

**UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO**  
**INSTITUTO DE TECNOLOGIA**  
**DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA**  
**CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

**DISSERTAÇÃO DE MESTRADO**

**SÍNTESE DE MATERIAIS A PARTIR DOS HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES  
DE NÍQUEL E ZINCO VISANDO A OBTENÇÃO DE CATALISADORES  
HETEROGÊNEOS PARA A PRODUÇÃO DE BIODIESEL**

**JULIA RODRIGUES MACHADO**

**2024**



UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO  
INSTITUTO DE TECNOLOGIA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA  
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

SÍNTESE DE MATERIAIS A PARTIR DOS HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES  
DE NÍQUEL E ZINCO VISANDO A OBTENÇÃO DE CATALISADORES  
HETEROGÊNEOS PARA A PRODUÇÃO DE BIODIESEL

**JULIA RODRIGUES MACHADO**

*Sob orientação do Professor Dr.*  
**Lindoval Domiciano Fernandes**

*Sob coorientação do Professor Dr.*  
**Glauco Favilla Bauerfeldt**

Dissertação submetida como requisito parcial  
para obtenção do grau de Mestre em  
Engenharia Química no Curso de Pós-  
Graduação em Engenharia Química, Área de  
Concentração em Tecnologia Química.

Seropédica, RJ  
**Dezembro, 2024**

Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro  
Biblioteca Central / Seção de Processamento Técnico

Ficha catalográfica elaborada  
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

M149s Machado, Julia Rodrigues, 1998-  
Síntese de materiais a partir dos hidróxidos duplos  
lamelares de níquel e zinco visando a obtenção de  
catalisadores heterogêneos para a produção de  
biodiesel / Julia Rodrigues Machado. - Seropédica,  
2024.  
90 f.: il.

Orientador: Lindoval Domiciano Fernandes.  
Coorientador: Glauco Favilla Bauerfeldt.  
Dissertação(Mestrado). -- Universidade Federal  
Rural do Rio de Janeiro, Programa de Pós-Graduação em  
Engenharia Química , 2024.

1. Catálise Heterogênea. 2. Hidróxidos Duplos  
Lamelares. 3. Reação de Transesterificação. 4.  
Biodiesel. 5. Sustentabilidade. I. Fernandes,  
Lindoval Domiciano , 1965-, orient. II. Bauerfeldt,  
Glauco Favilla , 1974-, coorient. III Universidade  
Federal Rural do Rio de Janeiro. Programa de Pós  
Graduação em Engenharia Química . IV. Título.

**UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO**  
**INSTITUTO DE TECNOLOGIA**  
**DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA**  
**CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

**JULIA RODRIGUES MACHADO**

Dissertação submetida como requisito parcial para obtenção do grau de **Mestre em Engenharia Química** no Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química, Área de Concentração em Tecnologia Química.

DISSERTAÇÃO APROVADA EM: 19/12/2024.

Documento assinado digitalmente  
**gov.br** LINDOVAL DOMICIANO FERNANDES  
Data: 08/02/2025 12:25:43-0300  
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

---

Lindoval Domiciano Fernandes, D.Sc. – DEQ/IT/UFRRJ

**Orientador**

Documento assinado digitalmente  
**gov.br** RENATA DE NAZARE VILAS BOAS  
Data: 07/02/2025 16:42:38-0300  
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

---

Renata de Nazaré Vilas Bôas, D.Sc. – DEQ/IT/UFRRJ

Documento assinado digitalmente  
**gov.br** BRUNO LOBATO AUGUSTO  
Data: 07/02/2025 14:53:00-0300  
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

---

Bruno Lobato Augusto, D.Sc. – IME

## AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar, agradeço a todos os meus guias espirituais que me acompanham desde sempre e me mantêm de pé.

Aos meus pais, Kátia Cristina e Jorge, pois sem eles nada seria possível. O amor e o esforço deles me trouxeram até aqui e sei que me levarão até onde eu quiser chegar. Obrigada por todo o apoio incondicional e por sempre acreditarem em mim. Eu amo vocês.

À minha família (de sangue e escolhida), principalmente a quem me inspira a lecionar um dia, Isa Rodrigues Costa (*in memoriam*), e a quem foi tão importante para minha formação como pessoa, Iaiá (*in memoriam*).

À minha noiva, Isa, com quem escolhi partilhar a vida e que está presente em todos os momentos, sejam bons ou ruins. Obrigada por estar ao meu lado e não soltar a minha mão.

À Sheila, minha sogra amiga, e Luciana, “boadrastra”. Sei que vocês estão na torcida para o meu sucesso.

Aos amigos que torcem por mim e vibram a cada passo dado em minha trajetória.

À UFRRJ e aos colegas que fiz ao longo desta jornada, tanto aos que ingressaram no curso comigo, a galera da “turma B”, que, durante as disciplinas obrigatórias, tornou o ambiente mais agradável e divertido, quanto a todos do Instituto de Química que me acolheram.

Ao meu professor e orientador Lindoval, pela confiança no meu trabalho.

Aos meus coorientadores, Glauco e Emanoel, por todas as contribuições à minha pesquisa e incentivos para que eu não desistisse. Sem eles não teria sido possível.

Ao professor José Geraldo e seus alunos, principalmente à Érica, que lutou bravamente comigo contra todas as adversidades encontradas no laboratório.

A pós-doutoranda Renata, pela atenção às minhas dúvidas e por ter composto a banca dos meus seminários.

À Central Analítica Multiusuário do Instituto de Química (IQ) da Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro (UFRRJ) pela realização das análises de RMN  $^1\text{H}$  e FTIR. Agradeço a disponibilidade do professor Emanoel, mais uma vez, e dos técnicos Vinícius e Edivaldo.

Ao professor Jorge Fleming e ao técnico Marcos pelas análises de MP-AES na instituição onde fiz a graduação e da qual tenho muito carinho.

Ao Laboratório Multiusuário de Ultraestrutura (LMU) e ao técnico Filipe, pelas micrografias realizadas através do MEV.

Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química (PPGEQ) pela oportunidade de aprendizado e pela infraestrutura. Em especial à secretária Renata, por ter me auxiliado com carinho em tantos momentos.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.

This study was financed in part by the Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Finance Code 001.

*“Eu, um universo de átomos,  
um átomo no universo.”*  
*(Richard Phillips Feynman)*

## RESUMO

MACHADO, Julia Rodrigues. **Síntese de materiais a partir dos hidróxidos duplos lamelares de níquel e zinco visando a obtenção de catalisadores heterogêneos para a produção de biodiesel.** 2024. 89 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Instituto de Tecnologia. Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ, 2024.

O biodiesel, combustível renovável obtido a partir de óleo vegetal e gordura animal, destaca-se pelo potencial sustentável e como alternativa aos combustíveis fósseis. Sua produção utiliza recursos naturais, contribuindo para questões socioambientais e econômicas, como a redução do êxodo rural e a diversificação da matriz energética brasileira. O Brasil possui vantagens competitivas para sua produção, como clima favorável à produção de óleo vegetal e políticas de incentivo que promovem o uso de matérias-primas da agricultura familiar. Na reação de transesterificação, uma das principais tecnologias de produção de biodiesel, é necessária a presença de catalisadores para que ela se processe. A partir deste ponto de vista, os hidróxidos duplos lamelares (HDLs), também conhecidos como compostos do tipo hidrotalcita, são muito aplicados devido às propriedades químicas que podem apresentar dependendo da metodologia de síntese adotada. Neste trabalho, o foco do estudo, foi o desenvolvimento, caracterização e avaliação catalítica destes materiais para ampliar a viabilidade da substituição parcial e/ou total dos combustíveis fósseis. Adotou-se o método da co-precipitação à pH constante para produzir os HDLs por ser uma técnica amplamente utilizada na literatura. Os difratogramas de DRX confirmaram tanto as estruturas lamelares dos HDLs intercalados com  $\text{CO}_3^{2-}$  quanto a formação de óxidos do tipo periclásio ( $\text{NiO}$  e  $\text{ZnO}$ ) após a calcinação. Os espectros de FTIR-ATR permitiram identificar grupos funcionais, analisar a estrutura molecular e detectar eventuais impurezas nos materiais. As análises de composição química, realizadas por MP-AES e EDS, confirmaram a presença dos elementos esperados, possibilitando a comparação entre as razões molares teóricas e experimentais e a determinação das fórmulas químicas. A caracterização textural, com base na adsorção e dessorção de  $\text{N}_2$ , revelou que a calcinação aumentou a área específica da maioria dos materiais, e a mesoporosidade, evidenciada através do método BJH, foi consolidada a partir da classificação das isotermas sendo do tipo IV com histerese H3. O TPD revelou a força e a distribuição dos sítios básicos dos materiais por meio dos perfis de dessorção de  $\text{CO}_2$ , enquanto que as micrografias evidenciaram a morfologia, forma, dispersão e características da superfície das partículas vistas a partir de imagens em altas resoluções. Nos testes catalíticos, os catalisadores apresentaram desempenho inferior às hidrotalcitas, indicando que ajustes nas condições reacionais, como maior temperatura, tempos prolongados e excesso de álcool, são necessários para explorar seu potencial. Estudos futuros devem focar na otimização dessas condições para confirmar a viabilidade industrial dos catalisadores e impulsionar a produção sustentável de biodiesel, reduzindo a dependência de fontes energéticas não renováveis.

**Palavras-chave:** HDLs, transesterificação, biodiesel, combustíveis fósseis, sustentabilidade.

## ABSTRACT

MACHADO, Julia Rodrigues. **Synthesis of materials from nickel and zinc layered double hydroxides aiming at obtaining catalysts heterogeneous for biodiesel production.** 2024. 89 p. Dissertation (Master in Chemical Engineering). Technology Institute, Chemical Engineering Department, Federal Rural University of Rio de Janeiro, Seropédica, RJ, 2024.

Biodiesel, a renewable fuel obtained from vegetable oil and animal fat, stands out for its sustainable potential and as an alternative to fossil fuels. Its production uses natural resources, contributing to socio-environmental and economic issues such as reducing rural exodus and diversifying Brazil's energy matrix. Brazil has competitive advantages for its production, including favorable climate conditions to the production of vegetable oil and incentive policies that promote the use of raw materials from family farming. In the transesterification reaction, one of the main technologies for biodiesel production, the presence of catalysts is necessary for it to proceed. From this perspective, layered double hydroxides (LDHs), also known as hydrotalcite-like compounds, are particularly applied due to the chemical properties they can exhibit depending on the synthesis methodology. This study focused on the development, characterization, and catalytic evaluation of these materials to enhance the feasibility of partially or completely replacing fossil fuels. The constant pH co-precipitation method was employed to produce the LDHs, as it is a widely used technique in the literature. XRD diffractograms confirmed both the lamellar structures of LDHs intercalated with  $\text{CO}_3^{2-}$  and the formation of periclase-type oxides (NiO and ZnO) after calcination. FTIR-ATR spectra allowed the identification of functional groups, molecular structure analysis, and detection of possible impurities in the materials. Chemical composition analyses performed using MP-AES and EDS confirmed the presence of the expected elements, enabling comparisons between theoretical and experimental molar ratios and the determination of chemical formulas. Textural characterization, based on  $\text{N}_2$  adsorption and desorption, revealed that calcination increased the specific surface area of most materials, with mesoporosity confirmed through the BJH method and classified as type IV isotherms with H3 hysteresis. TPD analysis revealed the strength and distribution of basic sites through  $\text{CO}_2$  desorption profiles, while micrographs showed the morphology, shape, dispersion, and surface characteristics of the particles in high-resolution images. In catalytic tests, the developed catalysts performed below hydrotalcites, indicating that adjustments in reaction conditions, such as higher temperatures, extended reaction times, and excess alcohol, are necessary to explore their potential. Future studies should focus on optimizing these conditions to confirm the industrial feasibility of the catalysts and drive sustainable biodiesel production, reducing dependence on non-renewable energy sources.

**Keywords:** LDHs, transesterification, biodiesel, fossil fuels, sustainability.

## LISTA DE FIGURAS

|   |    |
|---|----|
| <b>Figura 1</b> – Reação de Transesterificação .....  | 22 |
| <b>Figura 2</b> – Conversão dos ésteres de ácidos graxos em monoésteres .....   | 23 |
| <b>Figura 3</b> – Representação das lamelas após a substituição parcial de alguns cátions $M^{2+}$ por $M^{3+}$ , a estrutura como um todo dos hidróxidos duplos lamelares e os componentes presentes ..... | 27 |
| <b>Figura 4</b> – Representação do empilhamento das lamelas a partir dos possíveis polítipos dos HDLs .....   | 28 |
| <b>Figura 5</b> – Reação de transesterificação catalisada por óxidos do tipo periclásio (a) e espinélio (b) .....   | 33 |
| <b>Figura 6</b> – Ilustração do mecanismo da reação de transesterificação com óxidos do tipo periclásio (a) e espinélio (b) .....   | 34 |
| <b>Figura 7</b> – Aparato usado para a síntese dos HDLs.....  | 40 |
| <b>Figura 8</b> – Fotografia registrada durante a síntese de um dos HDLs Ni-Al .....  | 41 |
| <b>Figura 9</b> – Rampa de aquecimento .....  | 41 |
| <b>Figura 10</b> – HDLs Ni-Al e Zn-Al na mufla antes da calcinação .....  | 42 |
| <b>Figura 11</b> – Aparato experimental usado para a realizar as reações de transesterificação .....  | 43 |
| <b>Figura 12</b> – Fotografia registrada durante alguns dos testes catalíticos .....  | 43 |
| <b>Figura 13</b> – Difratogramas de raios-X obtidos para os HDLs não calcinados de Ni (a) e Zn (b) .....  | 44 |
| <b>Figura 14</b> – Difratogramas de raios-X dos sólidos calcinados de Ni (a) e Zn (b).....  | 46 |
| <b>Figura 15</b> – Espectros de FTIR-ATR completos dos sólidos (a) N21, (b) N31, (c) Z21 e (d) Z31.....   | 47 |
| <b>Figura 16</b> – Espectros deconvoluídos na região de 3800-2400 $\text{cm}^{-1}$ dos sólidos (a) N21, (b) N31, (c) Z21 e (d) Z31.....   | 48 |
| <b>Figura 17</b> – Espectros completos de FT-IR/ATR dos sólidos calcinados (a) N21C, (b) N31C, (c) Z21C e (d) Z31C. ....  | 50 |
| <b>Figura 18</b> – Isotermas para os HDLs de Ni e seus respectivos produtos após tratamento térmico: (a) N21, (b) N21C, (c) N31 e (d) N31C. ....  | 53 |
| <b>Figura 19</b> – Isotermas para os HDLs de Zn e seus respectivos produtos após tratamento térmico: (a) Z21, (b) Z21C, (c) Z31 e (d) Z31C.....   | 54 |
| <b>Figura 20</b> – Distribuição do tamanho de poros dos materiais de níquel: (a) N21, (b) N21C, (c) N31 e (d) N31C. ....  | 55 |

|   |    |
|---|----|
| <b>Figura 21</b> – Distribuição do tamanho de poros dos materiais de zinco: (a) Z21, (b) Z21C, (c) Z31 e (d) Z31C.....  | 56 |
| <b>Figura 22</b> – Perfis de dessorção de CO <sub>2</sub> nos materiais de Ni e Zn calcinados: (a) N21C, (b) N31C, (c) Z21C e (d) Z31C. ....  | 57 |
| <b>Figura 23</b> – Micrografias do HDL de Ni 2:1 não calcinado .....  | 59 |
| <b>Figura 24</b> – Micrografias do HDL de Ni 2:1 calcinado.....   | 59 |
| <b>Figura 25</b> – Micrografias do HDL de Ni 3:1 não calcinado .....  | 60 |
| <b>Figura 26</b> – Micrografias do HDL de Ni 3:1 calcinado.....   | 60 |
| <b>Figura 27</b> – Micrografias do HDL de Zn 2:1 não calcinado .....  | 61 |
| <b>Figura 28</b> - Micrografias do HDL de Zn 2:1 calcinado .....  | 61 |
| <b>Figura 29</b> – Micrografias do HDL de Zn 3:1 não calcinado .....  | 62 |
| <b>Figura 30</b> – Micrografias do HDL de Zn 3:1 calcinado .....  | 62 |
| <b>Figura 31</b> – Espectro de RMN <sup>1</sup> H do biodiesel sintetizado com o 3% de massa de catalisador, razão álcool/óleo 30:1, 80 °C por 6 horas utilizando o material HT31. .... | 66 |

## LISTA DE TABELAS

|  |    |
|--|----|
| <b>Tabela 1</b> – Propriedades Físico-Químicas do Biodiesel .....  | 20 |
| <b>Tabela 2</b> – Vantagens e desvantagens do uso do etanol e metanol .....  | 22 |
| <b>Tabela 3</b> – Combinação entre cátions divalentes e trivalentes.....   | 29 |
| <b>Tabela 4</b> – Distâncias interplanares ( $d_{hkl}$ ) e $2\theta$ ( $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$ ) dos HDLs.....            | 45 |
| <b>Tabela 5</b> – Valores dos parâmetros $a$ e $c$ em Angstrom ( $\text{\AA}$ ).....   | 45 |
| <b>Tabela 6</b> – Distâncias interplanares ( $d_{hkl}$ ) e $2\theta$ ( $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$ ) dos HDLs calcinados..... | 46 |
| <b>Tabela 7</b> – Dados teóricos desejados a partir da síntese dos HDLs .....  | 51 |
| <b>Tabela 8</b> – Dados experimentais da determinação dos metais divalentes e trivalentes nos HDLs .....                       | 51 |
| <b>Tabela 9</b> – Característica textural dos materiais não calcinados e calcinados de níquel e zinco .....                    | 52 |
| <b>Tabela 10</b> – Valores estimados da área em unidade arbitrária e basicidade em mmol .....                                  | 58 |
| <b>Tabela 11</b> – Quantificação elementar do EDS e a razão entre $M^{2+}/M^{3+}$ .....  | 63 |
| <b>Tabela 12</b> – Resultados experimentais referentes aos testes catalíticos.....   | 64 |

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

|                                    |   |
|------------------------------------|---|
| <b>ANP</b>                         | Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis   |
| <b>BET</b>                         | Brunauer-Emmet-Teller   |
| <b>BJH</b>                         | Barett, Joyner e Halenda  |
| <b>CG</b>                          | Cromatografia Gasosa  |
| <b>DEQ</b>                         | Departamento de Engenharia Química  |
| <b>DRX</b>                         | Difratometria de Raios-X  |
| <b>EDS</b>                         | Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X   |
| <b>FTIR</b>                        | Espectroscopia de Absorção no Infravermelho (do inglês “ <i>Fourier Transform Infrared Spectroscopy</i> ”)              |
| <b>HDL</b>                         | Hidróxido Duplo Lamelar   |
| <b>HPLC</b>                        | Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (do inglês “ <i>High Performance Liquid Cromatography</i> ”)                   |
| <b>HT</b>                          | Hidrotalcita  |
| <b>IFRJ</b>                        | Instituto Federal do Rio de Janeiro   |
| <b>IUPAC</b>                       | União Internacional de Química Pura e Aplicada (do inglês “ <i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i> ”) |
| <b>LMU</b>                         | Laboratório Multiusuário de Ultraestrutura  |
| <b>MEV</b>                         | Microscopia Eletrônica de Varredura   |
| <b>MP-AES</b>                      | Espectrometria de Emissão Atômica com Plasma Induzido por Micro-ondas   |
| <b>PNPB</b>                        | Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel  |
| <b>PROPPG</b>                      | Pró-Reitoria de Pesquisa e Pós-Graduação  |
| <b>RMN <math>^1\text{H}</math></b> | Ressonância Magnética Nuclear de $^1\text{H}$   |
| <b>TPD-CO<sub>2</sub></b>          | Dessorção à Temperatura Programada de CO <sub>2</sub>   |

## SUMÁRIO

|  |           |
|--|-----------|
| <b>1. INTRODUÇÃO.....</b>  | <b>17</b> |
| <b>2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>  | <b>19</b> |
| <b>2.1. Biodiesel .....</b>  | <b>19</b> |
| <b>2.2. Reação de Transesterificação .....</b>   | <b>21</b> |
| 2.2.1. Mecanismo da Reação de Transesterificação.....  | 23        |
| 2.2.2. Catalisadores Utilizados.....   | 24        |
| <b>2.3. Espectrometria de Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (RMN <sup>1</sup>H) para Avaliar a Conversão do Biodiesel.....</b> | <b>24</b> |
| <b>2.4. Hidróxidos Duplos Lamelares.....</b>   | <b>26</b> |
| 2.4.1. Estrutura e Classificação .....   | 26        |
| 2.4.2. Natureza dos Cátions e dos Ânions .....   | 28        |
| 2.4.3. Propriedades.....   | 29        |
| 2.4.3.1. Estabilidade Térmica .....  | 29        |
| 2.4.3.2. Porosidade e Área Superficial.....  | 30        |
| 2.4.3.3. Capacidade de Troca Aniônica.....   | 30        |
| 2.4.3.4. Efeito Memória .....  | 31        |
| 2.4.4. Metodologias de Síntese .....   | 31        |
| 2.4.4.1. Sal-base ou Co-precipitação .....   | 31        |
| 2.4.4.2. Sal-óxido .....   | 32        |
| 2.4.4.3. Síntese Hidrotérmica.....   | 32        |
| 2.4.4.4. Troca Aniônica ou Substituição do Ânion Interlamelar.....   | 32        |
| 2.4.4.5. Reconstrução.....   | 33        |
| 2.4.5. Aplicações.....   | 33        |
| 2.4.6. Mecanismos da Reação de Transesterificação com os Óxidos Derivados de HDLs  | 33        |
| <b>3. OBJETIVOS.....</b>   | <b>35</b> |
| <b>3.1. Objetivo Geral .....</b>   | <b>35</b> |
| <b>3.2. Objetivos Específicos .....</b>  | <b>35</b> |
| <b>4. PARTE EXPERIMENTAL.....</b>  | <b>36</b> |

|  |           |
|--|-----------|
| <b>4.1. Materiais .....</b>  | <b>36</b> |
| 4.1.1. Equipamentos usados nas sínteses .....  | 36        |
| 4.1.2. Equipamentos usados na caracterização e análises .....                                    | 36        |
| 4.1.2.1. Difrataometria de Raios-X.....  | 36        |
| 4.1.2.2. Espectroscopia no Infravermelho .....   | 36        |
| 4.1.2.3. Espectrometria de Emissão Atômica com Plasma Induzido por Micro-ondas .                 | 37        |
| 4.1.2.4. Análise Textural .....  | 37        |
| 4.1.2.5. Dessorção à Temperatura Programada de CO <sub>2</sub> .....                             | 37        |
| 4.1.2.6. Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X   | 38        |
| 4.1.2.7. Análise dos Ésteres Metílicos por Ressonância Magnética Nuclear de <sup>1</sup> H ..... | 38        |
| 4.1.3. Reagentes .....   | 39        |
| <b>4.2. Métodos .....</b>  | <b>39</b> |
| 4.2.1. Síntese dos HDLs nos sistemas Ni-Al e Zn-Al contendo ânion carbonato .....                | 39        |
| 4.2.2. Síntese dos óxidos derivados dos HDLs Ni-Al e Zn-Al contendo ânion carbonato              | 41        |
| 4.2.3. Testes Catalíticos.....   | 42        |
| <b>5. RESULTADOS E DISCUSSÕES .....</b>  | <b>44</b> |
| <b>5.1. Caracterizações .....</b>  | <b>44</b> |
| 5.1.1. Difrataometria de Raios-X.....  | 44        |
| 5.1.2. Espectroscopia no Infravermelho .....   | 47        |
| 5.1.3. Espectrometria de Emissão Atômica com Plasma Induzido por Microondas .....                | 50        |
| 5.1.4. Análise Textural .....  | 52        |
| 5.1.5. Dessorção à Temperatura Programada de CO <sub>2</sub> .....                               | 57        |
| 5.1.6. Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X     | 58        |
| <b>5.2. Avaliação Catalítica .....</b>   | <b>63</b> |
| 5.2.1. Análise dos Ésteres Metílicos por Ressonância Magnética Nuclear de <sup>1</sup> H .....   | 63        |
| 5.2.2. Cálculo da Conversão dos Ésteres .....  | 64        |
| <b>6. CONCLUSÕES.....</b>  | <b>67</b> |
| <b>7. SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS.....</b>   | <b>69</b> |

|  |           |
|--|-----------|
| <b>8. REFERÊNCIAS.....</b>                         | <b>70</b> |
| <b>9. APÊNDICE 1: FIGURAS COMPLEMENTARES .....</b> | <b>79</b> |

## **1. INTRODUÇÃO**

O biodiesel se trata de um combustível proveniente de fonte renovável que possui alto potencial para ser amplamente utilizado como recurso energético e assim aumentar sua parcela de participação na matriz energética brasileira. Se caracteriza como um biocombustível em razão da sua produção utilizar biomassa como matéria-prima, ou seja, matéria orgânica de origem vegetal e/ou animal. Por este motivo, tem como característica promover o aproveitamento de recursos que naturalmente seriam descartados, logo possui um viés sustentável que pode contribuir positivamente para o país que realiza investimentos em sua produção (BASHIR, *et al.*, 2022).

