uma ampliação de 3000 vezes, demonstra um aspecto mais esponjoso com uma superfície microporosa.

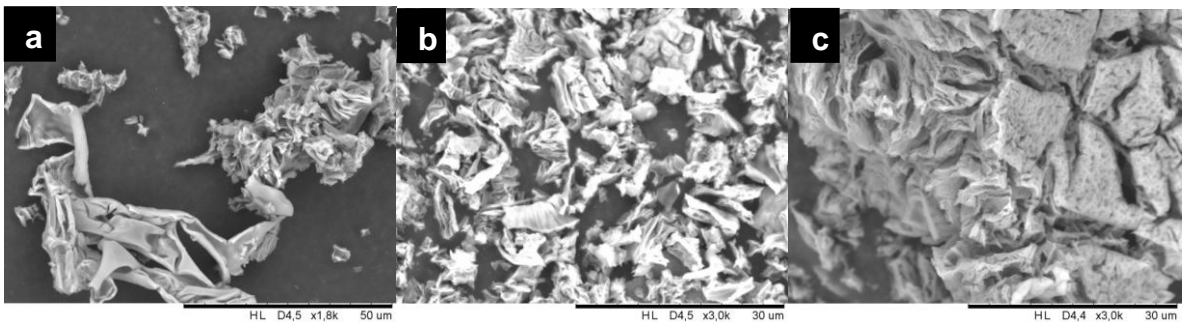


Figura 43 - Micrografias dos materiais obtidos a partir da amostra 3 nas razão de aquecimento de: a)  $5\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ , b)  $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$  e c)  $20\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$

As micrografias da amostra 4 (Figura 44) revelam que os compostos possuem um aspecto semelhante ao material da amostra 3 apresentando-se na forma de aglomerados de partículas com superfície irregular. As micrografias foram realizadas com uma ampliação de 1800 vezes para o material obtido a  $5\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ , 1000 vezes para o material obtido a  $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$  e 5000 vezes para a razão de  $20\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ .

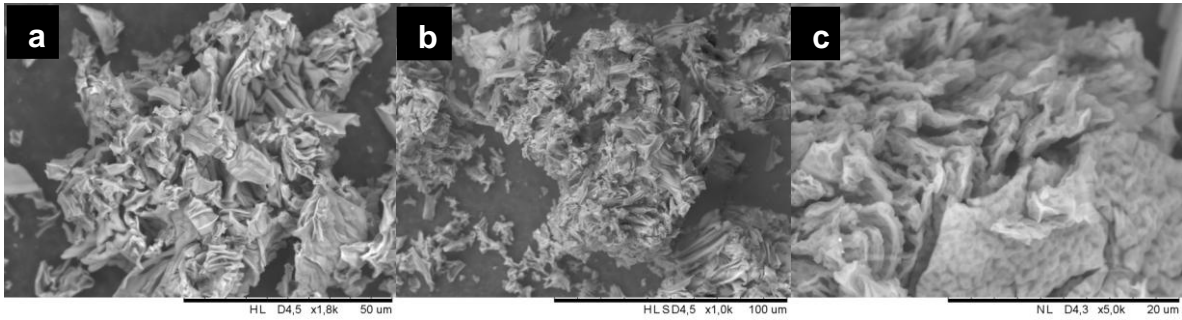


Figura 44 - Micrografias dos materiais obtidos a partir da amostra 4 nas razão de aquecimento de: a)  $5\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ , b)  $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$  e c)  $20\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$

Os materiais obtidos a partir da amostra 5 também revelam característica semelhante entre sí, como pode ser observado na Figura 45. Os materiais obtidos em ambas as razões de aquecimento apresentam um aspecto de aglomerados de lamelas irregulares. As micrografias apresentam uma ampliação de 2500 (a e b) e 3000 vezes (c).

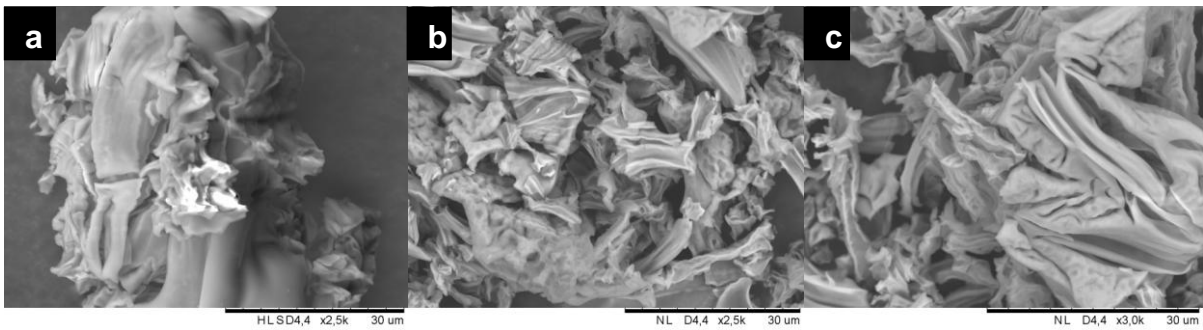


Figura 45 - Micrografias dos materiais obtidos a partir da amostra 5 nas razão de aquecimento de: a)  $5\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ , b)  $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$  e c)  $20\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$

As micrografias da amostra 6 demonstram que o material obtido na razão de aquecimento de  $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$  (Figura 46-b), com uma ampliação de 3000 vezes, apresenta-se na forma de pequenas partículas de tamanho irregular. Nas demais razões de aquecimento (a e c) as características se assemelham as demais amostras anteriores na forma de aglomerados com várias camadas de lamelas irregulares. As ampliações utilizadas nesse caso foi de 600 e 1800 vezes respectivamente. Devido aos processos de sublimação e fusão do material da amostra 7, não foi possível coletar resíduo suficiente para análise.