Como principais vantagens, é possível citar o impacto sustentável positivo, estudo mercadológico favorável à produção, existência de políticas de incentivo e grande potencial para diminuição do êxodo rural uma vez a compra de insumos junto a produtores rurais é encorajada. Além das questões socioambientais, é sabido que há uma busca incessante pela substituição de combustíveis de origem fóssil devido às crises de disponibilidade do petróleo, consequentes variações de preços e frequentes oscilações da valorização do produto em questão. Estudos apontam que, devido às propriedades físico-químicas do biodiesel, ele pode ser uma solução energética renovável para mistura no diesel, ou para substituir totalmente os combustíveis fósseis em geral sem que se faça necessário alterar os motores existentes. Isto é, existe um mercado promissor para o Brasil se aproximar cada vez mais da substituição total dos combustíveis oriundos do petróleo por biocombustíveis. A condição climática é um aspecto facilitador em relação à produção, devido ao fato de o país possuir uma posição geográfica privilegiada. Sendo assim, as mais variadas origens de matéria-prima podem ser cultivadas (CARDOSO, *et al.*, 2020).

Sabe-se também que a produção de biodiesel está crescendo a cada ano, embora ainda não atinja a capacidade nominal, ou seja, existe uma discrepância entre os valores autorizados de produção para a produção efetiva. Com mais investimento nas tecnologias de obtenção deste produto, é possível alcançar altos níveis de produção (MILANEZ, *et al.*, 2022). É imprescindível o fomento de pesquisas nas áreas relacionadas e o desencorajamento à exploração, produção e comercialização de combustíveis fósseis. A manobra esperada para que o biodiesel seja atrativo economicamente à indústria envolve implementação de modelos de inovação tecnológica, incentivos fiscais e subsídios. Como, por exemplo, o Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel (PNPB), criado pelo governo federal em 2004, onde o consumo

de matérias-primas provenientes da agricultura familiar é estimulado mediante troca de incentivos econômicos (tributários, de comercialização e fomento) (RIBEIRO, 2019).

O produto obtido é altamente energético e pode ser produzido através da reação de transesterificação que transforma triacylglycerols em ésteres alquilaicos (biodiesel) e glicerina ao utilizar um álcool de cadeia curta na presença de catalisador. Este é responsável por acelerar a reação sem ser consumido, promover a mesma e pode ser classificado como enzimático, homogêneo ou heterogêneo (ABUSWEIREH, *et al.*, 2022). No presente trabalho optou-se por estudar o desenvolvimento de materiais para serem utilizados como catalisadores heterogêneos que possuam as seguintes características: i) alta área superficial; ii) estabilidade térmica; iii) maior seletividade frente à reação; iv) facilidade de separação dos produtos; v) melhor qualidade ao biodiesel produzido.

Os hidróxidos duplos lamelares (HDLs) foram escolhidos como precursores dos materiais catalíticos por estas estruturas apresentarem propriedades diversificadas. São largamente conhecidos como minerais da família das argilas aniônicas, podem ser encontrados naturalmente ou serem sintetizados em laboratório. Existem variadas aplicações com estes compostos em diversas áreas para além da catálise, como na medicina, farmacologia, meio ambiente, agricultura e entre outros. A versatilidade que estes materiais apresentam é alcançada de acordo com o emprego da metodologia de síntese, composição e entre outros fatores importantes (EVANS, SLADE, 2006). Neste sentido, os compostos derivados de HDLs são promissores quanto à utilização na produção de biodiesel. Espera-se que a partir deles sejam obtidos catalisadores eficientes para a conversão de triacylglycerídeos em ésteres de pequena cadeia em condições de reação otimizadas. Sendo assim, os objetivos da dissertação foram o desenvolvimento, caracterização e avaliação destes materiais.

## **2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

### **2.1. Biodiesel**

Trata-se de um fluido límpido, viscoso, transparente e que possui variação em sua coloração do amarelo ao alaranjado. Apesar de não ser tóxico, não deve ser ingerido, isto é, deve-se evitar o contato direto a fim de prevenir a saúde para não haver exposição humana a substâncias químicas. As características de sua composição conferem ao biodiesel uma combustão relativamente menos onerosa, pois ao queimar não emite SO<sub>2</sub> e SO<sub>3</sub> na atmosfera, uma vez que é completamente isento de enxofre (BABADI, *et al.*, 2022). A estabilidade deste composto também é um assunto de extrema importância, pois os óleos orgânicos promovem antioxidantes naturais (CHILAKAMARRY, *et al.*, 2021). Além disso, o biodiesel também se degrada na água e no solo, e essa degradação ocorre de forma mais rápida quando comparada ao processo do óleo diesel de origem fóssil. É fundamentalmente necessário que o produto final atenda às especificações da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) em relação às exigências de qualidade para ser comercializado (VARGAS, *et al.*, 2017).

Entre os parâmetros fiscalizados pela ANP, sabe-se que a densidade altera significativamente a eficiência dos motores quando os valores estão abaixo da faixa de regulagem e, caso estiverem acima do limite determinado, podem acarretar emissão de poluentes (ex: CO, hidrocarbonetos e material particulado). Já a viscosidade cinemática é diretamente proporcional à quantidade de átomos dos compostos orgânicos e deve ser determinada a 40 °C (KNOTHE, 2005). Tem-se também o ponto de fulgor, parâmetro relacionado à combustibilidade do produto, ou seja, é utilizado para determinar a inflamabilidade do mesmo e verificar quais são as necessidades de transporte, manuseio e armazenamento a depender de sua temperatura limite. É sabido que a temperatura mínima definida para o biodiesel produzido no Brasil é de 1000 °C. Altas temperaturas também são responsáveis por afetar a estabilidade do biodiesel juntamente à exposição ao ar (LÔBO, *et al.*, 2009).

Resumidamente deve ser feito o controle da quantidade de água e sedimentos, do teor de cinzas, da presença de ácidos e enxofre, de resíduos de carbono e entre outros parâmetros que podem ser consultados na Tabela 1. Destaca-se que o número de cetanos determina a qualidade da combustão do combustível e o teor de glicerina é indicativo para o resultado satisfatório ou não da etapa de purificação (ABUSWEIREH, *et al.*, 2022).

**Tabela 1** – Propriedades Físico-Químicas do Biodiesel

| Característica                               | Unidade                         | Limite                |
|--|---------------------------------|-----------------------|
| Aspecto                                      | –                               | Límpido sem impurezas |
| Densidade a 20°C                             | kg m <sup>-3</sup>              | 850 a 900             |
| Viscosidade Cinemática a 40°C                | mm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> | 3,0 a 6,0             |
| Teor de Água, máx                            | mg kg <sup>-1</sup>             | 200,0                 |
| Contaminação Total, máx                      | mg kg <sup>-1</sup>             | 24                    |
| Ponto de Fulgor, min                         | °C                              | 100,0                 |
| Teor de Éster, min                           | % massa                         | 96,5                  |
| Cinzas Sulfatadas, máx                       | % massa                         | 0,020                 |
| Enxofre Total, máx                           | mg kg <sup>-1</sup>             | 10                    |
| Sódio + Potássio, máx                        | mg kg <sup>-1</sup>             | 5                     |
| Cálcio + Magnésio, máx                       | mg kg <sup>-1</sup>             | 5                     |
| Fósforo, máx                                 | mg kg <sup>-1</sup>             | 10                    |
| Corrosividade ao Cobre, 3h a 50°C, máx       | –                               | 1                     |
| Número de Cetano                             | –                               | Anotar                |
| Ponto de Entupimento de Filtro a Filtro, máx | °C                              | Depende da UF         |
| Índice de Acidez, máx                        | Mg KOH g <sup>-1</sup>          | 0,50                  |
| Glicerol Livre, máx                          | % massa                         | 0,02                  |
| Glicerol Total, máx                          | % massa                         | 0,25                  |
| Monoacilglicerol, máx                        | % massa                         | 0,70                  |
| Diacilglicerol, máx                          | % massa                         | 0,20                  |
| Metanol e/ou Etanol, máx                     | % massa                         | 0,20                  |
| Índice de Iodo                               | g/ 100g                         | Anotar                |
| Estabilidade à Oxidação a 110°C, min         | h                               | 8                     |

**Fonte:** (VARGAS, B. S. *et al.*, 2017).

As aplicações do biodiesel estão fundamentadas em razões socioambientais e econômicas e, por isso, possuem a tendência de aumentar frente a sua parcela correspondente à participação na matriz energética brasileira. É sabido que esse combustível ambientalmente correto pode substituir parcial ou totalmente o óleo diesel derivado do petróleo, e quando ocorre mistura entre esses dois tipos de combustíveis, é preciso classificar o produto final. Logo, a proporção é determinante para resultados de 2% (B2), 5% (B5), 20% (B20) ou até o máximo de 100% (B100). A terminologia “B” representa “blend” que significa “mistura” em inglês e, em seguida, o número é correspondente à proporção de biodiesel. Diferentes *blends* podem ser empregados em motores de transportes rodoviários e aquaviários, e nos motores utilizados para a geração de energia elétrica (JAIN, SHARMA, 2010). Os distribuidores, produtores,

adquirentes, importadores, exportadores e as refinarias devem ser autorizados pela ANP (Resolução ANP n.45, 2014).

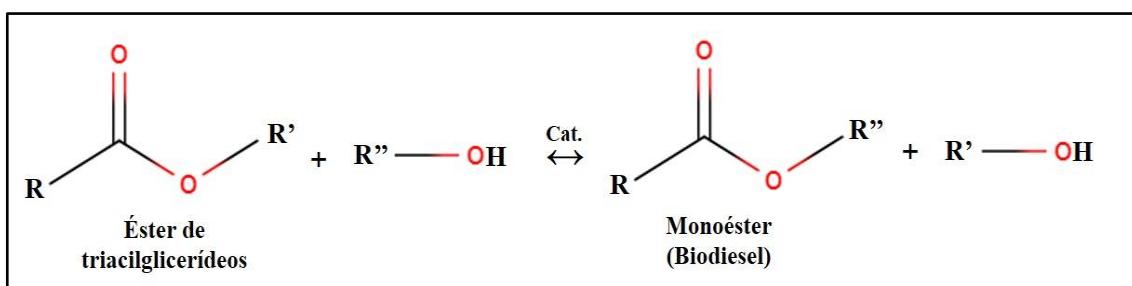
A logística de transporte do biodiesel apresenta desvantagens em relação aos outros combustíveis, uma vez que o frete encarece o produto em pelo menos 10% no preço final. Devido à maior densidade apresentada pelo biodiesel, a transportadora perde conteúdo por não ser permitido o carregamento de mais de 57 toneladas, que é o limite regulamentado devido à soma dos pesos da carreta e do produto em si. O armazenamento também exige maiores cuidados porque necessita de análises preliminares, e após a descarga o conteúdo é submetido a análises complementares. Por fim, a condição das estradas, a localização mais distante das usinas de biodiesel e a falta de investimento em tanques adequados também impactam diretamente no preço do frete, provendo riscos nos transportes rodoviários. Somando os fatores mencionados anteriormente, entende-se o porquê da necessidade de melhorias no sistema de administração do biodiesel, este que por muitas vezes é preferido por álcool hidratado, álcool anidro, gasolina e diesel (ARENDA, 2012).

A glicerina – subproduto – é um ponto de atenção. Para alguns pesquisadores, novas finalidades aparecerão em razão do baixo custo do produto que estará em excesso. O que significa não haver destinação final suficiente para este subproduto da reação que origina o biodiesel. A sugestão mais viável seria o impulsionamento do consumo por parte das indústrias de cosmética, perfumaria e limpeza, além do investimento em tancagem para armazenar o produto em questão. Contudo, é contraditório pensar que o biodiesel é um composto de química verde quando acarreta problemas ambientais, tais quais os gerados a partir da possível queima da glicerina e/ou despejo da mesma nos rios (BATISTA, 2017).

## **2.2. Reação de Transesterificação**

A reação de transesterificação consiste basicamente na alteração da cadeia de um éster, onde são substituídas cadeias longas provenientes de ácidos graxos por cadeias menores de alto valor agregado. Logo, como principal produto da reação, os monoésteres alquilaicos são gerados conforme é mostrado na Figura 1. Como já mencionado anteriormente, uma das matérias-primas para produzir biodiesel são os óleos vegetais que apresentam triacylglycerídeos em sua composição. Estas moléculas reagem com um álcool de cadeia curta na presença de um catalisador e formam biodiesel e glicerol. A estequiometria da reação requer três mols de álcool para cada mol de óleo (SALAHELDEEN, *et al.*, 2021).

**Figura 1 – Reação de Transesterificação**



**Fonte:** (a autora).

A escolha dos insumos é determinante para a qualidade do biocombustível, uma vez que confere a ele características importantíssimas, como as que já foram citadas, entre eles há uma escolha a ser feita quanto ao álcool que será utilizado. É sabido que o metanol é mais reativo e assim processa a reação em um período mais curto de tempo, porém o emprego dele oferece mais riscos de exposição aos trabalhadores devido a altos níveis de toxicidade. Por outro lado, o etanol, que também é uma substância altamente polar, é visto como um bom solvente além de ser mais correto ecologicamente (CHOZHAVENDHAN, *et al.*, 2020). Na Tabela 2 estão relacionadas vantagens e desvantagens referentes a estas substâncias.

**Tabela 2 – Vantagens e desvantagens do uso do etanol e metanol**

| <b>ETANOL</b>                            |                                    |
|--|------------------------------------|
| <b>Vantagens</b>                         | <b>Desvantagens</b>                |
| 1. Origem de fontes renováveis;          | 1. Maior relação álcool/ óleo;     |
| 2. Biodegradável;                        | 2. Exige maior temperatura;        |
| 3. Toxicidade baixa;                     | 3. Exige maior tempo de reação;    |
| 4. Maior lubricidade ao biodiesel;       | 4. Agrega maior custo de produção; |
| 5. Proporciona mais cetano ao biodiesel; | 5. Produz emulsões (sabão);        |
| 6. Produção consolidada no Brasil.       | 6. Preço elevado.                  |
| <b>METANOL</b>                           |                                    |
| <b>Vantagens</b>                         | <b>Desvantagens</b>                |
| 1. Maior reatividade;                    | 1. Alta toxicidade;                |
| 2. Menor preço;                          | 2. Origem fóssil;                  |
| 3. Menor temperatura de reação;          | 3. Produto importado.              |
| 4. Menor relação álcool/ óleo.           |                                    |

**Fonte:** (Adaptado de BRITO, *et al.*, (2012) e LÔBO, *et al.*, (2009)).

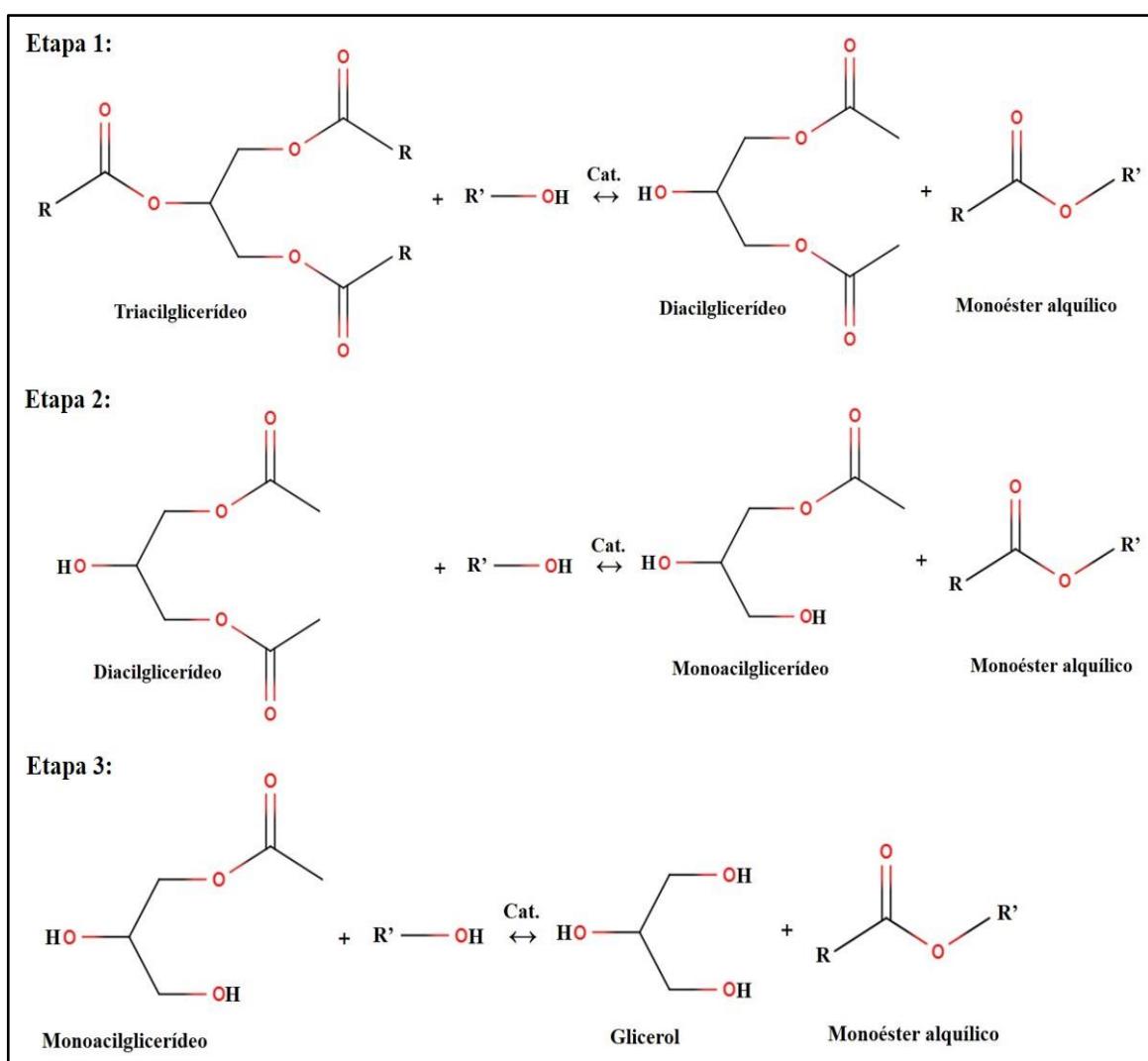
Além da transesterificação, existem duas outras rotas sintéticas conhecidas para a produção do biodiesel, são elas: o craqueamento ou a pirólise de óleos e a esterificação. Dependendo da qualidade do óleo a ser transesterificado, pode ser que seja necessário passá-lo

por uma etapa de pré-tratamento para que os índices de acidez sejam corrigidos para evitar a saponificação (MATHEW, *et al.*, 2021).

### 2.2.1. Mecanismo da Reação de Transesterificação

O mecanismo ocorre em três etapas, que são consecutivas e reversíveis, onde são gerados os ésteres alquílicos desejados. Nas etapas 1 e 2 geram-se di- e monoacilglicerídeos como intermediários. Na terceira e última etapa o glicerol (subproduto) é obtido. Por serem reações reversíveis, se faz necessário utilizar álcool em excesso a fim de promover o deslocamento do equilíbrio para o lado dos produtos (ABUSWEIREH, *et al.*, 2022). As etapas citadas se encontram ilustradas na Figura 2.

**Figura 2** – Conversão dos ésteres de ácidos graxos em monoésteres



**Fonte:** (a autora).

## **2.2.2. Catalisadores Utilizados**

Os catalisadores utilizados podem ser óxidos, hidróxidos ou ácidos, como, por exemplo, o sulfúrico ( $H_2SO_4$ ), fosfórico ( $H_3PO_4$ ), clorídrico ( $HCl$ ) e os organossulfônicos. As indústrias costumam utilizar catalisadores homogêneos e estes geralmente necessitam de etapas posteriores para purificar o produto de interesse (CARDOSO, *et al.*, 2020). Também é possível catalisar a reação de transesterificação com enzimas, como, por exemplo, a lipase, porém elas apresentam custos elevados e as condições adequadas são dificilmente garantidas (TAN, *et al.*, 2010). Já a catálise heterogênea propõe materiais catalíticos que reduzem o custo da produção, uma vez que gera biodiesel de boa qualidade sem que haja necessidade de etapas adicionais. Neste nicho específico, são necessários sítios básicos e/ou ácidos de Brönsted, ou sítios ácidos de Lewis (FAROUK, *et al.*, 2024).

## **2.3. Espectrometria de Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (RMN $^1H$ ) para Avaliar a Conversão do Biodiesel**

O teor de ésteres alquílicos presentes no biodiesel pode ser determinado por diversos métodos analíticos. Entre eles, destacam-se a ressonância magnética nuclear (RMN), que identifica os produtos da transesterificação, e a cromatografia a gás (GC), que quantifica os ácidos graxos e ésteres. Além disso, existem outras opções para a determinação da quantidade de ésteres, como a cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC), o índice de iodo, a espectrofotometria UV-Vis, a titulação de ácidos graxos livres, a análise de glicerol residual, e propriedades como densidade e viscosidade, que também são indicativas do grau de conversão. Todos esses métodos permitem uma avaliação abrangente da conversão e da pureza do biodiesel (IBETO, *et al.*, 2011).

No presente estudo, devido à disponibilidade do equipamento e por se tratar de uma técnica amplamente estabelecida e reconhecida na literatura, a espectrometria de Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (RMN  $^1H$ ) será estudada para avaliar a conversão de biodiesel. A espectroscopia por RMN ocorre quando núcleos de átomos com propriedades magnéticas, como  $^1H$ ,  $^{13}C$ ,  $^{19}F$ , entre outros, são expostos a um campo magnético oscilante, causando transições entre os estados fundamental e excitado dos spins nucleares (PAVIA, *et al.*, 2000). Essa técnica é amplamente utilizada para determinar a estrutura de compostos orgânicos, especialmente o esqueleto carbono-hidrogênio. Quando submetidos a um campo magnético externo, os núcleos se alinham de acordo com a intensidade do campo. Para a análise, a amostra é diluída em um solvente deuterado, colocada em um tubo de vidro e inserida em um campo

magnético forte. Os sinais obtidos fornecem informações sobre a estrutura da substância com base no ambiente eletrônico dos núcleos e no movimento molecular (SILVERSTEIN, *et al.*, 2005).

Os núcleos de hidrogênio ( $^1\text{H}$ ) foram os primeiros a ser analisados por RMN, pois possuem um único próton em seu núcleo. Cada átomo de hidrogênio em uma amostra está em um ambiente magnético específico, sendo influenciado pela densidade eletrônica dos núcleos vizinhos, o que causa variações no campo magnético e gera deslocamentos característicos. Hidrogênios em ambientes químicos equivalentes apresentam sinais na mesma frequência. A RMN de  $^1\text{H}$  é sensível tanto à densidade eletrônica quanto à quantidade de hidrogênios presentes, sendo a intensidade do sinal proporcional à quantidade de  $^1\text{H}$  na amostra. O deslocamento químico, a intensidade e a multiplicidade dos sinais fornecem informações valiosas sobre cada núcleo de hidrogênio presente (PAVIA, *et al.*, 2000; SILVERSTEIN, *et al.*, 2005).

Os espectros de RMN de  $^1\text{H}$  de triglicerídeos apresentam sinais específicos que permitem identificar os diferentes grupos presentes na estrutura. Por exemplo, o sinal em torno de  $\delta$  5,2 ppm está relacionado ao grupo metino (-COOCH), enquanto os sinais entre  $\delta$  4,1 e 4,4 ppm correspondem aos hidrogênios dos grupos metilênicos (-COOCH<sub>2</sub>) na sequência glicerídica. Além disso, o sinal em  $\delta$  2,3 ppm indica os hidrogênios  $\alpha$ -carbonílicos dos ácidos graxos (-OCOCH<sub>2</sub>-). Quando ocorre a conversão completa dos triglicerídeos em ésteres metílicos, os sinais da sequência glicerídica desaparecem, e surge um novo sinal em torno de  $\delta$  3,6 ppm, que corresponde aos prótons da metila ligada à carboxila do éster ( $\text{H}_3\text{COOC-}$ ), enquanto o sinal dos hidrogênios  $\alpha$ -carbonílicos dos ácidos graxos permanece. Esses dados são fundamentais para o acompanhamento do processo de transesterificação e a caracterização do biodiesel produzido (DOUDIN, 2021).

$$\text{O cálculo de conversão pode ser dado através da fórmula } (\%) = \left( \frac{I_{3,6} \text{ ppm}}{\frac{3}{2} I_{2,3} \text{ ppm}} \right) \times 100, \text{ onde}$$

o numerador corresponde à integração da área do simpleto dos prótons da metila diretamente ligada à carboxila do éster, e o denominador refere-se à área dos sinais dos hidrogênios  $\alpha$ -carbonílicos dos ácidos graxos. Os fatores 3 e 2 são utilizados para ajustar a quantidade de átomos de hidrogênio presentes respectivamente nos grupos metílicos e metilênicos (GELBARD, *et al.*, 1995).

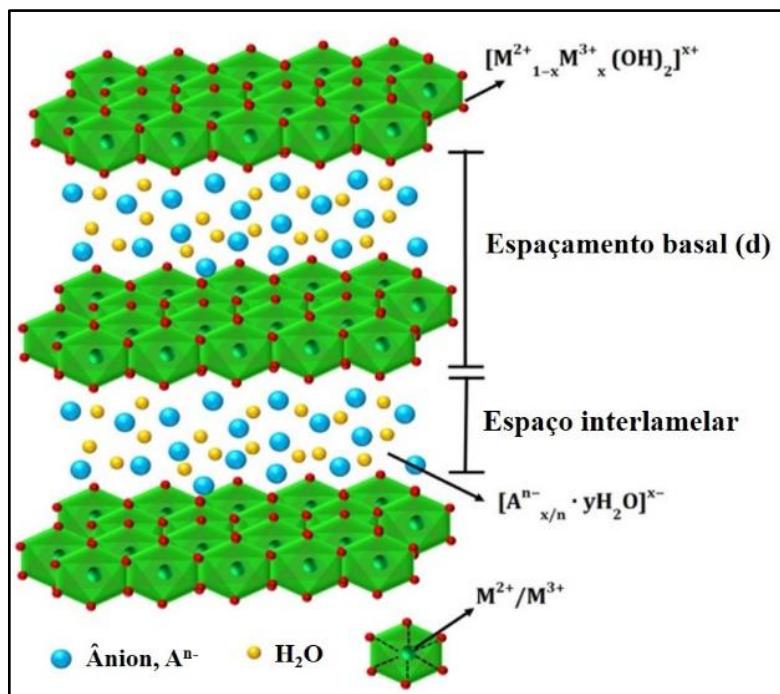
## **2.4. Hidróxidos Duplos Lamelares**

Desde o século XIX mineralogistas reportam a existência de minerais da família das argilas aniônicas. Estes compostos são raramente encontrados na natureza em razão de suas origens estarem associadas a formações metamórficas, mas podem ser facilmente sintetizados em laboratório (FORANO, *et al.*, 2006). Estas argilas, também conhecidas como hidróxidos duplos lamelares, são designadas “aniônicas” devido ao ânion presente na região interlamelar. Já o termo “duplo” caracteriza o material estruturalmente por possuírem dois cátions distintos em suas lamelas. O material mais conhecido e frequentemente estudado chama-se hidrotalcita (HT) e sua fórmula química  $[Mg_6Al_2(OH)_{16}][CO_3 \cdot 4H_2O]$  foi determinada em 1915 por Manasse. Desta forma, é bastante comum que se refiram aos HDLs como “compostos do tipo hidrotalcita” embora este nome em específico seja atribuído à argila aniônica natural que possui o ânion carbonato intercalado e os cátions magnésio e alumínio como hidróxido duplo (VACCARI, 1998).

### ***2.4.1. Estrutura e Classificação***

Estruturalmente, os compostos de HDLs consistem em lamelas do tipo brucita  $[Mg(OH)_2]$  carregadas positivamente através da substituição isomórfica de cátions divalentes por cátions trivalentes. Ou seja, no caso da hidrotalcita, uma certa quantidade de sítios octaédricos ocupados pelo  $Mg^{2+}$  é substituída por  $Al^{3+}$ . A partir desta substituição obtém-se uma lamela idêntica à da brucita, mas positivamente carregada, que precisa ser estabilizada através da intercalação de um ânion (DE ROY, 1998). Na Figura 3 é possível visualizar a estrutura lamelar dos HDLs e verificar de que forma eles se encontram arranjados.

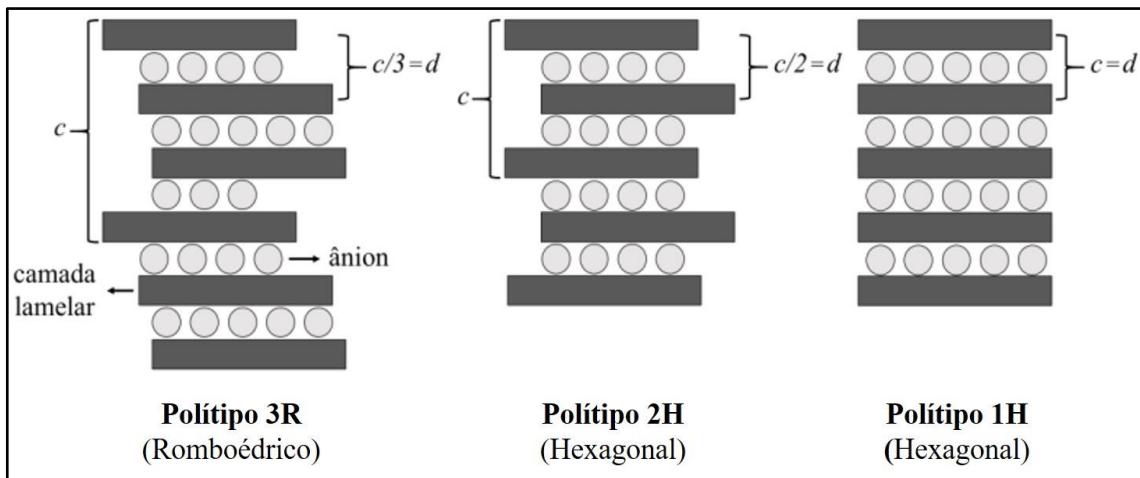
**Figura 3** – Representação das lamelas após a substituição parcial de alguns cátions  $M^{2+}$  por  $M^{3+}$ , a estrutura como um todo dos hidróxidos duplos lamelares e os componentes presentes



Fonte: (Adaptado de MISHRA, *et al.*, 2018).

É sabido que, além do ânion intercalado, a água presente no domínio interlamelar e a interação eletrostática entre as camadas também são responsáveis pela estabilidade. Isto é, pode-se dizer que o empilhamento das lamelas é influenciado por diversos fatores, como, por exemplo, a natureza dos cátions e do ânion e o quanto hidratado o composto se encontra (CHEN, *et al.*, 2018). Estuda-se também a cristalografia presente nestes materiais, onde estimam-se os parâmetros de rede correspondentes à célula unitária. Estes parâmetros serão melhor abordados ao longo deste trabalho, mas por ora são necessários para o entendimento da classificação dos HDLs. Neste sentido, o sistema cristalino dos HDLs é classificado em romboédrico 3R, hexagonal 2H e hexagonal 1H de acordo com o parâmetro “c” e a distância de uma lamela até a outra. As representações dos empilhamentos das lamelas segundo as classificações podem ser observadas na Figura 4. O sistema 3R refere-se ao “c” igual a três vezes o valor do espaçamento basal. Já 2H e 1H são referentes ao “c” duas vezes e uma vez igual ao valor do espaçamento basal, respectivamente. Geralmente, os hidróxidos duplos lamelares naturais e sintetizados em laboratório são do tipo 3R, uma vez que os hexagonais necessitam de valores de pressão e temperatura elevados (CREPALDI, VALIM, 1998).

**Figura 4** – Representação do empilhamento das lamelas a partir dos possíveis polítipos dos HDLs



**Fonte:** (Adaptado de CREPALDI, VALIM, 1998).

A composição dos HDLs é baseada na fórmula geral:

$$[M_{(1-x)}^{2+} M_x^{3+} (OH)_2]^{x+} (A_x^{n-}) m H_2O, \text{ onde } x = \frac{M^{3+}}{M^{2+} + M^{3+}},$$

sendo os cátions divalentes e trivalentes representados por  $M^{2+}$  e  $M^{3+}$  respectivamente, e o ânion intercalado por  $A^{n-}$ . A relação entre a carga dos cátions é bastante importante, pois dependendo da quantidade existente de sítios de um ou de outro, há preferência de formação do hidróxido deste cátion (CREPALDI, VALIM, 1998). Na literatura, é visto que as razões podem variar em uma faixa de 1 a 8, onde x se encontra entre 0,15 e 0,5, mas geralmente HDLs puros são formados a  $0,20 \leq x \leq 0,34$  (DE ROY, 1998).

As moléculas de água, para além dos cátions metálicos e do ânion, também constituem a composição dos HDLs. Devem ser especificadas, pois podem estar presentes na estrutura na região interlamelar como água de hidratação, ou serem extrínsecas, que é quando estão adsorvidas entre os cristalitos. Ao somar estas moléculas de água, o estado de hidratação total do material é definido (CADARS, *et al.*, 2011).

#### 2.4.2. Natureza dos Cátions e dos Ânions

Nos HDLs diversas combinações de cátions já foram testadas, sendo mais comuns utilizar os elementos Mg, Zn, Ni, Cu, Co, Ca, Mn e Fe como divalentes e o Al, Fe, Mn, Cr e Ga como trivalentes. A Tabela 3 apresenta as possíveis combinações entre cátions metálicos para a síntese de HDLs. É importante que os metais escolhidos apresentem valores de raio iônico semelhantes a fim de garantir que a estrutura não seja prejudicada. Estes cátions também devem apresentar coordenação octaédrica (DE ROY, 1998).

**Tabela 3** – Combinação entre cátions divalentes e trivalentes

| Cátions     |   | Divalentes |    |    |    |    |    |    |    |    |
|-------------|---|------------|----|----|----|----|----|----|----|----|
| Trivalentes |   | Mg         | Ni | Zn | Cu | Co | Mn | Fe | Ca | Li |
| <b>Al</b>   |   | x          | x  | x  | x  | x  | x  | x  | x  | x  |
| <b>Fe</b>   |   | x          | x  |    |    |    |    | x  |    |    |
| <b>Cr</b>   |   | x          | x  | x  | x  |    |    |    |    |    |
| <b>Co</b>   |   |            |    |    |    | x  |    |    |    |    |
| <b>Mn</b>   |   |            |    |    |    |    | x  |    |    |    |
| <b>Ni</b>   |   |            |    |    |    |    |    |    |    |    |
| <b>Sc</b>   | x |            |    |    |    |    |    | x  |    |    |
| <b>Ga</b>   |   |            |    |    |    |    |    | x  |    |    |
| <b>Ti</b>   |   |            |    |    |    |    | x  |    |    |    |

**Fonte:** (DE ROY, 1998).

As lamelas podem ser intercaladas com os mais variados tipos de ânions por necessitarem apenas que a densidade de carga seja compensada. Sendo assim, é possível utilizar halatos ( $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $Br^-$  e  $I^-$ ), oxo-ânions ( $CO_3^{2-}$ ,  $NO_3^-$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $CrO_4^-$ , etc.), ânions complexos ( $[Fe(CN)_6]^{4-}$ ,  $[NiCl_4]^{2-}$ , etc.), polioxo-metalatos ( $V_{10}O_{28}^{6-}$ ,  $Mo_7O_{24}^{6-}$ , etc.), ânions orgânicos (alquil-sulfatos, carboxilatos, porfirinas, etc.) e entre outros. Entretanto, deve-se haver uma preocupação em relação à capacidade de estabilização proporcionada pelo ânion a ser escolhido. Isto quer dizer o quanto ele terá o poder de estabilizar a estrutura do HDL, e sabe-se que quanto mais capaz ele for, mais facilmente o composto se formará. Entre os ânions inorgânicos simples, tem-se a seguinte ordem de capacidade:  $CO_3^{2-} > HPO_4^{2-} > SO_4^{2-} > OH^- > F^- > Cl^- > Br^- > NO_3^- > I^-$  (HUSSEIN, *et al.*, 2009).

#### 2.4.3. Propriedades

O que define a versatilidade dos hidróxidos duplos lamelares são justamente as propriedades apresentadas por eles. Fatores como composição química, metodologia de síntese e tratamento térmico ao qual o material pode ser submetido influenciam diretamente as características que eles irão apresentar (CARVALHO, 2019). Nos tópicos abaixo estão descritas as principais propriedades desejadas.

##### 2.4.3.1. Estabilidade Térmica

A estabilidade térmica se refere ao quanto o material é resistente a mudanças de temperatura sem que haja alteração em sua composição. No caso dos HDLs é possível afirmar que eles apresentam certa resistência a altas temperaturas e o seu processo de decomposição térmica é conhecido. Logo, para futuras aplicações o entendimento das etapas de deterioração do material é bastante agregador.

De acordo com Crepaldi e Valim (1998) ocorre a seguinte sequência:

- i. Aproximadamente a 100 °C ocorre a perda da água fisíssorvida a superfície dos cristalitos;
- ii. Entre 100 e 200 °C são perdidas as moléculas de água de hidratação, ou seja, aquelas presentes na região interlamelar;
- iii. A partir de 300 até 500 °C há a decomposição da maior parte dos grupamentos hidroxila e, via condensação, forma-se água;
- iv. Acima de 500 °C os grupos hidroxila residuais são decompostos;
- v. O ânion interlamelar também é decomposto após o alcance da temperatura a 500 °C, mas o valor exato depende de sua natureza, da razão molar entre os cátions di- e trivalentes e da cristalinidade do material.

É importante destacar que ao sofrer tratamento térmico os hidróxidos duplos originam tipos variados de óxidos a depender da temperatura a qual foram submetidos. Os do tipo periclásio  $M^{2+}O$  são formados a partir de 400 °C e os espinélios  $M^{2+}(M^{3+})_2O_4$  surgem em temperaturas mais altas (CORDEIRO, *et al.*, 2011).

#### *2.4.3.2. Porosidade e Área Superficial*

As características referentes à textura da superfície, como o número, tamanho e distribuição dos poros dos HDLs são de extrema importância para a aplicação deles como adsorventes e catalisadores. Geralmente, estes materiais são classificados como micro ou mesoporosos e apresentam valores de área superficial entre 80 e 200 m<sup>2</sup>/g reportados por diversos estudos. Estes números podem aumentar quando se formam os óxidos na faixa de 450 e 500 °C (TOMASO, *et al.*, 2024). Neste aspecto, ao visar maior porosidade e consequente grande área de superfície ativa, é preciso atentar-se ao impacto ocasionado pela escolha do ânion intercalado. Quanto mais estável for este componente à estrutura, além de maiores temperaturas, também serão necessários tempos mais longos para desprendê-lo do material (HUSSEIN, *et al.*, 2009).

#### *2.4.3.3. Capacidade de Troca Aniônica*

Os HDLs, em geral, conseguem permanecer com suas lamelas definidas ainda que a espécie do ânion intercalado seja modificada. Será dada ênfase em como realizar esta substituição em uma das metodologias de síntese que será abordada, mas a propriedade em si define-se em prever o quanto esta troca será eficiente. Em outras palavras, pode-se dizer que

quanto mais capazes os materiais forem de realizar troca aniônica melhores trocadores de ânions serão (COSTANTINO, *et al.*, 2014).

#### *2.4.3.4. Efeito Memória*

O efeito memória é uma das particularidades apresentadas por estes compostos, que consiste na recuperação da estrutura após decomposição térmica. Este fenômeno ocorre quando o material é exposto a uma solução aquosa contendo ou não um ânion. Sendo assim, possíveis óxidos formados a temperaturas entre 400 e 550 °C podem retornar à forma de hidróxidos. É importante dizer que a valores acima de 550 °C os sítios octaédricos do metal divalente dão lugar a sítios tetraédricos e por esta razão a reversibilidade é perdida (JULIANTI, *et al.*, 2017).

#### *2.4.4. Metodologias de Síntese*

Existem diversos métodos de preparação dos compostos tipo hidrotalcita, onde é possível variar a composição dos mesmos e alcançar as propriedades previamente desejadas. A literatura reporta diversas rotas de obtenção através das sínteses diretas e indiretas. Entre os métodos mais comuns estão o da co-precipitação ou sal-base, método sal-óxido, síntese hidrotérmica, troca aniônica ou substituição do ânion interlamelar e a reconstrução a partir do efeito memória (CREPALDI, VALIM, 1998; VACCARI, 1998; CHATTOPADHYAYA, GAUTAM, 2017; CHUBAR, *et al.*, 2017; CLARK, *et al.*, 2020).

##### *2.4.4.1. Sal-base ou Co-precipitação*

Desde 1942, quando Feitknecht realizou as primeiras sínteses de HDLs, o método da co-precipitação é o mais utilizado e recorrentemente adotado nos trabalhos atuais. Originalmente, a precipitação ocorria a valores de pH variáveis, mas após algumas modificações na metodologia, pode-se hoje optar por manter o pH constante durante a síntese (CREPALDI, VALIM, 1998). Quando o mesmo não é controlado, adiciona-se uma solução contendo os sais dos cátions divalente e trivalente sobre outra solução que contém a base e o ânion. O contato entre estas espécies faz com que ocorra a hidrólise dos cátions. Por outro lado, ao controlar-se o pH enquanto ocorre a precipitação, é necessário adicionar as soluções simultaneamente. Em ambas as maneiras, é preciso haver o controle das condições para propiciar a obtenção de HDLs, tais quais a velocidade de agitação, temperatura na qual a síntese ocorre e o pH final da suspensão formada. Em relação à homogeneidade das partículas, o

método a pH constante é mais vantajoso quando os produtos obtidos são comparados (VACCARI, 1998).

#### *2.4.4.2. Sal-óxido*

Neste método a suspensão de um óxido de metal divalente reage com uma solução contendo o ânion que estará entre as lamelas e o cátion trivalente. Para tal processo adiciona-se lentamente a solução de cátion trivalente com o ânion sobre a solução do cátion divalente e realiza-se a manutenção do pH do meio. Uma das desvantagens encontradas no método sal-óxido é trabalhar-se necessariamente com o óxido do  $M^{2+}$ , pois muitas vezes há a necessidade de obtê-lo antes de iniciar a síntese (CHATTOPADHYAYA, GAUTAM, 2017).

#### *2.4.4.3. Síntese Hidrotérmica*

Similarmente ao procedimento descrito acima, na síntese hidrotérmica os óxidos também são utilizados. A diferença é que neste método eles são provenientes dos dois cátions metálicos ao invés de apenas um deles. Sendo assim, em uma solução ácida da qual a base conjugada é desejada ou no anidrido do ácido, adicionam-se os óxidos suspensos em água. Pela reação precisar ser conduzida em elevadas pressões e temperaturas, geralmente este método é preterido por outros tipos de síntese mais simples (CLARK, *et al.*, 2020).