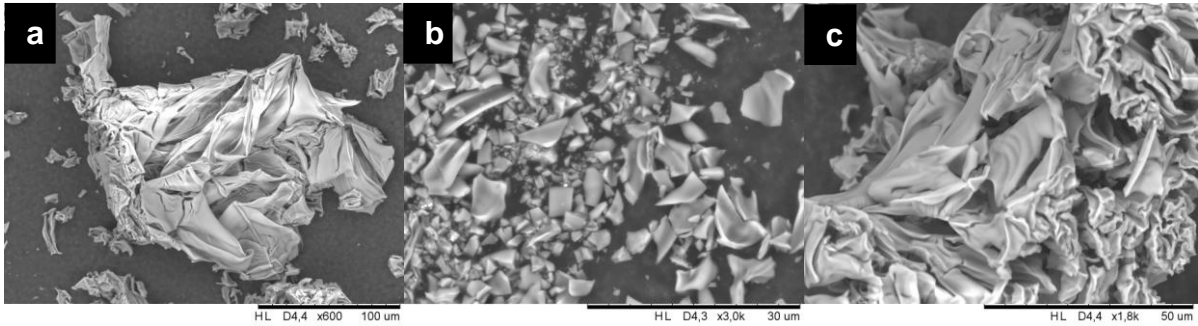


Figura 46 - Micrografias dos materiais obtidos a partir da amostra 6 nas razão de aquecimento de: a)  $5\text{ °C min}^{-1}$ , b)  $10\text{ °C min}^{-1}$  e c)  $20\text{ °C min}^{-1}$

Através das micrografias foi possível verificar que a variação na porcentagem dos metais conferiu diferentes características na morfologia dos materiais, enquanto que a variação nas razões de aquecimento não promoveram diferenças significativas em suas características.

Por meio das micrografias dos óxidos  $\text{CaO}$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$  comerciais, apresentadas na Figura 47, também fica evidente a mudança na morfologia dos materiais obtidos pela decomposição térmica dos complexos formados com 8-hidoxiquinolina apresentados anteriormente. Observa-se que neste caso o óxido de alumínio (a) é composto por aglomerados de partículas com superfície lisa de formas irregulares, enquanto o óxido de cálcio (b), apresenta partículas menores de aspecto esponjoso. Bai, *et al.* (2009), apresentam em seu trabalho a micrografia do óxido de cálcio ( $\text{CaO}$ ) obtido por meio da calcinação ( $1000\text{ °C}$ ) do  $\text{CaCO}_3$  sintetizado a partir do cloreto de cálcio ( $\text{CaCl}_2$ ) e carbonato de sódio ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ), onde o material se apresenta na forma nanopartículas que se unem formando microesferas irregulares com poros internos e externos formados devido a liberação do  $\text{CO}_2$ .

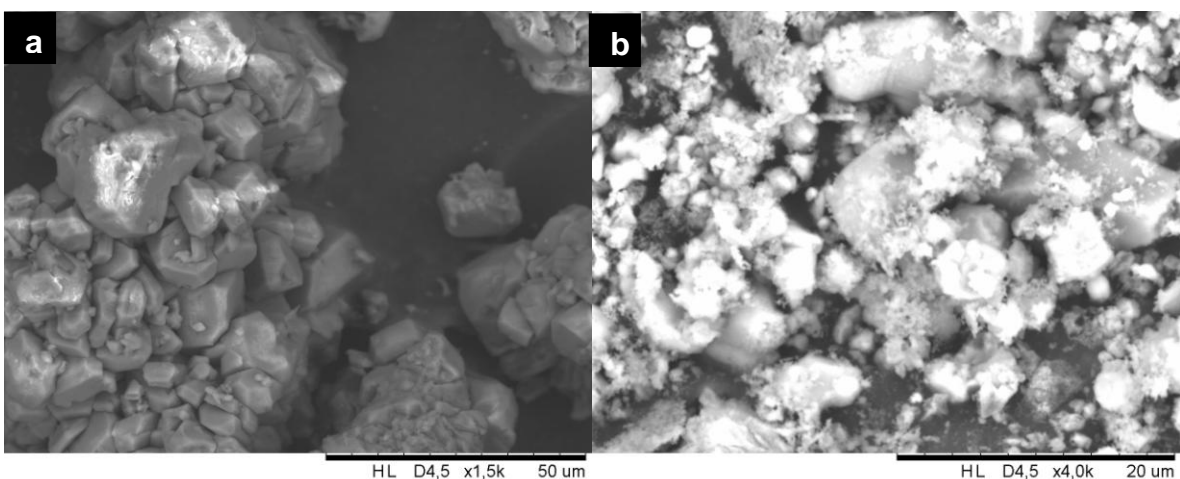


Figura 47 - Micrografias dos (a) óxidos de alumínio e (b) óxido de cálcio comerciais

No estudo feito por Zhu, Wu, Wang (2011) os autores abordam as características e o crescimento dos nano grãos de CaO obtidos em diferentes tempos (10-480 min) e temperaturas de calcinação (750-900 °C) a partir do CaCO<sub>3</sub>. Nesse estudo os autores verificam que o tamanho dos grãos de CaO cresceram mais rapidamente em tempos e temperatura de calcinação mais elevadas, no entanto, o material obtido em temperaturas mais elevadas apresentaram uma menor área superficial, enquanto que o aumento no tempo de calcinação diminuiu o tamanho dos poros devido ao processo de sinterização.