#### *2.4.4.4. Troca Aniônica ou Substituição do Ânion Interlamelar*

Como o nome já sugere, a troca aniônica se refere à substituição do ânion presente entre as lamelas. Para que isso seja possível é necessário partir de um HDL previamente sintetizado e por isso classifica-se esta metodologia de síntese como indireta. O composto precursor é colocado em contato com uma solução rica do ânion de interesse e para garantir eficiência ao procedimento alguns fatores devem ser definidos. Por exemplo, para que as lamelas não sejam desfeitas é necessário a utilização de um solvente apropriado e manter o pH em valores maiores do que 4. A porcentagem de ânion precursor restante é tratada como impureza, mas acredita-se que este método seja uma alternativa para sintetizar HDLs com ânions grandes. Sendo assim, pode ser aplicado após a co-precipitação uma vez que ela limita a obtenção destes compostos com ânions maiores (CHUBAR, *et al.*, 2017).

#### 2.4.4.5. Reconstrução

A obtenção de HDLs reconstituindo-os a partir da reidratação após tratamento térmico também se refere a um método indireto. Neste caso os materiais uma vez calcinados e consequentemente desestruturados têm suas estruturas regeneradas. Isto ocorre a partir do contato direto do material em questão a uma solução aquosa que contém o ânion da mesma espécie que antes estava intercalado. A recuperação é possível em razão da propriedade apresentada pelos HDLs chamada de efeito memória (CREPALDI, VALIM, 1998).

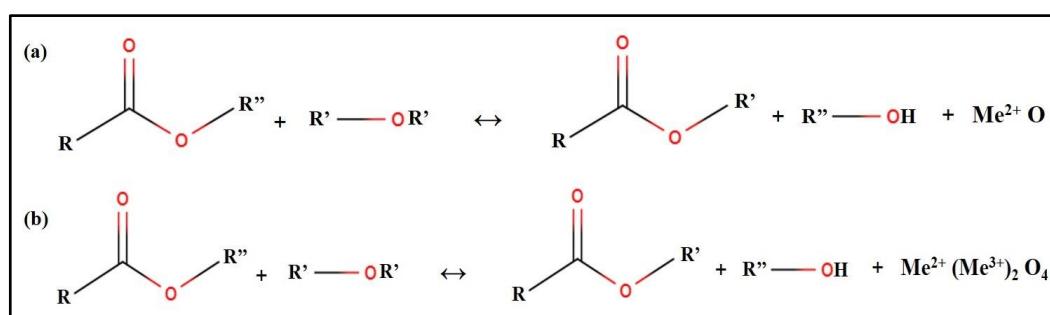
#### 2.4.5. Aplicações

Como mencionado anteriormente os hidróxidos duplos lamelares possuem vasta gama de aplicações em diversas áreas, logo podem ser utilizados como adsorventes, aditivos para polímeros, trocadores iônicos, compósitos para os mais diversos fins, descontaminantes, fertilizantes, biossensores, e entre outros (MALLAKPOUR, *et al.*, 2020). Destaca-se a possibilidade de utilizá-los como precursores para catalisadores e como materiais catalíticos de fato. Para a catálise é interessante buscar materiais que apresentem grande área superficial, volume significativo de poros e presença de sítios básicos. Além disto, se tornam atrativos pela maior estabilidade térmica quando comparada aos suportes convencionais ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) e ao efeito de sinergia entre os elementos (XU, WEI, 2018).

#### 2.4.6. Mecanismos da Reação de Transesterificação com os Óxidos Derivados de HDLs

Os óxidos derivados de HDLs atuam como bases de Brónsted, ou seja, quanto maior o número de sítios básicos nestes materiais maior deve ser o processamento da reação (CORDEIRO, *et al.*, 2011). Na Figura 5 são apresentados os possíveis mecanismos de reação com óxidos do tipo periclásio ( $M^{2+}\text{O}$ ) e espinélio ( $M^{2+}(M^{3+})_2\text{O}_4$ ).

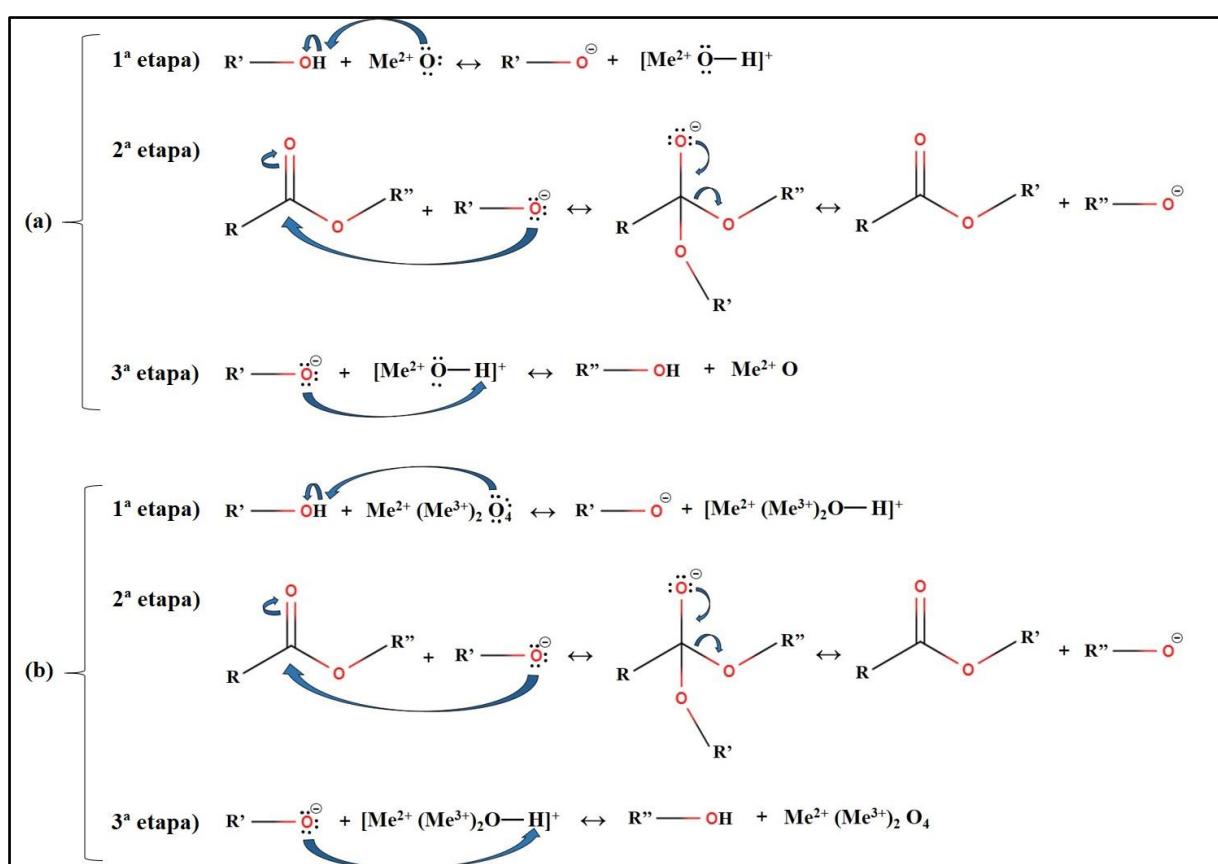
**Figura 5** – Reação de transesterificação catalisada por óxidos do tipo periclásio (a) e espinélio (b)



**Fonte:** (a autora).

Primeiramente ocorre a desprotonação do álcool e assim o alcóxido (nucleófilo) é formado. Ele realiza o ataque nucleofílico no carbono da carbonila e os pares de elétrons que formavam a ligação dupla são transferidos para o oxigênio deste carbono. Sendo assim, tem-se um intermediário no qual o oxigênio possui três pares de elétrons livres e está carregado negativamente. A insaturação é restaurada e em seguida o radical de maior cadeia (melhor grupo de saída) é eliminado. Logo, são gerados o monoéster alquílico, que apresenta o radical oriundo do álcool, o dialcilmigerídeo, monoalcilmigerídeo e o glicerol. Em uma etapa posterior o catalisador é recuperado via protonação do alcóxido (MENEGHETTI, 2013). Na Figura 6 estão sequencialmente ilustradas as etapas descritas tanto para os óxidos  $M^{2+}O$  quanto  $M^{2+}M^{3+}O_4$ .

**Figura 6** – Ilustração do mecanismo da reação de transesterificação com óxidos do tipo periclásio (a) e espinélio (b)



**Fonte:** (a autora).

### **3. OBJETIVOS**

#### **3.1. Objetivo Geral**

O objetivo deste trabalho é sintetizar materiais derivados de HDLs utilizando o método de co-precipitação à pH constante, com o intuito de obter catalisadores heterogêneos para aplicação na produção de biodiesel.

#### **3.2. Objetivos Específicos**

- Sintetizar HDLs nos sistemas Ni-Al e Zn-Al nas razões molares 2:1 e 3:1 ( $M^{2+}/M^{3+}$ ) contendo o ânion carbonato intercalado;
- Sintetizar os óxidos duplos a partir da calcinação dos HDLs de níquel e zinco contendo o ânion carbonato intercalado;
- Caracterizar os materiais sintetizados utilizando as técnicas de difratometria de raios-X, espectroscopia no infravermelho, espectrometria de emissão atômica com plasma induzido por micro-ondas, adsorção/ dessorção de gás nitrogênio, dessorção à temperatura programada de gás carbônico, microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de energia dispersiva de raios-X;
- Avaliar o desempenho catalítico dos materiais na reação de transesterificação;
- Comparar o desempenho catalítico das argilas de níquel e zinco com as hidrotalcitas tradicionais;
- Sugerir modificações para otimizar as condições de produção de biodiesel.

## **4. PARTE EXPERIMENTAL**

### **4.1. Materiais**

#### ***4.1.1. Equipamentos usados nas sínteses***

- Balança analítica ATX224 (Shimadzu);
- Estufa (SolidSteel);
- Mufla digital com microprocessador TH-90DP (Therma);
- Capela de Exaustão (Biocentrix);
- Agitador mecânico RW20 (IKA);
- Agitador magnético com aquecimento C-MAG HS 7 (IKA);
- pHmetro Orion Star 4 (Thermo Scientific);
- Kit de filtração à vácuo (aparato montado com bomba de vácuo modelo 132 (Prismatec) + 2 frascos Kitazatos).

#### ***4.1.2. Equipamentos usados na caracterização e análises***

##### ***4.1.2.1. Difratometria de Raios-X***

Os difratogramas das amostras de HDLs de Ni, Zn e os respectivos óxidos formados após tratamento térmico foram obtidos em um difratômetro de raios-X Rigaku Miniflex II. Este equipamento, pertencente ao Laboratório de Catálise e localizado no Departamento de Engenharia Química (DEQ) da Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, utiliza radiação Cu-K $\alpha$  ( $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$ ), é dotado de filtro de Ni e operou a 30 kV e 15 mA. A varredura foi realizada de 5 a 90° dois teta ( $2\theta$ ) com intervalos de 0,02° e tempo de aquisição de 2 segundos.

##### ***4.1.2.2. Espectroscopia no Infravermelho***

Foram realizadas as análises de FTIR/ATR na Central Analítica Multiusuário do Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro. Os espectros de FT-IR/ATR das amostras sólidas foram registrados no espetrômetro Bruker, modelo Vertex 70, na faixa de 4000 – 400 cm $^{-1}$ , atmosfera ambiente, com resolução de 4 cm $^{-1}$  e 64 scans.

#### *4.1.2.3. Espectrometria de Emissão Atômica com Plasma Induzido por Micro-ondas*

A quantificação dos metais Zn, Ni e Al foi realizada através da utilização de um espectrofotômetro MP-AES Agilent 4210 com plasma de nitrogênio. As análises foram obtidas no Laboratório de Análise Instrumental do Instituto Federal do Rio de Janeiro (IFRJ) *campus* Maracanã. Para o preparo das amostras, pesaram-se 10 mg dos sólidos e reagiu-os a frio com solução de ácido nítrico de 1 mL para os materiais contendo Zn e 2 mL para os de Ni. Após completa solubilização dos materiais em pó, as soluções foram avolumadas em balões de 250 mL com água ultrapura Milli-Q®.

#### *4.1.2.4. Análise Textural*

Para determinar a área específica e o tamanho dos poros das amostras, utilizou-se um analisador de adsorção física de nitrogênio ASAP2020 da Micromeritics. Este equipamento encontra-se no Laboratório de Catálise, localizado no Departamento de Engenharia Química (DEQ) da Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro. Para cada análise, foram utilizados aproximadamente 0,25 g de amostra que passaram por um pré-tratamento sob vácuo por 12 horas, sendo a 100 °C para as amostras não calcinadas e 300 °C para as calcinadas. A partir das isotermas de adsorção, o método de Brunauer-Emmet-Teller (BET) foi empregado para determinar a área superficial. Também foram determinados o volume e o raio dos poros através do método de Barrett, Joyner e Halenda (BJH), que também utilizou a curva de adsorção de N<sub>2</sub>.

#### *4.1.2.5. Dessorção à Temperatura Programada de CO<sub>2</sub>*

Para os ensaios de TPD foi usado gás carbônico (CO<sub>2</sub>) para a quantificação dos sítios básicos em um equipamento *homemade* presente no Laboratório de Catálise, localizado no Departamento de Engenharia Química (DEQ) da Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro. As amostras foram pré-tratadas sob fluxo de He (30 mL/ min), saturadas com alimentação de CO<sub>2</sub> (30 mL/ min) e purgadas novamente com He para remoção das espécies fracamente adsorvidas. Após repetir 2 vezes este processo realizou-se a etapa de dessorção com aquecimento até a temperatura de 550 °C. As curvas de dessorção foram registradas com auxílio de um detector de condutividade térmica. De acordo com estudos realizados por Oliveira *et al.*, (2018), dessorções que ocorrem em temperaturas inferiores a 300 °C são consideradas de fracas interações, entre 300 °C e 400 °C são moderadas e superiores a 400 °C são entendidas como fortes.

#### *4.1.2.6. Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X*

Em todas as amostras foram realizadas análises de MEV para proporcionar a visualização da superfície das mesmas em alta resolução. Esta análise também serviu para comparar a morfologia dos materiais sintetizados a partir de diferentes metais e razões molares. Para a obtenção das micrografias utilizou-se um microscópio eletrônico de varredura modelo Phenom ProX de bancada da marca Thermo Fisher Scientific. O mesmo opera de 5 a 15 kV, mas as análises foram realizadas a 15 kV com filamento de hexaboreto de cério ( $\text{CeB}_6$ ). Os sólidos em pó foram adicionados individualmente em *stubs* de alumínio (porta amostras circular) com adesivos condutivos de carbono e analisados em seguida.

Além da morfologia, avaliaram-se os materiais por quantificação elementar através das análises de EDS que foram feitas ao mapear uma região específica das amostras.

Ambas as técnicas de caracterização mencionadas foram realizadas no equipamento Phenom ProX, que possui o detector de EDS acoplado. O mesmo pertence ao Laboratório Multiusuário de Ultraestrutura (LMU), da Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, localizado na rodovia BR-465, Anexo 1 do Instituto de Veterinária, e vinculado à Pró-Reitoria de Pesquisa e Pós-Graduação (PROPPG).

#### *4.1.2.7. Análise dos Ésteres Metílicos por Ressonância Magnética Nuclear de $^1\text{H}$*

A conversão do óleo de soja em ésteres metílicos foi determinada por RMN  $^1\text{H}$ , empregando um espetrômetro da Bruker AVANCE-500. Todas as análises realizadas neste equipamento foram feitas na Central Analítica Multiusuário do Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro. As amostras foram dissolvidas em clorofórmio deuterado ( $\text{CDCl}_3$ ). Foram utilizadas as seguintes condições de análises: campo magnético 11,7 T (500 MHz), pulso de radiofrequência 45°, atraso de interpulso de 13 s (tempo de aquisição + tempo de relaxação), largura de varredura 4,120 Hz, largura de linha 0,3 Hz e 16 repetições.

#### **4.1.3. Reagentes**

Os sais de amônio, zinco, níquel e alumínio bem como o solvente, todos de origem Sigma-Aldrich, foram utilizados como recebidos sem a necessidade de tratamento prévio. Já a água deionizada e Milli-Q® foram obtidas através de deionizadores e purificador Millipore presentes no laboratório. Por fim, o óleo de soja foi adquirido em comércio local.

##### **a) Líquidos:**

- Hidróxido de amônio – NH<sub>4</sub>OH 28%;
- Água deionizada;
- Água ultrapura Milli-Q® (Millipore) com valor de condutividade  $\kappa < 0,1 \mu\text{S cm}^{-1}$ . A calibração do medidor de condutividade foi realizada segundo procedimentos baseados nas normas *Deutsches Institut für Normung* – DIN EN 27 888 de 1993, e *American Society for Testing and Materials* – ASTM D1125/1995, reprovada em 1999;
- Óleo de soja comercial Liza®;
- Metanol – CH<sub>3</sub>OH.

##### **b) Sólidos:**

- Carbonato de amônio – (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 2M;
- Nitrato de zinco hexahidratado – Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O;
- Nitrato de níquel hexahidratado – Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O;
- Nitrato de alumínio nonahidratado – Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.9H<sub>2</sub>O;
- Materiais sintetizados de níquel (N21, N21C, N31 e N31C), zinco (Z21, Z21C, Z31 e Z31C) e hidrotalcitas (HT21, HT21C, HT31 e HT31C).

### **4.2. Métodos**

#### **4.2.1. Síntese dos HDLs nos sistemas Ni-Al e Zn-Al contendo ânion carbonato**

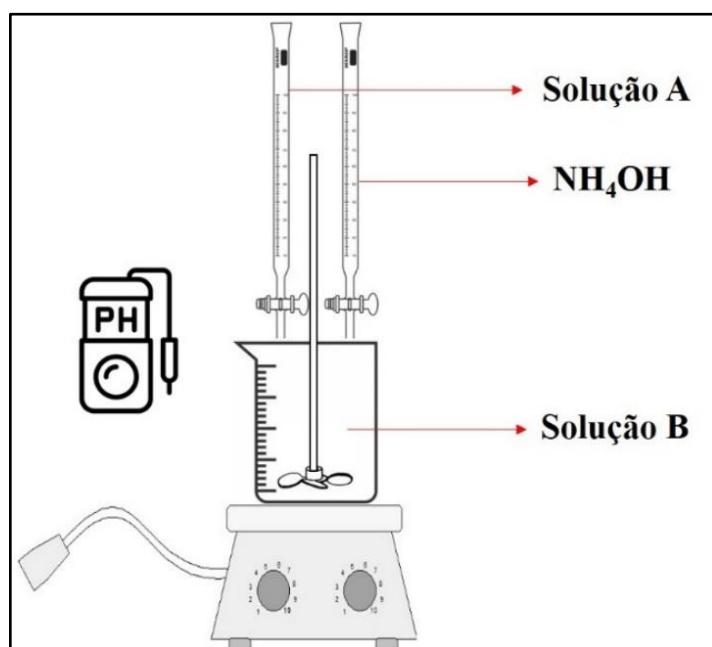
Os HDLs contendo o ânion carbonato intercalado foram sintetizados em temperatura ambiente através do método da co-precipitação à pH constante igual a 9,5 e 8,5, respectivamente, para os sistemas Ni-Al e Zn-Al (VACCARI, 1998). A partir da mesma metodologia foram realizadas sínteses utilizando duas razões molares, sendo 2:1 e 3:1 (M<sup>2+</sup>/M<sup>3+</sup>). Tão logo iniciou-se o gotejamento foi observada a formação de precipitado azul

para os HDLs de níquel e branco para os de zinco. O controle de pH do meio de ambos materiais foi realizado por meio da adição de NH<sub>4</sub>OH. Ao longo do processo, à medida que a suspensão gerada se tornava mais viscosa, a velocidade de rotação do agitador mecânico foi aumentada para garantir a homogeneidade.

Ao finalizar o gotejamento, que durou aproximadamente quatro horas, o sistema foi mantido a temperatura de 65 °C e submetido a um período de envelhecimento de 16 horas. Em seguida, a suspensão viscosa foi centrifugada a 5000 rpm por 12 minutos a fim de separar o sólido do sobrenadante, filtrada e lavada diversas vezes com água deionizada até que atingisse pH ≈ 7. A secagem do produto obtido foi realizada em estufa a temperatura de 80 °C por 24 horas. Posteriormente, o sólido foi macerado, peneirado e armazenado em um dessecador.

A Figura 7 ilustra o aparato onde as sínteses dos hidróxidos duplos lamelares foram realizadas.

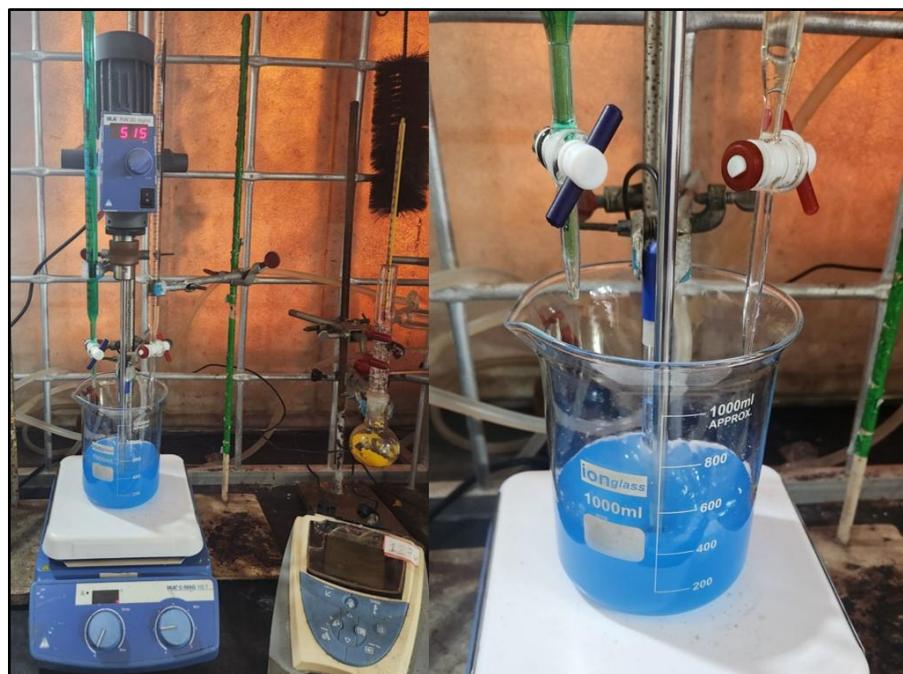
**Figura 7 – Aparato usado para a síntese dos HDLs**



**Fonte:** (a autora).

A Figura 8 se trata de uma fotografia registrada durante a síntese de um dos HDLs do sistema Ni-Al.