Igualmente no trabalho desenvolvido por Tahmasebpour *et al.* (2009), que avalia os efeitos de diferentes parâmetros sobre as características estruturais (tamanho e morfologia) de nano partículas de  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> durante sua síntese pelo método sol-gel com poliacrilamida, ao avaliar a variação na taxa de aquecimento do tratamento térmico (5 °C, 10 °C e 20 °C min<sup>-1</sup>), os autores verificam que em taxas de aquecimento mais baixas o material apresenta-se na forma de partículas menores.

### 5.3 ATIVIDADE CATALÍTICA

O material sintetizado neste trabalho foi avaliado quanto à sua atividade catalítica na reação de transesterificação do acetato de etila com metanol, sendo que ambas as amostras apresentaram-se cataliticamente ativas. A conversão do acetato de etila na reação foi verificada por meio da análise de cromatografia gasosa. O cálculo para a conversão, o cromatograma característico da análise e o laudo com os resultados encontram-se em anexo (1 a 3).

Os resultados demonstram que dentre as sete amostras analisadas, a que apresentou um maior rendimento na reação (0,98%) foi o material referente a amostra 1 com 100% do metal cálcio em sua formulação. A Figura 48 indica as porcentagens de conversão do acetato de etila apresentadas por cada material.

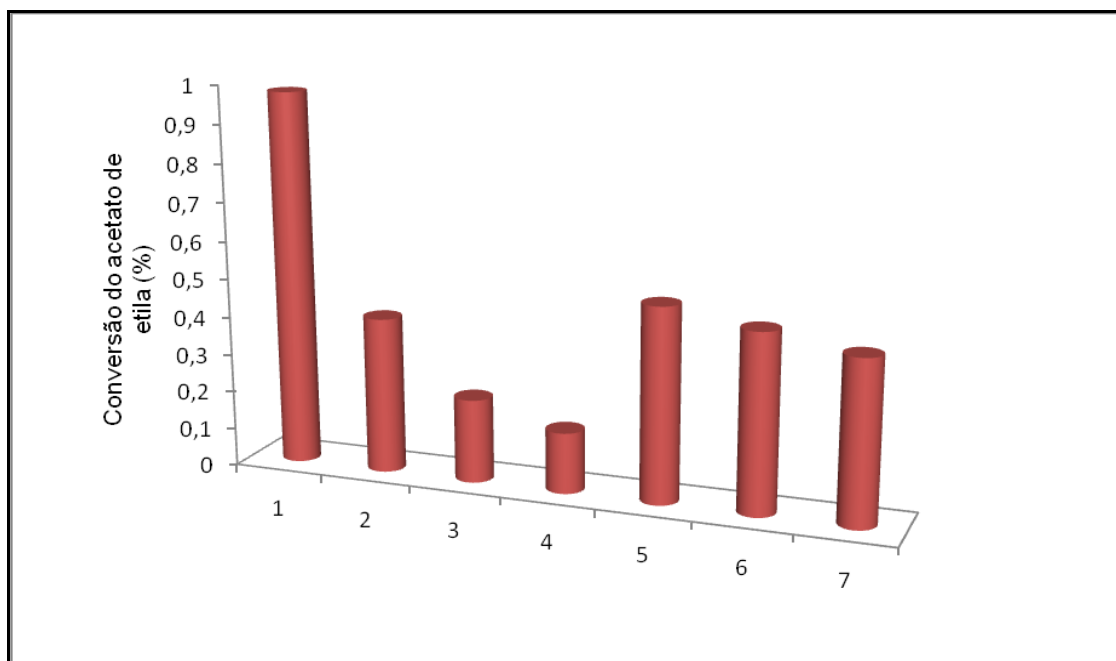


Figura 48 - Conversão do acetato de etila apresentada pelas amostras na reação de transesterificação

Observa-se que a partir da amostra 2 à amostra 4, onde tem-se uma mistura de ambos os metais, a redução da porcentagem do metal cálcio na formulação do material promoveu uma diminuição na conversão da reação. Já a amostra 5, onde utilizou-se 40% de nitrato de cálcio e 60% de nitrato de alumínio na formulação do complexo, foi a que apresentou a segunda maior conversão com 0,51%, sendo este resultado próximo aos valores observados para as amostras 6 e 7 com 0,47 e 0,43% respectivamente.