**Figura 8** – Fotografia registrada durante a síntese de um dos HDLs Ni-Al

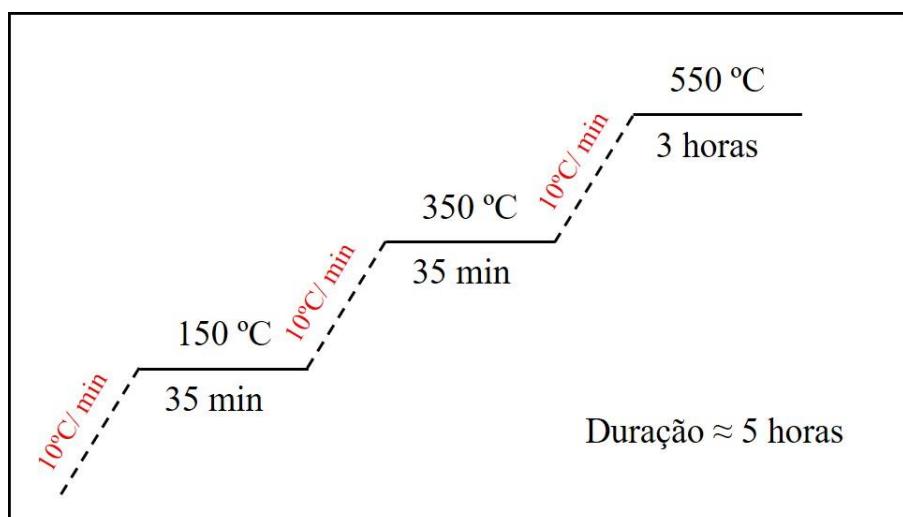


**Fonte:** (a autora).

#### **4.2.2. Síntese dos óxidos derivados dos HDLs Ni-Al e Zn-Al contendo ânion carbonato**

Os respectivos óxidos duplos foram obtidos através do tratamento térmico dos HDLs. Os materiais foram submetidos a temperatura de 550 °C, utilizando uma rampa de aquecimento com taxa de 10 °C/ min, conforme ilustrado na Figura 9.

**Figura 9** – Rampa de aquecimento



**Fonte:** (a autora).

A Figura 10 ilustra a disposição dos materiais na mufla para o tratamento térmico.

**Figura 10** – HDLs Ni-Al e Zn-Al na mufla antes da calcinação



**Fonte:** (a autora).

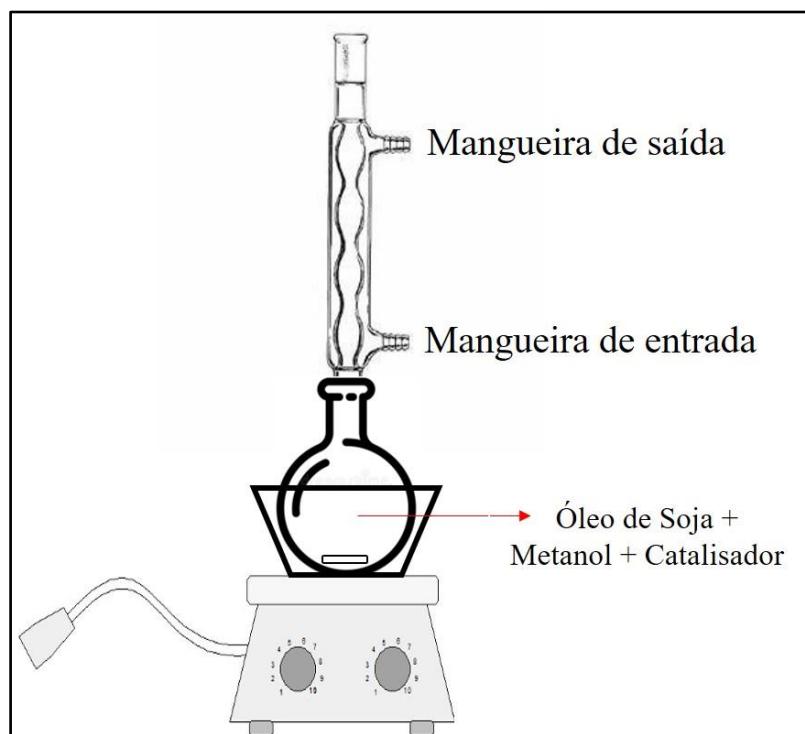
A fim de facilitar o entendimento, denominaram-se os materiais de acordo com o nome do metal seguido dos números referentes à razão molar entre os cátions  $M^{2+}$  e  $M^{3+}$ . Sendo assim, os HDLs de Ni-Al foram chamados de N21 e N31 e os de Zn-Al de Z21 e Z31. Nos materiais submetidos à calcinação adotou-se a letra “C” como terminologia, logo chamam-se N21C, N31C, Z21C e Z31C. Da mesma forma que os produtos desenvolvidos neste trabalho, chamaram-se quatro outros materiais de HT21, HT21C, HT31 e HT31C em referência às hidrotalcitas que foram utilizadas nos testes catalíticos para efeito de comparação. Estes compostos foram doados por um colaborador do presente trabalho (HOTTES, 2021).

#### **4.2.3. Testes Catalíticos**

Foram pesados 30 g do óleo de soja comercial e o mesmo foi colocado em banho-maria para ambientar-se a temperatura da reação. Após aproximadamente 25 minutos, transferiu-se a solução metanólica junto ao catalisador para o balão de fundo redondo contendo o óleo. O condensador de bolas foi conectado à entrada do balão para garantir a recuperação do álcool via refluxo durante o processo e a agitação mecânica foi usada na reação. O sistema foi mantido por 2 ou 6 horas. Além do tempo de reação, as condições reacionais variaram em relação à razão óleo/ álcool (1:6 e 1:30), quantidade de catalisador utilizado (1,5/ 2,5 e 3%) e temperatura (65 e 80 °C).

A Figura 11 ilustra o aparato onde foram realizadas as corridas da reação de transesterificação para obtenção de biodiesel.

**Figura 11** – Aparato experimental usado para a realizar as reações de transesterificação



**Fonte:** (a autora).

A Figura 12 apresenta uma fotografia registrada durante a execução de algumas reações de transesterificação.

**Figura 12** – Fotografia registrada durante alguns dos testes catalíticos



**Fonte:** (a autora).

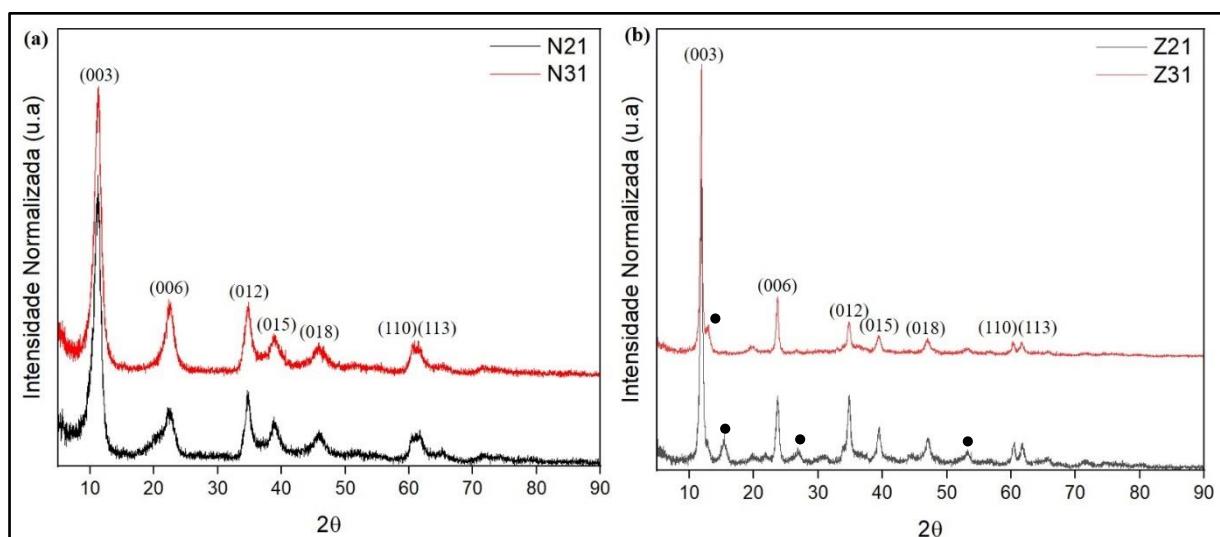
## 5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 5.1. Caracterizações

#### 5.1.1. Difratometria de Raios-X

Na Figura 13 são apresentados os padrões de DRX dos materiais sintetizados tanto de zinco quanto de níquel. Ambos apresentam picos (003), (006), (012), (015), (018), (110) e (113) característicos dos hidróxidos duplos lamelares. Os valores de espaçamento basal calculados se aproximaram de 7,60 Å, valor este que é o reportado na literatura para a hidrotalcita intercalada com o ânion carbonato (VACCARI, 1998).

**Figura 13** – Difratogramas de raios-X obtidos para os HDLs não calcinados de Ni (a) e Zn (b)



**Fonte:** (a autora).

Uma das comparações que pode ser feita a partir da análise dos difratogramas é em relação aos picos de difração (003) e (006). Nos materiais Z21 e Z31 eles se encontram mais estreitos e simétricos do que nas amostras N21 e N31. Logo, pode-se afirmar que os HDLs de zinco possuem maior cristalinidade e suas lamelas estão mais organizadas. Destaca-se que nos materiais de zinco são vistas algumas impurezas identificadas pelos círculos pretos acima dos picos que não são correspondentes aos HDLs. Os dados dos planos de reflexão utilizados para realizar os cálculos referentes à estrutura cristalina se encontram listados na Tabela 4.

**Tabela 4** – Distâncias interplanares ( $d_{hkl}$ ) e  $2\theta$  ( $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$ ) das amostras de HDLs

| N21   |       |       | N31   |       |       | Z21   |       |       | Z31 |       |  |
|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-----|-------|--|
| hkl   | 2θ    | d (Å) | 2θ  | d (Å) |  |
| (003) | 11,16 | 7,92  | 11,88 | 7,44  | 11,88 | 7,44  | 11,22 | 7,88  |     |       |  |
| (006) | 22,44 | 3,96  | 23,68 | 3,75  | 23,68 | 3,75  | 22,44 | 3,96  |     |       |  |
| (012) | 34,78 | 2,58  | 34,88 | 2,57  | 34,88 | 2,57  | 34,78 | 2,58  |     |       |  |
| (015) | 38,88 | 2,31  | 39,42 | 2,28  | 39,42 | 2,28  | 38,88 | 2,31  |     |       |  |
| (018) | 45,96 | 1,97  | 47,10 | 1,93  | 47,10 | 1,93  | 45,90 | 1,97  |     |       |  |
| (110) | 60,50 | 1,53  | 60,44 | 1,53  | 60,44 | 1,53  | 60,64 | 1,53  |     |       |  |
| (113) | 61,70 | 1,50  | 61,76 | 1,50  | 61,76 | 1,50  | 61,50 | 1,51  |     |       |  |

**Fonte:** (a autora).

Os dados cristalográficos foram obtidos através do cálculo dos parâmetros de rede **a** e **c**. O primeiro refere-se à dimensão da célula unitária e calculado por:  $a = 2 * d_{110}$ . Já o parâmetro **c**, correspondente à espessura da lamela e à distância entre elas, foi determinado pela equação  $c = \frac{3}{d_{003} + 2 * d_{006}}$ . Os valores estimados para estes parâmetros cristalográficos se encontram na Tabela 5. O sistema cristalino observado para todos os materiais do presente trabalho foi o romboédrico com polítipo do tipo 3R, pertencente ao grupo espacial  $R\bar{3}m$ . Isto é sugerido uma vez que o empilhamento das lamelas segue o valor de **c** igual a três vezes o espaçamento basal (CREPALDI, VALIM, 1998).

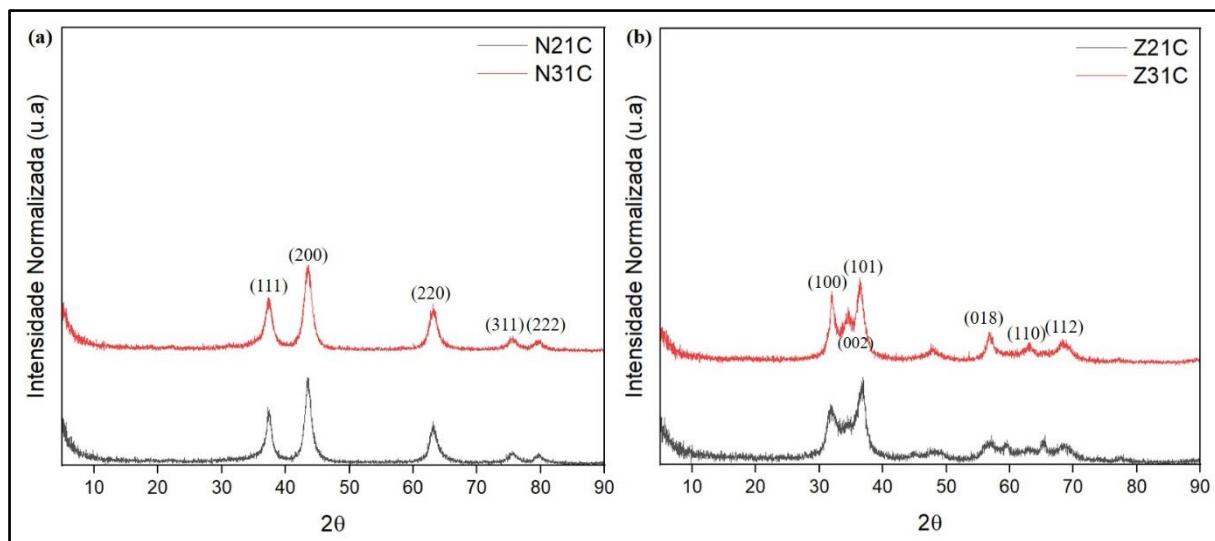
**Tabela 5** – Valores dos parâmetros da célula unitária **a** e **c** em Angstrom (Å)

| Material | “a”  | “c”   |
|----------|------|-------|
| Z21      | 3,06 | 22,42 |
| Z31      | 3,07 | 22,24 |
| N21      | 3,06 | 23,75 |
| N31      | 3,05 | 23,69 |

**Fonte:** (a autora).

Os difratogramas referentes aos óxidos mistos derivados dos HDLs são apresentados na Figura 14. Todas as amostras foram submetidas ao tratamento térmico de 550 °C por 5 horas.

**Figura 14** – Difratogramas de raios-X dos sólidos calcinados de Ni (a) e Zn (b)



**Fonte:** (a autora).

É possível afirmar que a estrutura lamelar dos HDLs foi colapsada uma vez que os picos de difração (003), característicos da estrutura em lamelas, desaparecem nos difratogramas dos materiais calcinados. Os padrões de difração de raios-X das amostras N21C e N31C apresentam os picos (111), (200), (220), (311) e (222), que são característicos do óxido de níquel (NiO) (QIAO, *et al.*, 2009). Quanto as amostras contendo zinco, pode-se observar que o DRX apresenta picos de difração (100), (002), (101), (018), (110) e (112), ou seja, os picos correspondentes ao óxido de zinco (ZnO) (HOTTES, *et al.*, 2023). Logo, os difratogramas de raios-X, confirmam que o tratamento térmico de 550 °C por 5 horas levou à formação dos óxidos dos dois metais.

Na Tabela 6 estão relacionados os picos de difração identificados com os valores correspondentes aos graus  $2\theta$ .

**Tabela 6** – Distâncias interplanares ( $d_{hkl}$ ) e  $2\theta$  ( $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$ ) dos HDLs calcinados

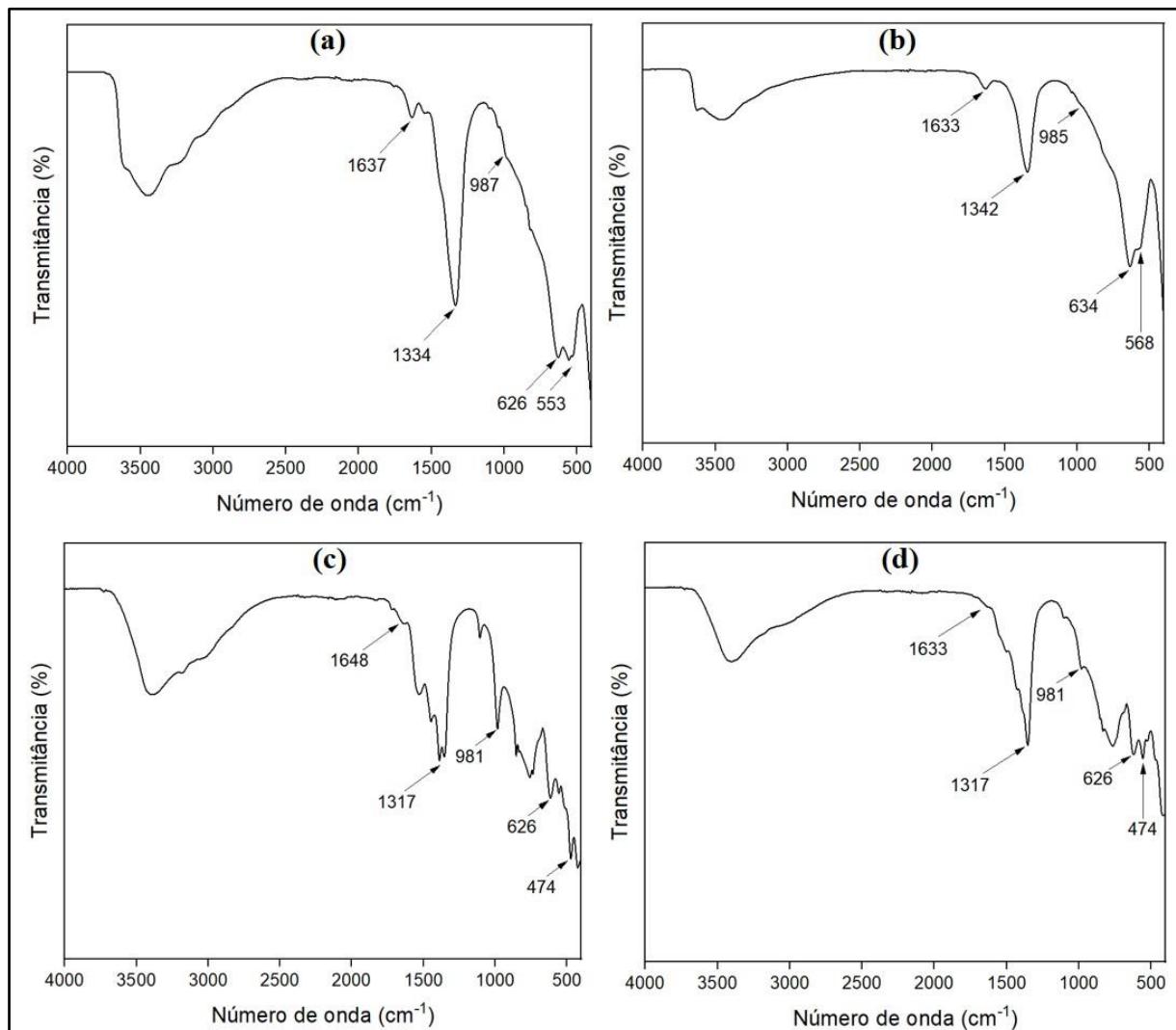
|       | N21C  | N31C  |       | Z21C  | Z31C  |
|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| hkl   | 2θ    | 2θ    | hkl   | 2θ    | 2θ    |
| (111) | 37,36 | 37,36 | (100) | 31,80 | 31,98 |
| (200) | 43,42 | 43,42 | (002) | 34,46 | 34,48 |
| (220) | 63,10 | 63,16 | (101) | 47,90 | 47,94 |
| (311) | 75,36 | 75,48 | (018) | 56,83 | 56,80 |
| (222) | 79,60 | 79,74 | (110) | 63,30 | 63,28 |
| -     | -     | -     | (112) | 68,41 | 68,44 |

**Fonte:** (a autora).

### 5.1.2. Espectroscopia no Infravermelho

A Figura 15 apresenta a sobreposição dos espectros completos de FTIR-ATR na faixa de  $4000 - 400\text{ cm}^{-1}$  para as amostras de HDLs de níquel e zinco.

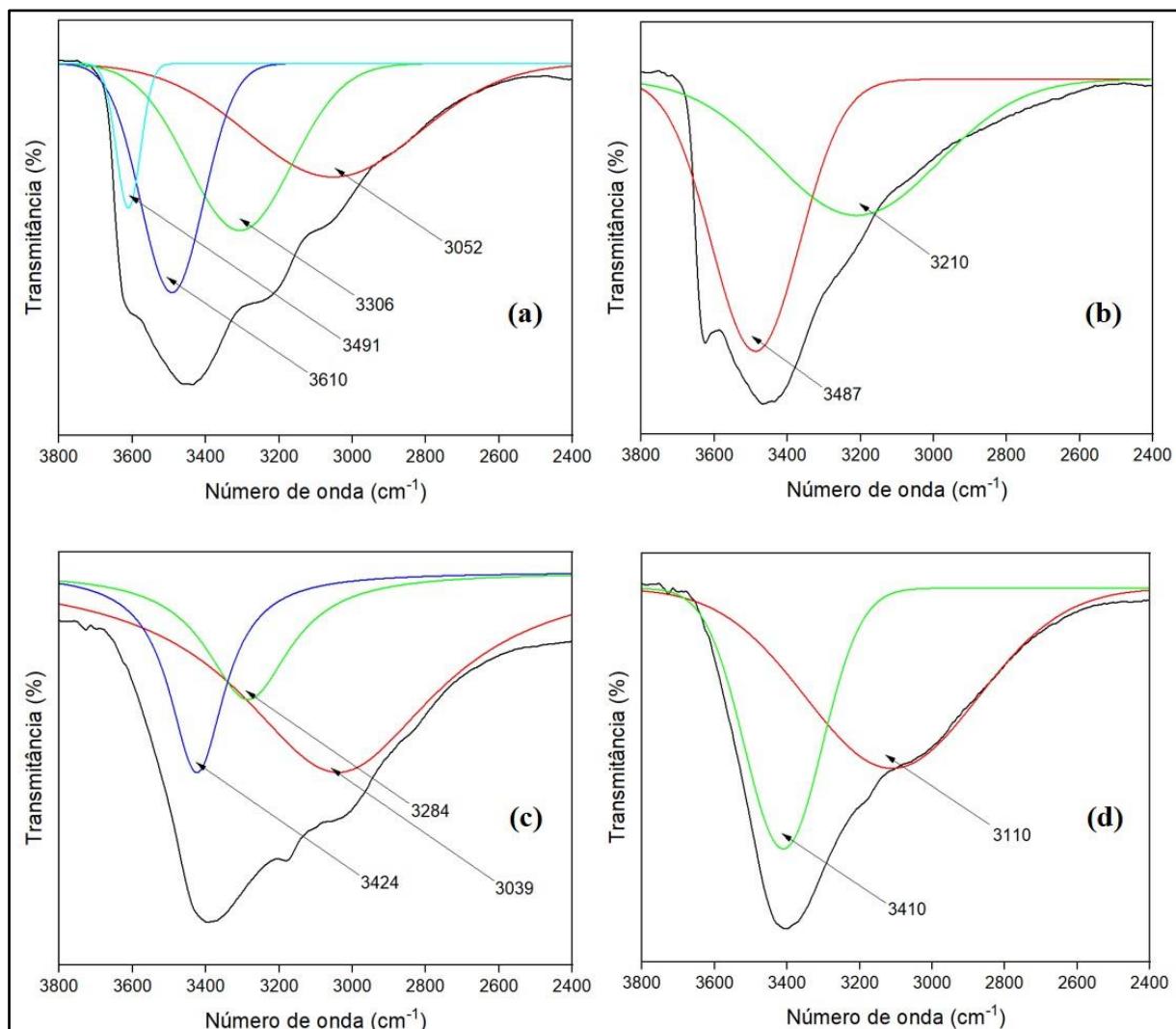
**Figura 15** – Espectros de FTIR-ATR completos dos sólidos (a) N21, (b) N31, (c) Z21 e (d) Z31.