Contudo, vale ressaltar que as conversões apresentadas pelos materiais foram baixas, porém, acredita-se que tal resultado deve-se parcialmente as condições brandas utilizadas durante a reação (temperatura de 50 °C, tempo de reação de 1 hora, 1% de catalisador, razão molar acetato de etila:metanol 1:6), quando comparadas as condições reacionais utilizadas por outros autores, onde os rendimentos são superiores a 90% utilizando até 20% de catalisador (TEO; TAUFQ-YAP; NG, 2014), tempo de reação de 6 horas (PASUPULETY *et al.*, 2013), temperaturas superiores a 95 °C (MAHDAVI; MONAJEMI, 2014) e razão molar óleo:metanol de 1:15 (MENG, *et al.*, 2013).

Alguns estudos também relatam problemas de baixo rendimento na transesterificação em determinadas condições de reação. No trabalho de Umdu, Tencer e Seker (2009), os autores avaliam a atividade do catalisador  $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  na

reação de transesterificação do óleo de alga *Nannochloropsis oculata*, obtidos pelo método sol-gel e calcinado a 500 °C. Os autores relatam um rendimento de aproximadamente 5% com 50% de CaO suportado sobre a alumina, em 4 horas de reação, 2% de catalisador, razão molar óleo:metanol de 1:6 e temperatura de 50 °C. O uso das mesmas condições reacionais, porém, com 80% de CaO suportado, promoveu um rendimento de 23%, contudo, o rendimento só é superior a 90% quando os autores utilizam uma razão molar óleo:metanol de 1:30. Já os autores Zabeti, Daud e Aroua (2009), apresentam em seu estudo um rendimento de 5,23% na transesterificação utilizando o catalisador CaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> obtido a 600°C com uma concentração de 80% de acetato de cálcio, utilizando 3,5% de catalisador, uma razão molar óleo:metanol 1:12, a 65 °C por 5 horas. Neste trabalho os autores também observam que os maiores rendimentos são obtidos com uma concentração maior de acetato de cálcio (100,54%), e uma temperatura de calcinação mais elevada (718 °C), sendo que o uso de uma concentração superior a 100% promove um bloqueio dos sítios ativos reduzindo assim a basicidade do catalisador, e também o uso de temperaturas acima de 800 °C na calcinação promove uma mudança na fase da alumina que passa da fase gama ( $\gamma$ ) para a fase teta ( $\theta$ ) que é menos porosa.

Pode-se observar pelos estudos já aqui citados que dentre outros fatores como as condições reacionais e a concentração do CaO suportado sobre a alumina, a temperatura utilizada na calcinação também exerce grande influência sobre o desempenho do catalisador. O estudo de Benjapornkulaphong, Ngamcharussrivichai e Bunyakiat (2009), já citado anteriormente, relata a influência da temperatura de calcinação sobre o rendimento da reação devido as fases formadas. Os autores observam um rendimento de apenas 3,5% ao utilizar uma temperatura de calcinação de 650 °C e 3,6% com 850 °C, com uma razão molar óleo:metanol 1:65, 10% de catalisador, temperatura de 60 °C por 3 horas de reação. Nesse caso, os autores observam que o uso de temperaturas de calcinação mais elevadas favoreceram a formação do aluminato de cálcio (YU *et al.*, 2011), neste caso inativo na reação. Entretanto, um estudo mais aprofundado sobre a influência da temperatura de calcinação, utilizada neste estudo, sobre as fases do material formado se faz necessário, afim de relacionar tal fator ao baixo rendimento observado na reação.

## 6. CONSIDERAÇÕES FINAIS

O presente estudo demonstrou que as variações nas porcentagens dos metais cálcio e alumínio promoveram uma mudança na morfologia dos complexos sintetizados pelo método de coprecipitação, onde o aumento da porcentagem do metal alumínio conferiu ao material a forma de bastões.

Outra influência também observada quanto a presença do metal alumínio na composição dos complexos foi na decomposição térmica dos materiais, sendo que a presença do alumínio acarretou a volatilização parcial do material. Em relação a estabilidade térmica, para os materiais com uma porcentagem maior do metal cálcio, verificou-se temperaturas superiores tanto para o início da decomposição, quanto para a estabilidade do material formado.

Todos os materiais sintetizados também apresentaram atividade catalítica na reação de transesterificação do acetato de etila com metanol, onde o material com 100% de metal cálcio foi o que apresentou maior conversão do acetato de etila (0,98%) em relação as demais amostras. Entretanto, as condições reacionais utilizadas promoveram baixas conversões, o que sugere um estudo mais aprofundado em diferentes condições a fim de confirmar uma condição ideal tanto da formulação do material, quanto das condições reacionais, afim de se obter um maior rendimento na reação.



## REFERÊNCIAS

ANP, Agência Nacional de Petróleo. **Resolução ANP nº 14, de 11.5.2012 - DOU 18.5.2012** Disponível em <[http://nxt.anp.gov.br/nxt/gateway.dll/leg/resolucoes\\_anp/2012/maio/ranp%2014%20-%202012.xml](http://nxt.anp.gov.br/nxt/gateway.dll/leg/resolucoes_anp/2012/maio/ranp%2014%20-%202012.xml)> acesso em julho de 2013.

ALBA-RUBIO, A. C. *et al.* **A new and efficient procedure for removing calcium soaps in biodiesel obtained using CaO as a heterogeneous catalyst.** Fuel, n. 95, p. 464–470, 2012.