**Fonte:** (a autora).

É possível observar a partir dos espectros completos, que as primeiras bandas presentes são bastante alargadas. Sendo assim, os espectros foram ampliados na região  $3800 - 2400\text{ cm}^{-1}$  para que fosse possível identificar as bandas que se encontram sobrepostas. Foi possível determinar os valores de número de onda correspondentes a estas bandas através da deconvolução desta região específica. A Figura 16 apresenta estes espectros deconvoluídos na faixa ampliada citada.

**Figura 16** – Espectros deconvoluídos na região de 3800-2400 cm<sup>-1</sup> dos sólidos (a) N21, (b) N31, (c) Z21 e (d) Z31.



**Fonte:** (a autora).

Os estiramentos O-H na brucita são geralmente observados em torno de 3550 cm<sup>-1</sup>. Ao analisar os espectros deconvoluídos são observadas algumas bandas com diferentes valores de número de onda. Estes valores, assim como na brucita, são atribuídos aos modos vibracionais referentes aos estiramentos das ligações O-H das moléculas de água que se encontram adsorvidas ou presentes na região interlamelar e também aos grupos hidroxilas nos vértices das lamelas. A variação numérica é explicada devido à substituição de sítios de Zn<sup>2+</sup>/Ni<sup>2+</sup> por Al<sup>3+</sup>, resultando em ligações de hidrogênio mais fortes em razão das interações eletrostáticas mais intensas (menor raio e maior carga). Sendo assim, as bandas sobrepostas aparecem em menores números de onda, uma vez que se tratam de ligações mais curtas nos HDLs (KLOPROGGE, FROST, 1999).

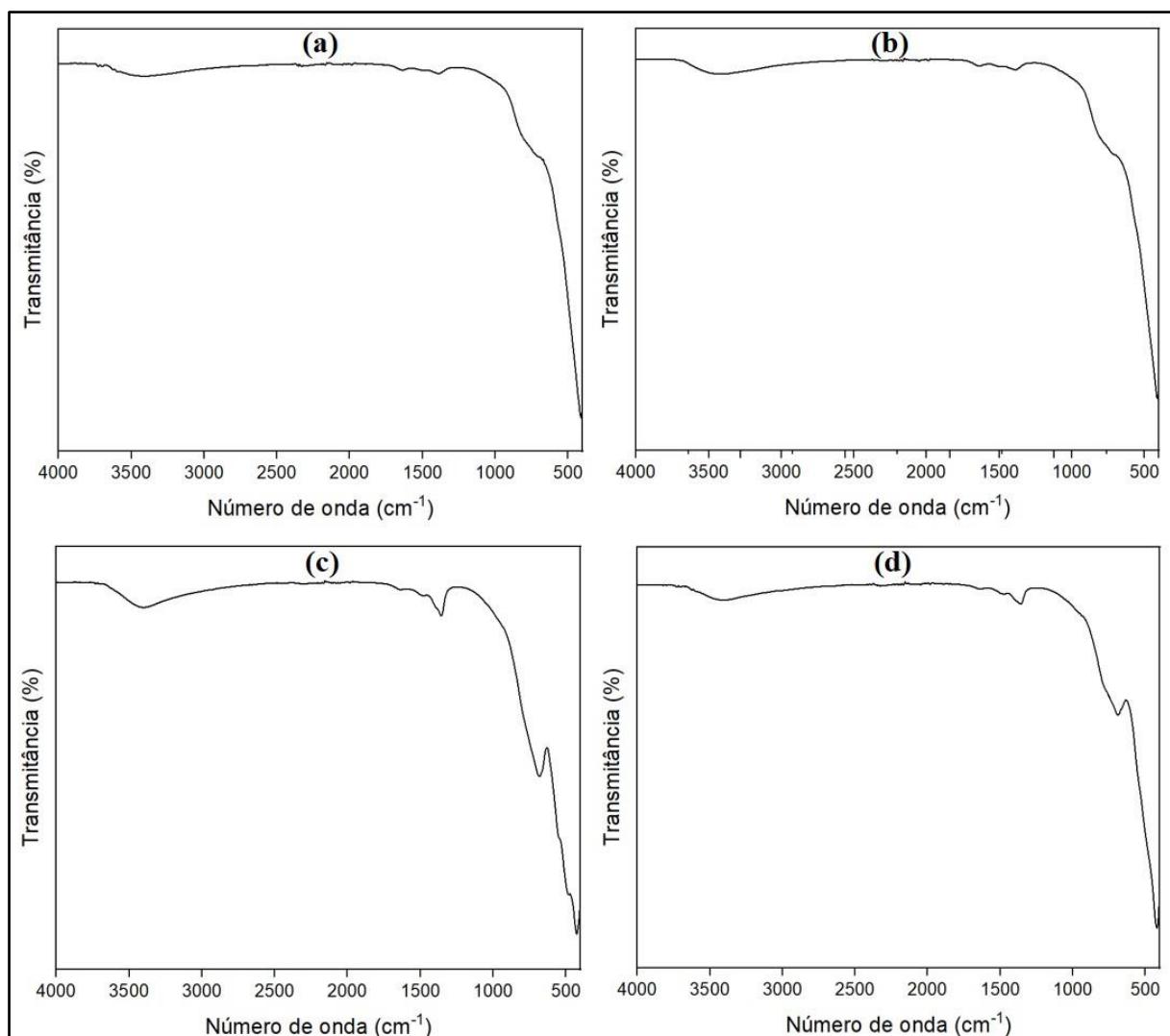
O modo de flexão das ligações H-O-H das moléculas de água intercaladas em sólidos aparece geralmente em aproximadamente  $1630\text{ cm}^{-1}$ . Nos hidróxidos duplos lamelares N21 e N31 as bandas foram observadas em  $1637$  e  $1633\text{ cm}^{-1}$ , enquanto em Z21 e Z31 elas surgiram em  $1648$  e  $1633\text{ cm}^{-1}$ .

A análise da teoria de grupos indica que o ânion carbonato, em sua forma livre e com simetria D<sub>3h</sub> (não perturbada), apresenta quatro bandas fundamentais. A primeira banda corresponde ao estiramento simétrico ( $\nu_1$ ), de simetria A<sub>1'</sub>, observada em  $1060\text{ cm}^{-1}$ . Em seguida, o estiramento antissimétrico ( $\nu_3$ ) com simetria E' ocorre em torno de  $1400\text{ cm}^{-1}$ . O modo de deformação fora do plano ( $\nu_2$ ) é geralmente registrado em  $880\text{ cm}^{-1}$ , enquanto o modo de dobramento no plano ( $\nu_4$ ) aparece aproximadamente em  $680\text{ cm}^{-1}$ . Ao observar estas regiões, nota-se que nos espectros das amostras N21, N31, Z21 e Z31 aparecem respectivamente as bandas  $1334$ ,  $1342$ ,  $1353$  e  $1317\text{ cm}^{-1}$  que possuem a base alargada, logo conclui-se que estas são correspondentes ao estiramento  $\nu_3$  do ânion carbonato intercalado. Como teoricamente sabe-se que são duas bandas para o carbonato intercalado ( $1500$  e  $1350\text{ cm}^{-1}$ ), o alargamento da banda associada ao modo  $\nu_3$  pode ser atribuído à sobreposição dessas bandas, com a de menor número de onda apresentando a maior intensidade (KLOPROGGE, FROST, 1999).

Na região de baixo número de onda, observam-se muitas bandas nos materiais. Em relação ao estiramento da ligação Al-O-H, os valores são  $987$ ,  $985$ ,  $981$  e novamente  $981\text{ cm}^{-1}$  para N21, N31, Z21 e Z31. O modo vibracional  $\nu_4$  do ânion carbonato foi observado em  $626$ ,  $634$ ,  $611$  e  $626\text{ cm}^{-1}$  para a mesma ordem da sequência anterior. Ainda que geralmente esta banda seja encontrada próximo a  $680\text{ cm}^{-1}$ , as variações são justificadas a partir das interações intermoleculares entre o ânion carbonato e o meio interlamelar (CHÂTELET, BOTTERO, *et al.*, 1996). Para finalizar, as bandas  $553$  e  $568\text{ cm}^{-1}$  dos HDLs N21 e N31 são atribuídas ao estiramento das ligações O-Ni-O das lamelas e as  $474$  e novamente  $474\text{ cm}^{-1}$  dos Z21 e Z31 às ligações O-Zn-O.

A Figura 17 apresenta a sobreposição dos espectros completos de FTIR-ATR na faixa de  $4000 - 400\text{ cm}^{-1}$  para os sólidos calcinados de níquel e zinco.

**Figura 17** – Espectros completos de FT-IR/ATR dos sólidos calcinados (a) N21C, (b) N31C, (c) Z21C e (d) Z31C.



**Fonte:** (a autora).

Conforme esperado após o processo de calcinação, os espectros no infravermelho de todos os materiais deixaram de apresentar as bandas associadas aos modos vibracionais das ligações O–H das moléculas de água, assim como as bandas relacionadas aos modos vibracionais das moléculas de carbonato (PAVLOVIC, BARRIGA, *et al.*, 2005).

#### **5.1.3. Espectrometria de Emissão Atômica com Plasma Induzido por Microondas**

O emprego da análise multielementar MP-AES, ou seja, a identificação e quantificação de elementos em uma única medição, possibilitou comparar as fórmulas químicas teóricas e experimentais dos materiais. Isto é, verificou-se o quanto dos valores usados na síntese via

método de co-precipitação correspondem ao realmente presente nas amostras. A Tabela 7 apresenta os dados teóricos planejados anteriormente à síntese dos HDLs.

**Tabela 7** – Dados teóricos desejados a partir da síntese dos HDLs

| Razão Molar | Valor de “x”  | Fórmula Teórica  |
|-------------|---|--|
| 2:1         | $x = \frac{2 \text{ mols}}{4 \text{ mols} + 2 \text{ mols}} = 0,33$ | $[M_{0,67}^{2+}Al_{0,33}^{3+}(OH)_2]^{0,33+}(CO_3)_{0,165}^{2-} \cdot nH_2O$ |
| 3:1         | $x = \frac{2 \text{ mols}}{6 \text{ mols} + 2 \text{ mols}} = 0,25$ | $[M_{0,75}^{2+}Al_{0,25}^{3+}(OH)_2]^{0,25+}(CO_3)_{0,125}^{2-} \cdot nH_2O$ |

**Fonte:** (a autora).

A escolha das duas razões molares utilizadas tanto para a síntese dos HDLs de níquel quanto de zinco é em função do valor de x. Esperava-se que fossem obtidos materiais puros, logo, para que assim sejam considerados, devem respeitar a faixa de  $0,20 \leq x \leq 0,34$  (DE ROY, 1998). Na Tabela 8 encontram-se os valores encontrados referentes ao número de mols presente em cada metal, as razões molares e as fórmulas experimentais.

**Tabela 8** – Dados experimentais da determinação dos metais divalentes e trivalentes nos HDLs

| Material | M <sup>2+</sup><br>(mol) | Al <sup>3+</sup><br>(mol) | M <sup>2+</sup> /Al | Fórmula Experimental   |
|----------|--------------------------|---------------------------|---------------------|--|
| N21      | $3,2 \times 10^{-5}$     | $1,5 \times 10^{-5}$      | 2,06                | $[Ni_{0,67}Al_{0,33}(OH)_2]^{0,33+}(CO_3)_{0,16}^{2-} \cdot nH_2O$ |
| N31      | $3,9 \times 10^{-5}$     | $1,4 \times 10^{-5}$      | 2,74                | $[Ni_{0,73}Al_{0,27}(OH)_2]^{0,27+}(CO_3)_{0,13}^{2-} \cdot nH_2O$ |
| Z21      | $2,7 \times 10^{-5}$     | $2,1 \times 10^{-5}$      | 1,26                | $[Zn_{0,56}Al_{0,44}(OH)_2]^{0,44+}(CO_3)_{0,22}^{2-} \cdot nH_2O$ |
| Z31      | $3,8 \times 10^{-5}$     | $1,7 \times 10^{-5}$      | 2,19                | $[Zn_{0,69}Al_{0,31}(OH)_2]^{0,31+}(CO_3)_{0,16}^{2-} \cdot nH_2O$ |

**Fonte:** (a autora).

É possível afirmar que a metodologia de síntese para os materiais N21 e N31 foi satisfatória, visto que as razões molares Ni/Al encontradas são bastante próximas aos valores nominais. Porém, ao avaliar os HDLs de Zn é percebido que os hidróxidos duplos formados ficaram mais distantes das razões desejadas. Ao analisar a razão Zn/Al do material Z31 é visto que, apesar de terem sido usadas as quantidades de reagente necessários para a proporção 3:1, foi obtida a 2:1. Todos os materiais, exceto o Z21, são considerados HDLs puros, uma vez que os valores encontrados para x estão entre 0,20 e 0,33 (DE ROY, 1998). A análise deste material sugere que durante a síntese houve a precipitação também de outros compostos devido ao valor de x encontrado fora da faixa supracitada.

#### **5.1.4. Análise Textural**

Os resultados da análise textural dos HDLs de níquel e zinco não calcinados e dos óxidos formados após a calcinação se encontram na Tabela 9.

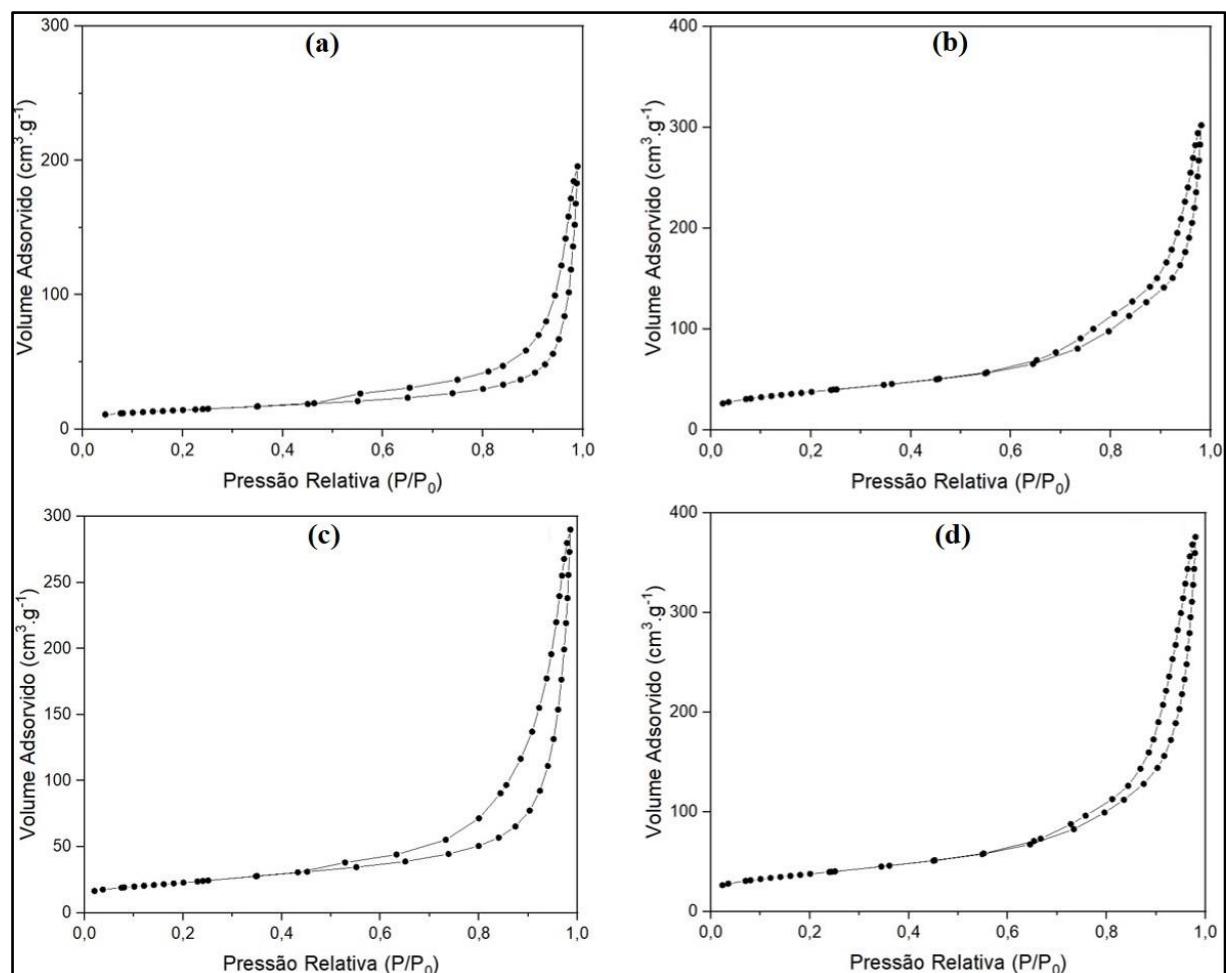
**Tabela 9** – Característica textural dos materiais não calcinados e calcinados de níquel e zinco

| <b>Material</b> | <b>Área Específica<br/>(BET/ m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>)</b> | <b>Volume de Poro<br/>(BJH/ cm<sup>3</sup>.g<sup>-1</sup>)</b> | <b>Tamanho de<br/>Poro (BJH/ nm)</b> |
|-----------------|--|--|--------------------------------------|
| <b>N21</b>      | 50,6   | 0,144  | 7,72                                 |
| <b>N21C</b>     | 134,0  | 0,324  | 5,58                                 |
| <b>N31</b>      | 80,8   | 0,254  | 8,11                                 |
| <b>N31C</b>     | 134,0  | 0,414  | 7,13                                 |
| <b>Z21</b>      | 149,0  | 0,156  | 2,68                                 |
| <b>Z21C</b>     | 119,0  | 0,327  | 6,05                                 |
| <b>Z31</b>      | 48,9   | 0,078  | 4,48                                 |
| <b>Z31C</b>     | 97,8   | 0,195  | 4,60                                 |

**Fonte:** (a autora).

Os dados experimentais confirmam o aumento da área específica após o tratamento térmico que pode ser atribuído tanto à perda de água na estrutura destes compostos quanto por modificações na porosidade (TOMASO, *et al.*, 2024). Encontram-se em diversos trabalhos valores de área específica entre 30 e 90 m<sup>2</sup>/g para materiais não calcinados. Destaca-se então o aumento percentual de 164,8% do N21 em relação à área específica do N21C, ou seja, após a etapa de calcinação. Por outro lado, percebe-se também uma redução de área do Z21 quando comparado ao Z21C. Esta variação atípica após o processo térmico pode ser em razão da reorganização da estrutura ou também em razão das impurezas observadas através do DRX e da análise elementar. No entanto, reforça-se que embora o valor do material calcinado obtido tenha sido menor do que o não calcinado, ainda se trata de um resultado bastante satisfatório. Na Figura 18 estão dispostas as isotermas obtidas para os HDLs de níquel e seus respectivos produtos após a etapa de calcinação.

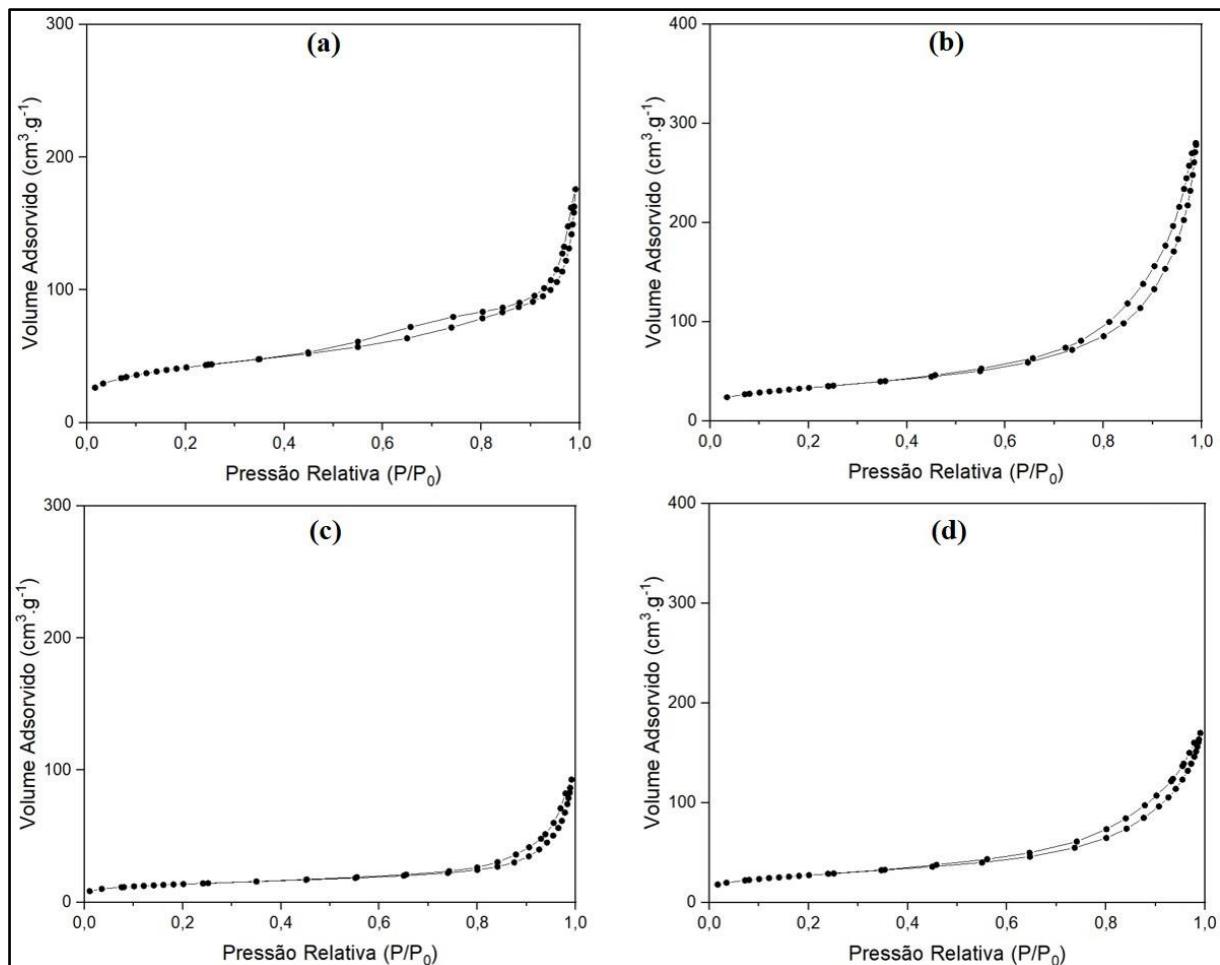
**Figura 18** – Isotermas para os HDLs de Ni e seus respectivos produtos após tratamento térmico: (a) N21, (b) N21C, (c) N31 e (d) N31C.