AZAREDO, L. C., AZAREDO, M. A. A. **Utilização da 8-hidroxiquinolina em técnicas de pré-concentração de íons metálicos em coluna.** Química Nova, p. 383-387, 1996.

BACCAN *et al.* **Química analítica quantitativa elementar.** 3ª edição, editora Blucher, São Paulo, 2001.

BAI, H. *et al.* **Synthesis of porous CaO microsphere and its application in catalyzing transesterification reaction for biodiesel.** Transactions nonferrous metals society of China, n. 19, p. 674-677, 2009.

BENJAPORNKULAPHONG, S., NGAMCHARUSSRIVICHAI, C., BUNYAKIAT, K. **Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-supported alkali and alkali earth metal oxides for transesterification of palm kernel oil and coconut oil.** Chemical Engineering Journal, n. 145, p. 468–474, 2009.

CALERO, J. *et al.* **Development of a new biodiesel that integrates glycerol, by using CaO as heterogeneous catalyst, in the partial methanolysis of sunflower oil.** Fuel, n. 122, p. 94–102, 2014

CALLISTER, W. D.J. **Fundamentos da ciência e engenharia de materiais: uma abordagem integrada.** Editora LTC, Rio de Janeiro, 2006.

CIENFUEGOS, F; VAITSMAN, D. **Análise instrumental.** Editora Interciência, Rio de Janeiro, 2000.

CHARLES R. G. **Differential thermal analysis of divalent metal 8-hydroxyquinoline chelates.** Analytica Chimica Acta, v. 27, p. 474-479, 1962.

CHARLES R. G. **Heat stabilities of the alkaline earth chelates derived from 8-hydroxyquinoline.** Journal of inorganic and nuclear chemistry, v. 20, p. 211-221, 1961.

CHOUHAN, A. P. S; SARMA, A. K. **Modern heterogeneous catalysts for biodiesel production: A comprehensive review.** Renewable and Sustainable Energy Reviews, n. 15, p. 4378-4399, 2011.

CORDEIRO, C. S. et al. **Catalisadores heterogêneos para a produção de monoésteres graxos (biodiesel).** Química Nova, v. 34, n. 3, p. 477-486, 2011.

COLLINS, C. H., BRAGA, G. L., BONATO, P. S. **Fundamentos de cromatografia.** Editora Unicamp, São Paulo, 2006.

ENDALEW, A. K., KIROS, Y., ZANZI, R. **Inorganic heterogeneous catalysts for biodiesel production from vegetable oils.** Biomass and bioenergy, n. 35, p. 3787-3809, 2011.

FEIST, B., MIKULA, B. Preconcentration of some metal ions with lanthanum-8-hydroxyquinoline co-precipitation system. **Food Chemistry**, v. 147, p. 225-229, 2014.

GAMA, P. E; GIL, R. A. S. S; LACHTER, E. R. **Produção de biodiesel através de transesterificação *in situ* de sementes de girassol via catálise homogênea e heterogênea.** Química Nova, n.9, v. 33, p. 1859-1862, 2010.

GHESTI, G. F. *et al.* **Produção de biodiesel via transesterificação etílica com zeólitas básicas.** Química Nova, v. 35, n. 1, p. 119-123, 2012

GOMBOTZ, K. *et al.* **MnO and TiO solid catalysts with low-grade feedstocks for biodiesel production.** Fuel, n. 92, p. 9–15, 2012.

GUARIEIRO, L. L. N. *et al.* **Metodologia analítica para quantificar o teor de biodiesel na mistura biodiesel:diesel utilizando espectroscopia na região do infravermelho.** Química Nova, v. 31, n. 2, p. 421- 426, 2008.

GUERREIRO, C. T. R., RIBEIRO, C. A., CRESPI, M. S. Study of the alkaline earth metals with 8-hydroxyquinolate derivatives calcium complexes. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, V. 70, p. 437- 445, 2002.

HOLLER, J. F., SKOOG, D. A., CROUCH, S. R. **Princípios de análise instrumental**. 6ª edição, editora Bookman, Porto Alegre, 2009.

IONASHIRO, M. **Giolito: fundamentos da termogravimetria e análise térmica diferencial e calorimetria exploratória diferencial**. Editora Giz, São Paulo, 2004.

ISLAM, A. *et al.* **Studies on design of heterogeneous catalysts for biodiesel production**. Process Safety and Environmental Protection, n. 9 1, p. 131–144, 2013.

JANASI, S.R. *et al.* **The effects of synthesis variables on the magnetic properties of coprecipitated barium ferrite powders**. Journal of Magnetism and Magnetic Materials. n 238, p. 168- 172, 2002.

KAISER, A., SPORN, Phase Transformations and Control of Habit in Lyothermal Synthesis of  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. **Journal of the European Ceramic Society**. v. 14, p. 77-83, 1994.

KIM, D.K. *et al.* **Synthesis and characterization of surfactant-coated superparamagnetic monodispersed iron oxide nanoparticles**. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, n. 225, p. 42 51, 2003.

KNOTHE, G. *et al.* **Manual de biodiesel**. Tradução. RAMOS. L.P. São Paulo, Editora Egard Blucher, 2006.

KOKKONEN, P., PALMU, L., LAJUNEN, L. H. J. **Thermal decomposition of 8-hydroxyquinoline complexes with aluminium, cobalt, manganese and nickel**. Thermochemica Acta, n. 114, p. 329-336, 1987.