**Fonte:** (a autora).

Na Figura 19 são apresentadas as isotermas obtidas para os HDLs de zinco e seus respectivos produtos após etapa de calcinação.

**Figura 19** – Isotermas para os HDLs de Zn e seus respectivos produtos após tratamento térmico: (a) Z21, (b) Z21C, (c) Z31 e (d) Z31C.

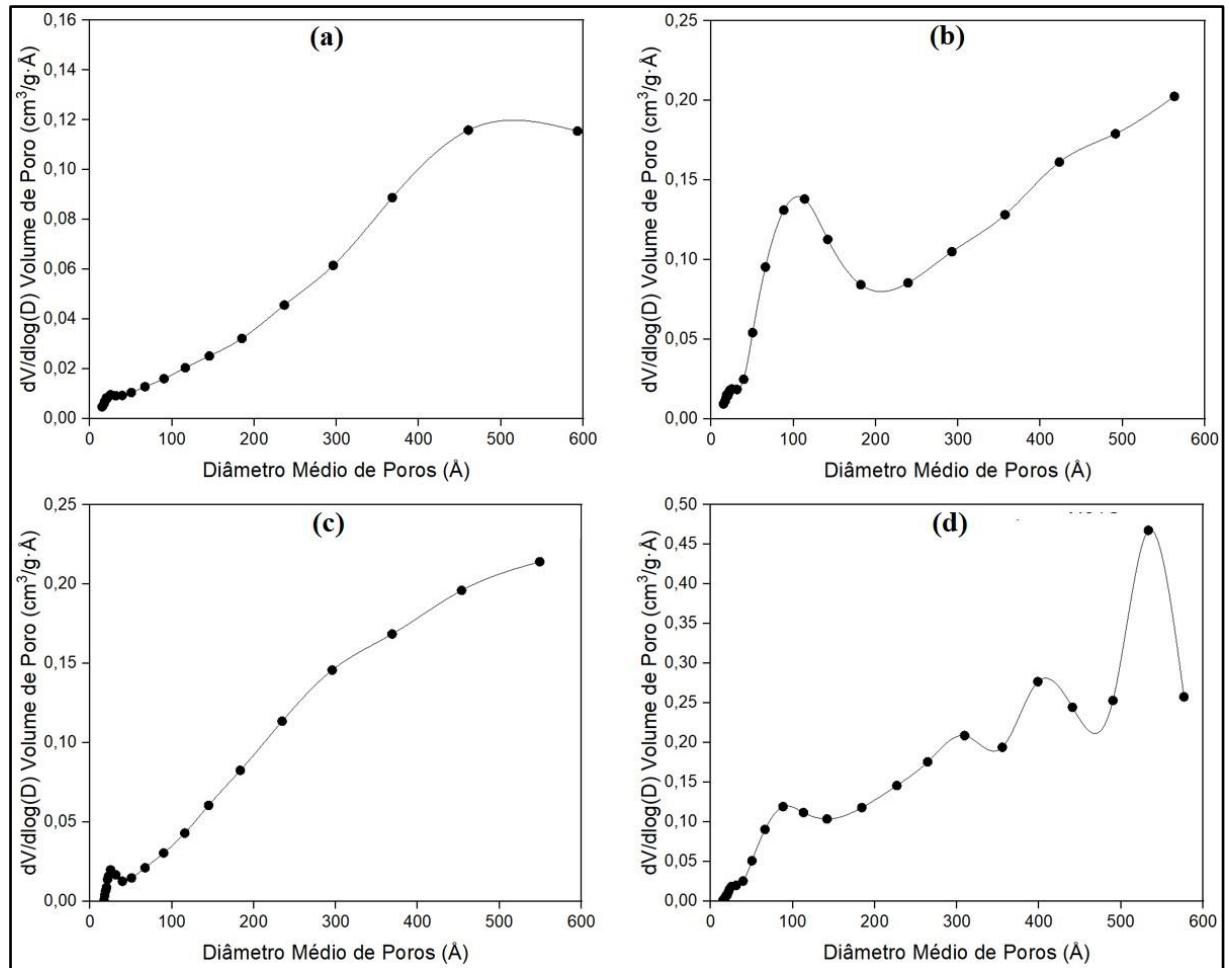


**Fonte:** (a autora).

Todas as isotermas apresentadas são do tipo IV, típica em materiais mesoporosos, que puderam ser comprovadas pela histerese do tipo H3 segundo a classificação IUPAC (SING, *et al.*, 1985).

Foram também comparadas as curvas de distribuição do tamanho de poros dos materiais obtidas através do volume adsorvido, dado pela equação  $\frac{(\Delta V)}{(\Delta D)} \times D$ , em relação ao diâmetro médio da dimensão dos mesmos.  $\Delta V$  se refere à variação do volume incremental, que corresponde à diferença no volume de poros acumulado entre dois tamanhos de poros consecutivos, e  $\Delta D$  é a variação do diâmetro médio denominado pelo termo  $D$ . Na Figura 20 estão dispostas as curvas para os HDLs de níquel e seus respectivos produtos após a etapa de calcinação.

**Figura 20** – Distribuição do tamanho de poros dos materiais de níquel: (a) N21, (b) N21C, (c) N31 e (d) N31C.

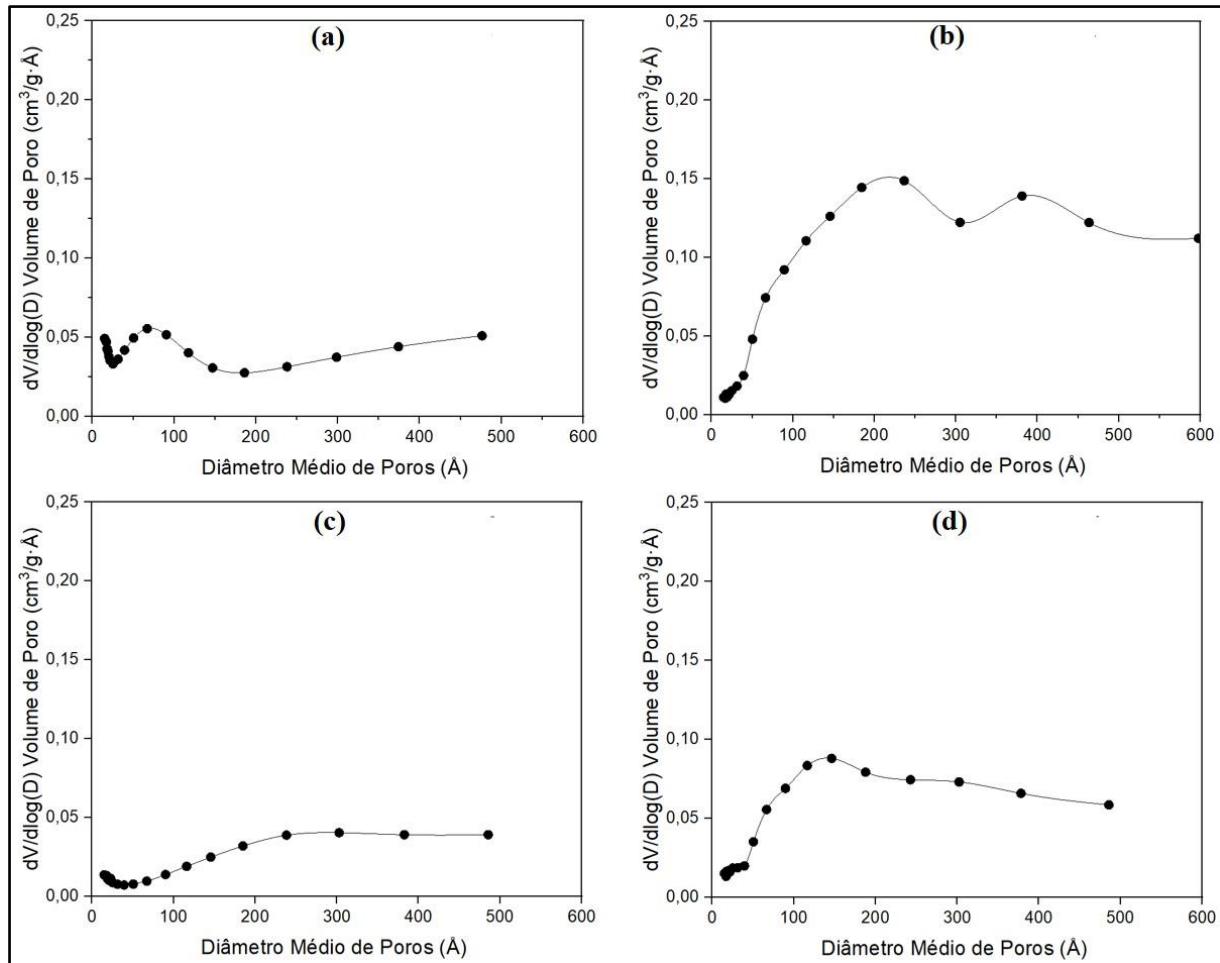


**Fonte:** (a autora).

O material N21 apresenta uma distribuição de poros relativamente uniforme, com um aumento no volume adsorvido para poros com diâmetro acima de 200  $\text{\AA}$ , indicando a predominância de mesoporos e macroporos. No N21C observa-se um pico significativo de volume adsorvido em poros entre 50 e 150  $\text{\AA}$ , seguido por uma estabilização para poros maiores. Isso indica que o material passou por uma modificação que favoreceu a formação de microporos e mesoporos, em detrimento dos macroporos. O material N31 exibe uma clara predominância de macroporos, com o volume adsorvido aumentando continuamente até 500  $\text{\AA}$ . Isso sugere que o N31 possui uma estrutura mais aberta, caracterizada por poros maiores. Similar ao N21C, o material N31C mostra uma maior adsorção em poros menores (50–150  $\text{\AA}$ ), embora apresente menor volume adsorvido em relação ao N31 em poros maiores. Isso reflete que o tratamento térmico realizado reduziu a proporção de macroporos em favor de microporos e mesoporos.

Na Figura 21, podem ser vistas as curvas referentes aos materiais de zinco antes e após o tratamento térmico.

**Figura 21** – Distribuição do tamanho de poros dos materiais de zinco: (a) Z21, (b) Z21C, (c) Z31 e (d) Z31C.



**Fonte:** (a autora).

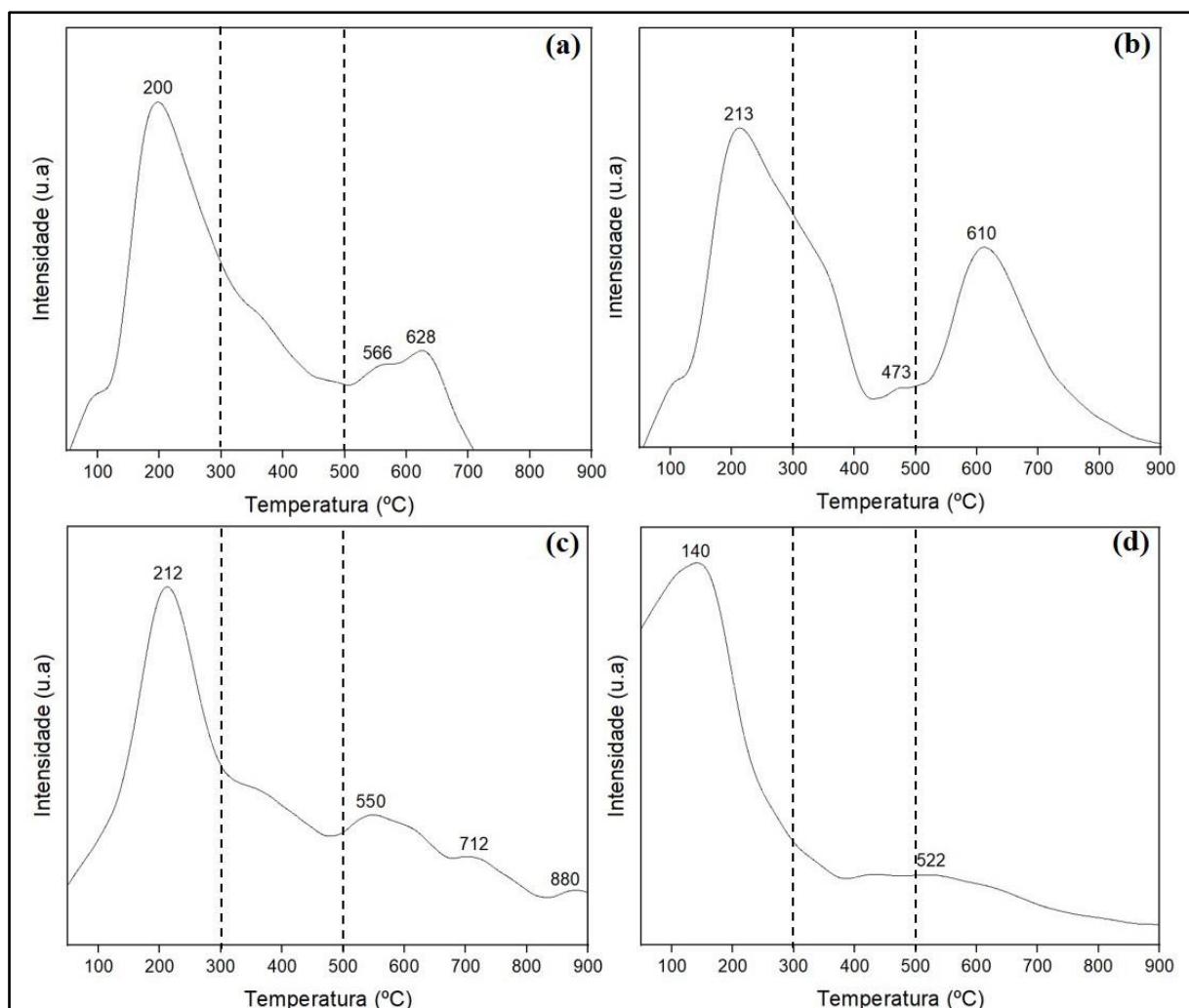
O Z21 exibe predominância de poros grandes ( $>200\text{ \AA}$ ), com um volume adsorvido crescente ao longo da faixa, indicando baixa microporosidade e maior proporção de macroporos. O Z21C apresenta um comportamento concentrado em poros pequenos ( $<100\text{ \AA}$ ), com um aumento substancial do volume adsorvido nessa faixa. Esse comportamento reflete modificações estruturais similares às observadas na N21C, com maior criação de mesoporos pequenos. O Z31 mostrou uma distribuição mais uniforme em poros médios (100–400 Å), com comportamento semelhante ao da amostra N31, mas com menor volume adsorvido geral. Por fim, o Z31C apresenta uma suavização da distribuição de poros, mantém o equilíbrio em poros médios, mas com leve redução no volume adsorvido total. Logo, é possível afirmar que, como o volume adsorvido nos poros menores aumentou, sugerindo uma maior densidade de poros de tamanho menor, a calcinação contribuiu na maioria dos materiais para o aumento da área específica.

### 5.1.5. Dessorção à Temperatura Programada de CO<sub>2</sub>

O TPD se trata de uma técnica usada para quantificar a basicidade, onde ocorre adsorção de CO<sub>2</sub> na superfície dos materiais à temperatura ambiente e a dessorção do mesmo à medida que há o aumento gradual da temperatura. A força dos sítios básicos presentes é determinada através da intensidade na qual o gás carbônico se desprende em função da temperatura. Nos gráficos, são gerados picos que representam a liberação de CO<sub>2</sub> adsorvido em diferentes tipos de sítios básicos. A análise desses perfis permite avaliar a distribuição e a força dos sítios básicos das amostras (ROSSI, *et al.*, 2014).

Na Figura 22 estão apresentados os perfis de dessorção de CO<sub>2</sub> dos materiais de níquel e zinco calcinados.

**Figura 22** – Perfis de dessorção de CO<sub>2</sub> nos materiais de Ni e Zn calcinados: (a) N21C, (b) N31C, (c) Z21C e (d) Z31C.



**Fonte:** (a autora).

O perfil do material N21C apresenta três picos de dessorção, em aproximadamente 200 °C, 566 °C e 628 °C. O pico a 200 °C indica a presença de sítios básicos moderados, enquanto os picos a 566 °C e 628 °C representam sítios básicos mais fortes. Na N31C, os picos de dessorção aparecem em 213 °C, 473 °C e 610 °C. Esses picos sugerem a presença de uma mistura equilibrada de sítios básicos moderados e fortes, com um pico intermediário em 473 °C. A distribuição intermediária dos picos nessa amostra indica que N31C possui uma variedade de sítios básicos, sendo semelhante à N21C, mas com uma distribuição ligeiramente diferente dos sítios fortes e moderados. O perfil de TPD-CO<sub>2</sub> da amostra Z21C exibe picos em 212 °C, 550 °C, 712 °C e 880 °C. A presença de picos em temperaturas elevadas, principalmente em 880 °C, indica a existência de sítios básicos muito fortes, que requerem alta energia para dessorver o CO<sub>2</sub>. Por fim, a Z31C apresenta picos em 140 °C e 522 °C. O pico a 140 °C indica sítios básicos fracos, que liberam o CO<sub>2</sub> a temperaturas baixas, enquanto o pico a 522 °C representa a presença de alguns sítios básicos moderados. Através da determinação da área pela integração da curva, calculou-se a basicidade específica das amostras em termos de moles de CO<sub>2</sub> por grama de amostra. Na Tabela 10, os valores estimados encontram-se apresentados.

**Tabela 10** – Valores estimados da basicidade em mmol

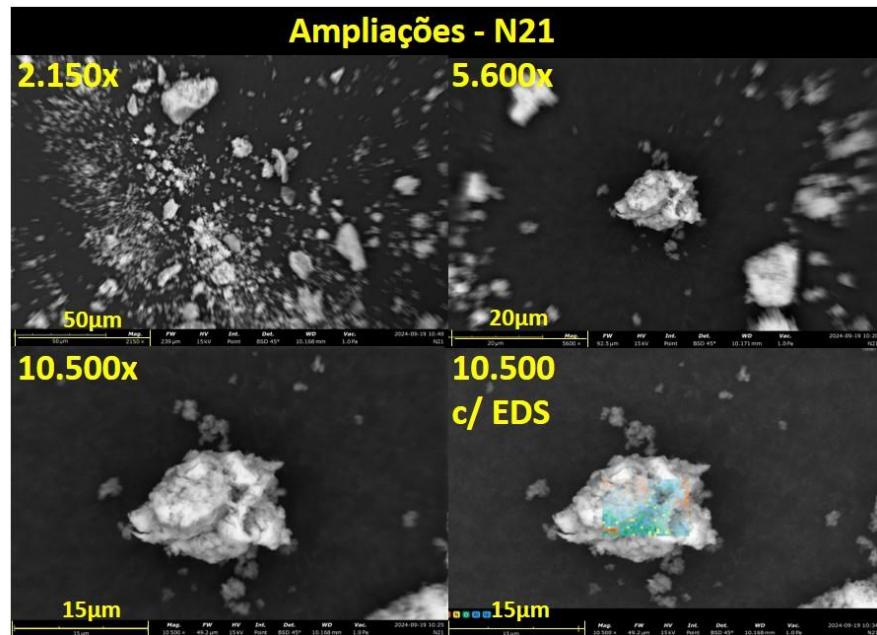
| Material | Basicidade (mmol) |
|----------|-------------------|
| N21C     | 0,346             |
| N31C     | 0,391             |
| Z21C     | 0,463             |
| Z31C     | 0,707             |

**Fonte:** (a autora).

#### **5.1.6. Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X**

A Figura 23 apresenta as micrografias do HDL Ni-Al 2:1 ampliadas em 2.150x, 5.600x e 10.500x.

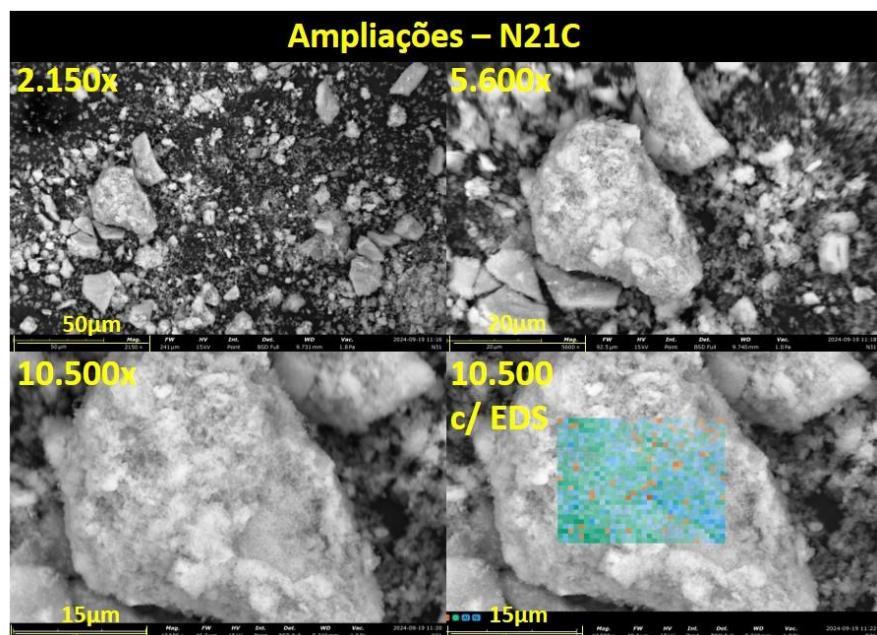
**Figura 23** – Micrografias do HDL de Ni 2:1 não calcinado



**Fonte:** (a autora).

A Figura 24 apresenta as micrografias do sólido N21, após tratamento térmico, ampliadas em 2.150x, 5.600x e 10.500x.