LEE, J. D. **Química inorgânica não tão concisa**. Editora Edgard Blucher, 5ª edição, São Paulo, 1999.

LIU, X. *et al.* **Transesterification of soybean oil to biodiesel using CaO as a solid base catalyst**. Fuel, n. 87, p. 216-221, 2008.

MACEDO, C. C. S. *et al.* **New Heterogeneous Metal-Oxides Based Catalyst for Vegetable Oil Transesterification**. Journal of the Brazilian Chemical Society, v. 17, n. 7, p. 1291-1296, 2006.

MAHDAVI, V., MONAJEMI, A. **Optimization of operational conditions for biodiesel production from cottonseed oil on CaO–MgO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> solid base catalysts.** Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2014.

MARQUES, M. V. *et al.* **Determinação do teor de ésteres graxos em biodiesel metílico de soja por cromatografia gasosa utilizando oleato de etila como padrão interno.** Química Nova, v. 33, n. 4, p. 978-980, 2010

MENG, Y. L. *et al.* **Effect of calcination temperature on the activity of solid Ca/Al composite oxide-based alkaline catalyst for biodiesel production.** Bioresource Technology, n.128, p. 305–309, 2013.

MUKENGA, M. *et al.* Biodiesel Production from Soybean Oil over TiO<sub>2</sub> Supported nano-ZnO. World Academy of Science, **Engineering and Technology**, n. 64, 2012.

MUHAMMAD, F. F.; HAPIP, A. A.; SULAIMAN, K. **Study of optoelectronic energy bands and molecular energy levels of tris (8-hydroxyquinolate) gallium and aluminum organometallic materials from their spectroscopic and electrochemical analysis.** Journal of Organometallic Chemistry, V. 695, p. 2526-2531, 2010.

NAHASS, M.M., FARID, A. M., ATTA, A.A. Structural and optical properties of Tris(8-hydroxyquinoline) aluminum (III) (Alq<sub>3</sub>) thermal evaporated thin films. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 507, p. 112-119, 2010.

OELERICH, W.; KLASSEN, T.; BORMANN, R. **Metal oxides as catalysts for improved hydrogen sorption in nanocrystalline Mg-based materials.** Journal Alloys and Compounds, n. 315, p. 237-242, 2001.

PASUPULETY, N. *et al.* **Production of biodiesel from soybean oil on CaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> solid base catalysts.** Applied Catalysis A: General, n. 452, p.189– 202, 2013.

PATEL, K. D.; PATEL H. S. **Synthesis, spectroscopic characterization and thermal studies of some divalent transition metal complexes of 8-hydroxyquinoline.** Arabian Journal of Chemistry, 2013.

PAVIA, D. *et al.* **Introdução à espectroscopia.** Cengage learning, São Paulo, 2013.

REYERO, I., ARZAMENDI, G., GANDÍA, L. **Heterogenization of the biodiesel synthesis catalysis: CaO and novel calcium compounds as transesterification catalysts.** Chemical Engineering Research and Design, 2013.

RIBEIRO, C. A. et al. **Dehydration and volatilization non isothermic kinetic of the solid state aluminium 8-hydroxyquinolate.** Eclética química, v. 26, 2001.

SAKAI, T., KAWASHIMA, A. KOSHIKAWA, T. **Economic assessment of batch biodiesel production processes using homogeneous and heterogeneous alkali catalysts.** Bioresource Technology, n. 100, p. 3268–3276, 2009.

SANTOS, L. B., et al. **Determination of aluminum in botanical samples by adsorptive cathodic stripping voltammetry as Al-8-hydroxyquinoline complex.** Microchemical Journal, v. 112, p. 50-55, 2014.

SEMWAL, S. et al. **Biodiesel production using heterogeneous catalysts.** Bioresource Technology, n.102, p. 2151–2161, 2011.

SHENG HO, W. W. et al. **Evaluation of palm oil mill fly ash supported calcium oxides as a heterogeneous base catalyst in biodiesel synthesis from crude palm oil.** Energy Conversion and Management, 2014.

SILVERSTEIN, R. M., WEBSTER, F. X., KIEMLE, D. J. **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos.** Editora LTC, 7<sup>o</sup> edição, Rio de Janeiro, 2007.

SUAREZ, P. A. Z, MENEGHETTI, S.M. P, **70<sup>o</sup> aniversário do biodiesel em 2007: evolução histórica e situação atual no Brasil.** Química Nova, V.30, n. 8, p.2068-2071, 2007

TAHMASEBPOUR, M. et al. **Studies on the synthesis of  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanopowders by the polyacrylamide gel method.** Powder Technology, V. 191, p. 91-97, 2009.

TEO, S. H., TAUFQ -YAP, Y. H., NG, F. L. **Alumina supported/unsupported mixed oxides of Ca and Mg as heterogeneous catalysts for transesterification of Nannochloropsis sp. microalga's oil.** Energy Conversion and Management, 2014.

UMDU, E. S., TUNCER, M., SEKER, E. **Transesterification of Nannochloropsis oculata microalga's lipid to biodiesel on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> supported CaO and MgO catalysts.** Bioresource Technology, n. 100, p. 2828–2831, 2009.

VÉRAS, G. et al. **Classificação de biodiesel na região do visível.** Química Nova, v. 35, n. 2, p. 315-318, 2012.

VOGEL, A. I. **Análise química quantitativa**. Editora LTC, 6<sup>o</sup> edição, Rio de Janeiro, 2008.

WON LEE; D.; Y. M. PARK; YOUNG LEE, K. **Heterogeneous Base Catalysts for Transesterification in Biodiesel Synthesis**. *Journal Catal Surv Asia*. n. 13, p. 63-77, 2009.

YOOSUK, B. *et al.* **Improving transesterification acitivity of CaO with hydration technique**. *Bioresource Technology*, n. 101, p. 3784-3786, 2010.

YU, J. *et al.* **Influences of calcination temperature on the efficiency of CaO promotion over CaO modified Pt/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst**. *Applied Catalysis A: General*, n. 395, p. 114-119, 2011.

ZABETI, M., DAUD, W. M. A. W., AROUA, M. K. **Optimization of the activity of CaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst for biodiesel production using response surface methodology**. *Applied Catalysis A: General*, v. 366, p.154-159, 2009.

ZHANG Q. *et al.* **Determination of ultra-trace amounts of cobalt in seawater by graphite furnace atomic absorption spectrometry after pre-concentration with Ni/8-quinolinol/1-nitroso-2-naphthol complex**. *Analytica Chimica Acta*, v. 407, p. 147-153, 2000.

ZHANG Q. *et al.* **Preconcentration by coprecipitation of chromium in natural waters with Pd/8-quinolinol/tannic acid complex and its direct determination by solid-sampling atomic absorption spectrometry**. *Analytica Chimica Acta*, v. 401, p. 277-282, 1999.

ZHANG, X. *et al.* **Process study on the formation of nanocrystalline  $\alpha$ -alumina with novel morphology at 1000 °C**. *Journal of Materials Chemistry*, v. 19, p. 1915-1922, 2009.

ZHU, Y., WU, S. WANG, X. **Nano CaO grain characteristics and growth model under calcination**. *Chemical Engineering Journal*, n. 175, p. 512– 518, 2011.

ZOREL, H. E.J., **SrTiO<sub>3</sub> preparation through coprecipitation methods**. *Materials Letters*, n 42, p. 16-20, 2000.

ZOREL, H. E. J. *et al.* **Comportamento térmico do 8-quinolinol e seus nitro-derivados.** Química Nova, v. 24, n. 5, p. 599-603, 2001.

## ANEXO 1

### Cálculo de conversão do acetato de etila na reação de transesterificação

Considerando:  $\text{Acetato}_{\text{Etila}} \longrightarrow \text{Acetato}_{\text{Metila}}$

A conversão do reagente *Acetato E* ( $X_E$ ) pode ser dada pela equação abaixo:

$$X_E = \frac{-(N_E - N_{E0})}{N_{E0}}$$

Onde:

$N_E$  = número de mols de *acetato E* no final da reação.

$N_{E0}$  = número de mols do *acetato E* inicial.

Se considerarmos que todo o *acetato E* foi convertido apenas a *acetato M*, podemos dizer que  $N_{E0} = N_E + N_M$ . Dessa forma a equação anterior pode ser reescrita:

$$X_E = \frac{-(N_E - (N_E + N_M))}{N_E + N_M}$$

$$X_E = \frac{-[-(N_M)]}{N_E + N_M}$$

$$X_E = \frac{N_M}{N_E + N_M}$$

O rendimento em acetato M ( $R_M$ ) pode ser dado pela equação a seguir:

$$R_M = \frac{\Delta N_M}{N_{E0}}$$

Onde  $\Delta N_M$  = número de mols de acetato M formado subtraído pelo número de mols do acetato M que haviam inicialmente. Considerando que no início tínhamos apenas o acetato E podemos dizer que  $\Delta N_M = N_M - N_{M0} = N_M$

Assim:

$$R_M = \frac{N_M}{N_{E0}}$$

$$R_M = \frac{N_M}{N_E + N_M}$$



Para a obtenção do número de mols de acetato M por meio das medidas feitas no cromatógrafo, utilizou-se a área dos picos obtidos no cromatograma. Sabe-se que a massa do composto é proporcional a área do pico temos:

$$S_E = K_1 \times m_E$$

Onde:

$S_E$  = área do pico referente ao acetato E

$K_1$  = constante de proporcionalidade da área e da massa

$m_E$  = massa de acetato E

Sabendo-se que:

$$N_E = \frac{m_E}{MM_E}$$

Onde:  $MM_E$  - massa molar do acetato E

Temos:

$$N_E = \frac{(S_E / K_1)}{MM_E}$$

De modo análogo para o acetato M, temos:

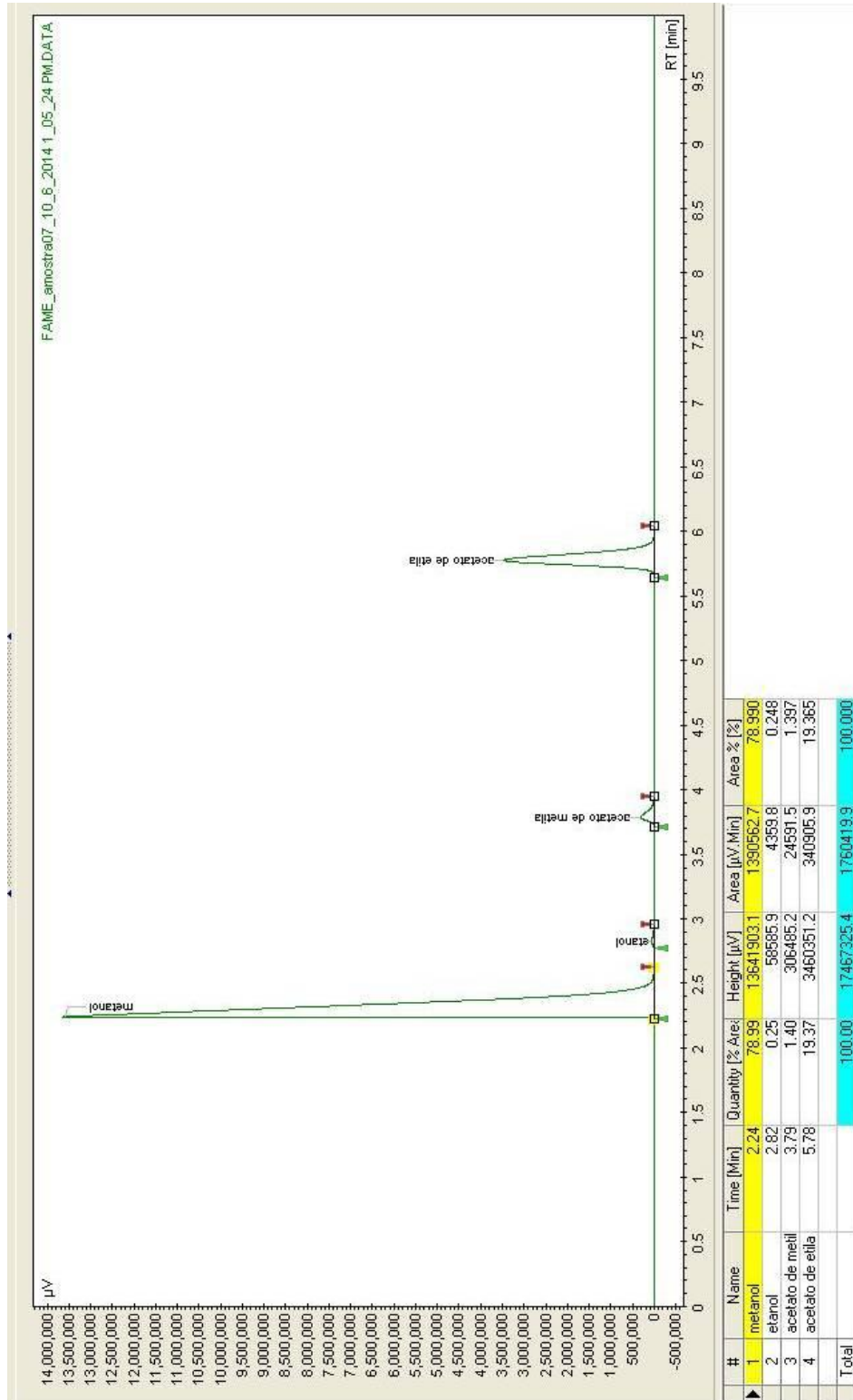
$$N_M = \frac{(S_M / K_2)}{MM_M}$$

Considerando  $K_1 = K_2$

$$X_E = \frac{(S_M / MM_M)}{[(S_E / MM_E) + (S_M / MM_M)]}$$

## ANEXO 2

Cromatograma típico obtido na análise de cromatografia gasosa das amostras



## ANEXO 3

### Relatório das análises realizadas pelo laboratório TECPAR - Centro de Energias

#### Centro de Energias

Página 2 de 2

#### RELATÓRIO DE ENSAIOS N.º 15002575

##### 5. RESULTADOS:

	Materiais	Metanol ( $\mu\text{V}$ )	Etanol ( $\mu\text{V}$ )	Acetato de Etila ( $\mu\text{V}$ )	Acetato de Metila ( $\mu\text{V}$ )
1.1	Amostra 1 – Ativada	1541698,6	9325,0	1005207,6	8365,2
1.2	Amostra 2 – Ativada	1597494,5	4342,0	1179723,9	4189,6
1.3	Amostra 3 – Ativada	1297938,7	4016,2	1902358,5	3566,8
1.4	Amostra 4 – Ativada	1423926,2	3061,9	1559850,3	2121,3
1.5	Amostra 5 – Ativada	1621573,6	5790,5	1032866,6	4444,0
1.6	Amostra 6 – Ativada	1732967,7	5838,6	1063020,3	4238,9
1.7	Amostra 7 – Ativada	1665632,1	7096,8	1207994,3	4484,2

##### 6. OBSERVAÇÃO:

6.1. Os resultados expressam a média de três determinações por ensaio.

Curitiba, 09 de Março de 2015.

**GIULIANO FERNANDES ZAGONEL**  
Técnico responsável  
Químico – CRQ 09100625  
ems\storages\CEN\relatórioselaudos2015\15002575.doc

**WELLINGTON W. D. VECHIATTO**  
Gerente do Centro de Energias  
Químico Industrial - CRQ.09201154