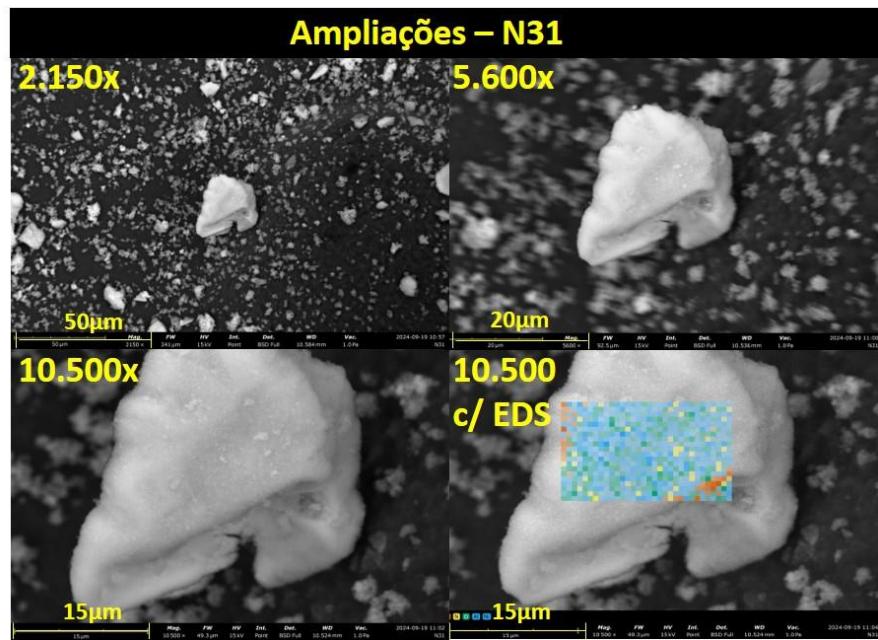
**Figura 24** – Micrografias do HDL de Ni 2:1 calcinado



**Fonte:** (a autora).

A Figura 25 apresenta as micrografias do HDL Ni-Al 3:1 ampliadas em 2.150x, 5.600x e 10.500x.

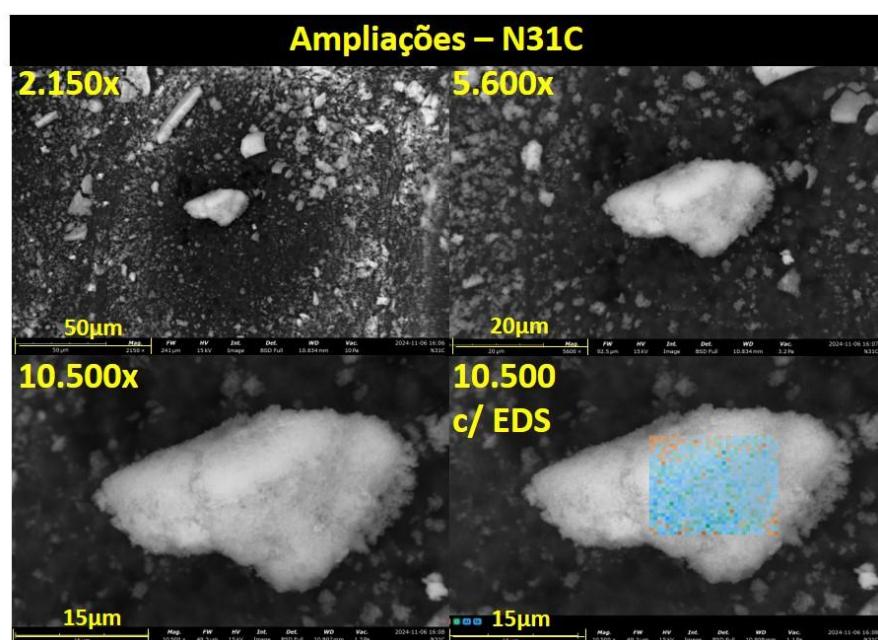
**Figura 25** – Micrografias do HDL de Ni 3:1 não calcinado



**Fonte:** (a autora).

A Figura 26 apresenta as micrografias do sólido N31, após tratamento térmico, ampliadas em 2.150x, 5.600x e 10.500x.

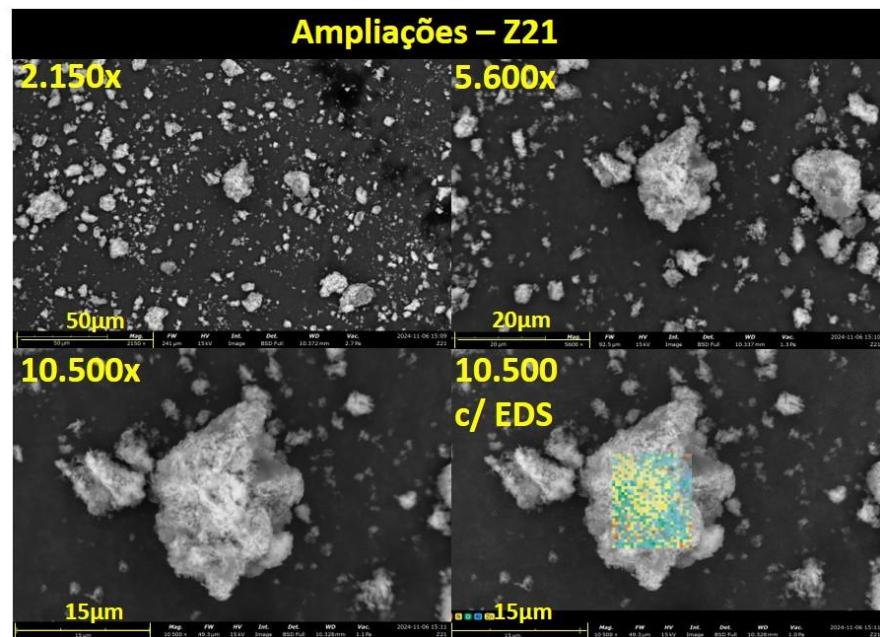
**Figura 26** – Micrografias do HDL de Ni 3:1 calcinado



**Fonte:** (a autora).

A Figura 27 apresenta as micrografias do HDL Zn-Al 2:1 ampliadas em 2.150x, 5.600x e 10.500x.

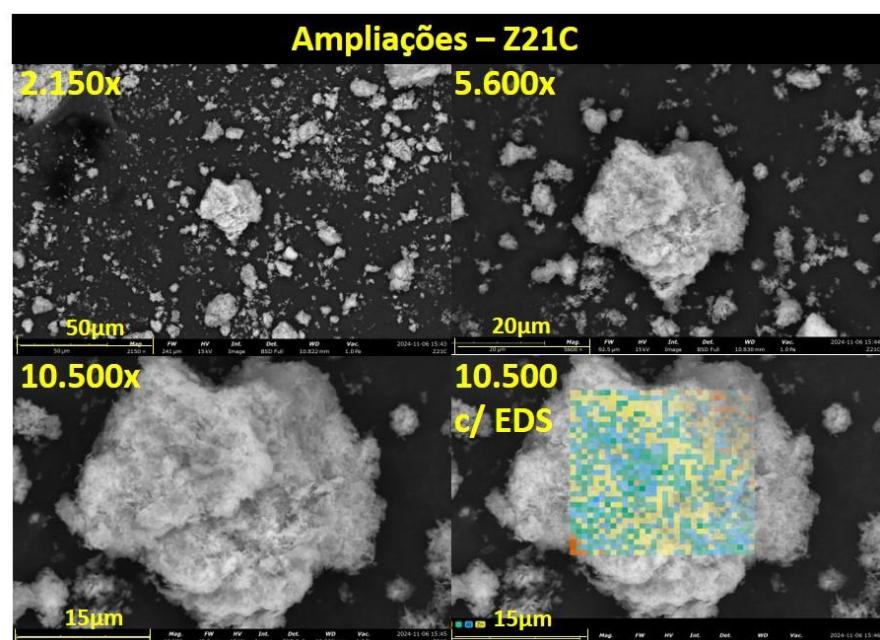
**Figura 27 – Micrografias do HDL de Zn 2:1 não calcinado**



**Fonte:** (a autora).

A Figura 28 apresenta as micrografias do sólido Z21, após tratamento térmico, ampliadas em 2.150x, 5.600x e 10.500x.

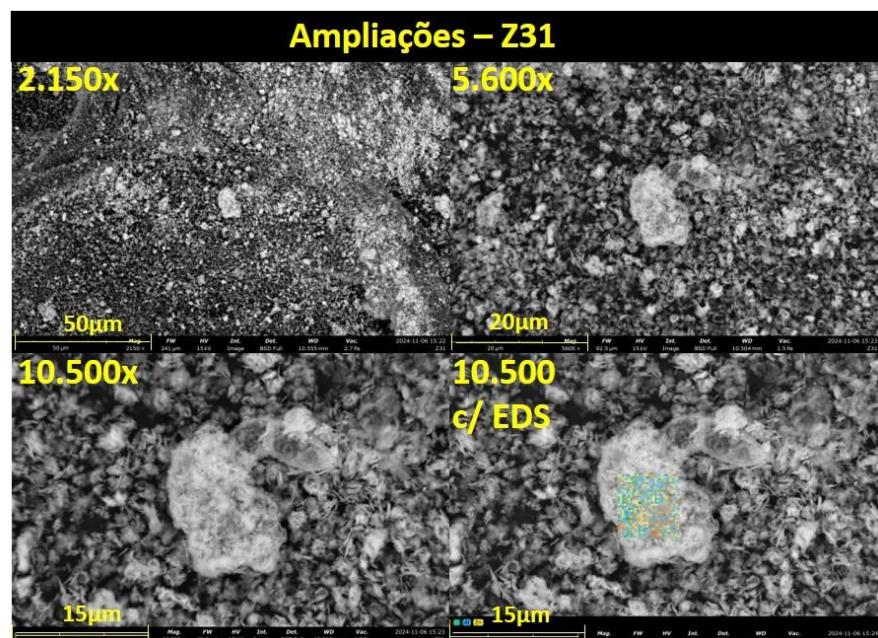
**Figura 28 - Micrografias do HDL de Zn 2:1 calcinado**



**Fonte:** (a autora).

A Figura 29 apresenta as micrografias do HDL Zn-Al 3:1 ampliadas em 2.150x, 5.600x e 10.500x.

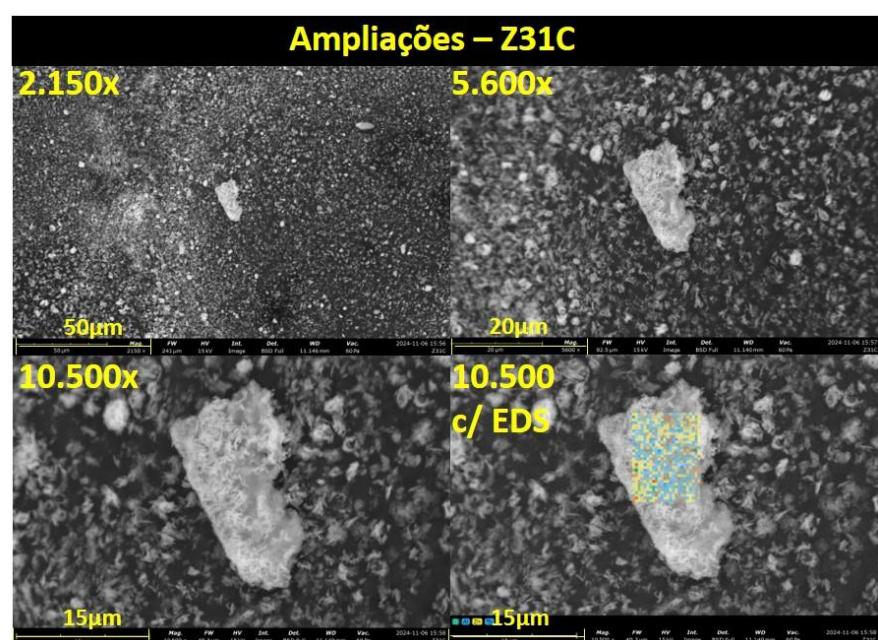
**Figura 29** – Micrografias do HDL de Zn 3:1 não calcinado



**Fonte:** (a autora).

A Figura 30 apresenta as micrografias do sólido Z31, após tratamento térmico, ampliadas em 2.150x, 5.600x e 10.500x.

**Figura 30** – Micrografias do HDL de Zn 3:1 calcinado



**Fonte:** (a autora).

Ao analisar as imagens de todos os materiais, foi evidenciada a existência de aglomerados de partículas com diferentes tamanhos, formas e superfícies rugosas.

A Tabela 11 apresenta a concentração atômica dos elementos dada pelo EDS e a razão molar entre os metais divalentes e trivalentes para todos os materiais na região na qual foram mapeados.

**Tabela 11 – Quantificação elementar do EDS e a razão entre  $M^{2+}/M^{3+}$**

| <b>Material</b> | <i>Concentração Atômica dos Elementos em %</i> |          |          |           |           |           | <b>Razão<br/><math>M^{2+}/M^{3+}</math></b> |
|-----------------|--|----------|----------|-----------|-----------|-----------|---|
|                 | <b>C</b>                                       | <b>O</b> | <b>N</b> | <b>Zn</b> | <b>Ni</b> | <b>Al</b> |   |
| <b>N21</b>      | 25,22  | 52,79    | 4,56     | -         | 11,94     | 5,50      | 2,17  |
| <b>N21C</b>     | 7,47   | 54,71    | -        | -         | 23,21     | 14,65     | 1,58  |
| <b>N31</b>      | 14,85  | 60,18    | 2,45     | -         | 15,90     | 6,62      | 2,40  |
| <b>N31C</b>     | 16,71  | 50,16    | -        | -         | 23,44     | 9,69      | 2,42  |
| <b>Z21</b>      | 14,82  | 65,33    | 2,36     | 8,90      | -         | 8,60      | 1,04  |
| <b>Z21C</b>     | 12,48  | 56,35    | -        | 14,69     | -         | 16,49     | 0,89  |
| <b>Z31</b>      | 27,93  | 56,62    | 2,47     | 10,07     | -         | 5,38      | 1,87  |
| <b>Z31C</b>     | 38,26  | 44,60    | -        | 7,27      | -         | 9,57      | 0,76  |

**Fonte:** (a autora).

O EDS confirmou a presença dos elementos já esperados em cada amostra, com exceção do térbio (Tb) na amostra Z31C que pode ser desconsiderado por seu valor estar abaixo de 0,5%. O carbono, identificado em todas as amostras, embora presente na forma de carbonato ( $\text{CO}_3^{2-}$ ), deve ser atribuído ao adesivo necessário para a análise ser processada. As razões molares determinadas através desta análise confirmam a suposição feita a partir dos resultados do MP-AES. Logo, é possível afirmar mais uma vez que os materiais de níquel apresentam valores experimentais mais próximos dos valores da mistura de síntese do que os de zinco. Além disso, a teoria de que o composto Z31 se aproxima na realidade de um HDL de Zn na proporção 2:1 também é reforçada.

## 5.2. Avaliação Catalítica

### 5.2.1. Análise dos Ésteres Metílicos por Ressonância Magnética Nuclear de $^1\text{H}$

Os espectros foram processados através do *software* TopSpin (versão 4.0.6). Ao analisar os mesmos, foram observados principalmente os sinais em  $\delta$  2,3 ppm e em  $\delta$  3,6 ppm. Em todos os testes catalíticos, foi constatado o tripléto correspondente aos ácidos graxos, associados aos prótons metilênicos  $\alpha$ -carbonílicos (-CH<sub>2</sub>COO-). No entanto, nem sempre foi possível observar o simpleto característico da formação de ésteres metílicos (-

$\text{COOCH}_3$ ) (DOUDIN, 2021). Assim, sugere-se que, nos espectros nos quais o simpleto apresentou baixa intensidade ou esteve ausente, não ocorreu a formação de biodiesel.

### 5.2.2. Cálculo da Conversão dos Ésteres

Os valores calculados para a integração da área dos sinais  $\delta$  2,3 ppm e 3,6 ppm foram utilizados para identificar se houve ou não conversão do óleo de soja em biodiesel. A Tabela 12 apresenta os resultados a partir dos valores aplicados na fórmula determinada por Gelbard em 1995. Nela são detalhadas as condições reacionais às quais os materiais em diferentes quantidades foram submetidos.

**Tabela 12 – Resultados experimentais referentes aos testes catalíticos**

| Material | Razão Álcool/ Óleo | % m/m de catalisador | Temperatura | Tempo (horas) | Conversão (%) |
|----------|--------------------|----------------------|-------------|---------------|---------------|
| N21      | 6:1                | 1,5                  | 65 °C       | 2             | 0,00          |
| N21      | 6:1                | 2,5                  | 65 °C       | 2             | 0,00          |
| N21C     | 6:1                | 1,5                  | 65 °C       | 2             | 0,00          |
| N21C     | 6:1                | 2,5                  | 65 °C       | 2             | 0,02          |
| N31      | 6:1                | 1,5                  | 65 °C       | 2             | 0,00          |
| N31      | 6:1                | 2,5                  | 65 °C       | 2             | 0,00          |
| N31C     | 6:1                | 1,5                  | 65 °C       | 2             | 0,00          |
| N31C     | 6:1                | 2,5                  | 65 °C       | 2             | 0,00          |
| Z21      | 6:1                | 1,5                  | 65 °C       | 2             | 0,00          |
| Z21      | 6:1                | 2,5                  | 65 °C       | 2             | 0,01          |
| Z21C     | 6:1                | 1,5                  | 65 °C       | 2             | 0,08          |
| Z21C     | 6:1                | 2,5                  | 65 °C       | 2             | 0,29          |
| Z31      | 6:1                | 1,5                  | 65 °C       | 2             | 0,03          |
| Z31      | 6:1                | 2,5                  | 65 °C       | 2             | 0,03          |
| Z31C     | 6:1                | 1,5                  | 65 °C       | 2             | 0,07          |
| Z31C     | 6:1                | 2,5                  | 65 °C       | 2             | 0,19          |
| HT21     | 30:1               | 3,0                  | 65 °C       | 6             | 5,53          |
| HT21     | 30:1               | 3,0                  | 65 °C       | 6             | 4,15          |
| HT21C    | 30:1               | 3,0                  | 65 °C       | 6             | 4,85          |
| HT31     | 30:1               | 3,0                  | 65 °C       | 6             | 5,15          |
| HT31     | 30:1               | 3,0                  | 80 °C       | 6             | 11,39         |
| HT31C    | 30:1               | 3,0                  | 65 °C       | 6             | 4,89          |

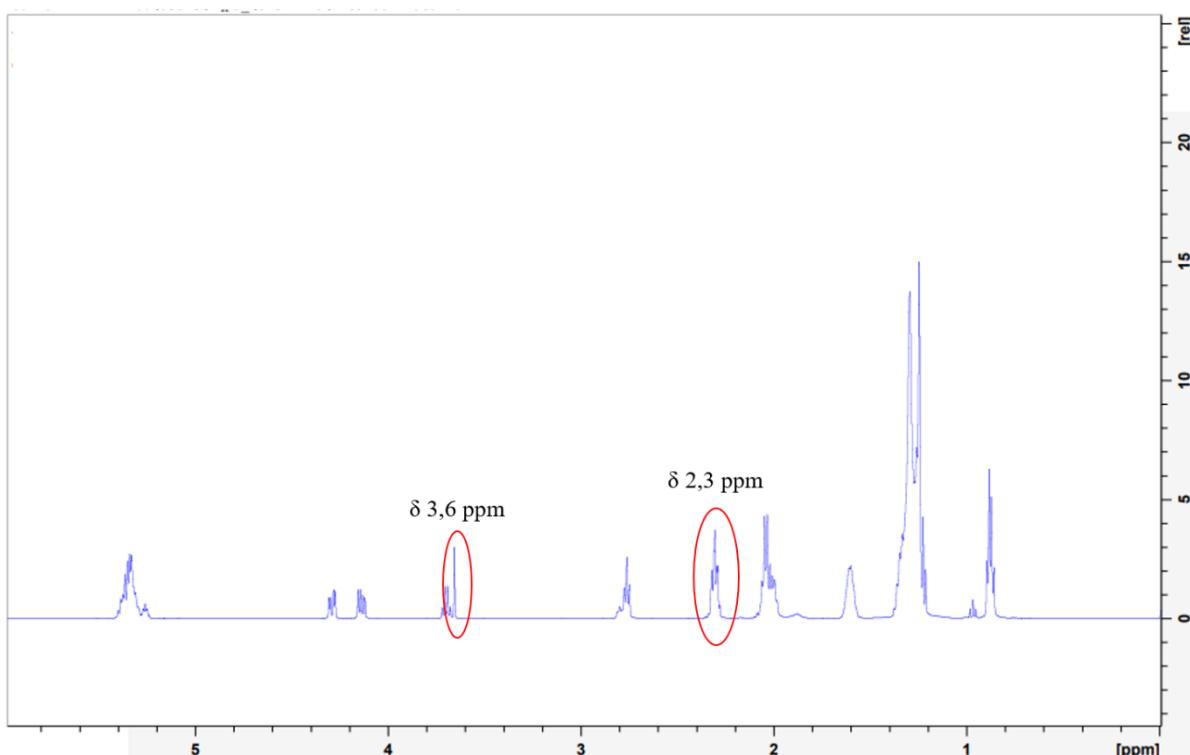
**Fonte:** (a autora).

Os materiais N21, N31, Z21 e Z31, e suas respectivas versões calcinadas (N21C, N31C, Z21C e Z31C), demonstraram baixas conversões, com valores que não ultrapassaram 0,3%. Os

dados experimentais sugerem que, nas condições testadas, as propriedades catalíticas dos mesmos não foram totalmente exploradas e, por isso, é necessário ajustar os parâmetros reacionais. É possível afirmar a partir da análise dos resultados que os desempenhos catalíticos não foram satisfatórios. Isto é, foram apresentados valores de conversões muito baixos, sendo menores que 1% ou até mesmo iguais a zero. A baixa eficiência obtida sob as condições iniciais sugere a necessidade de modificações na reação, como tempos mais prolongados e temperaturas mais elevadas, a fim de que os resultados obtidos sejam melhorados. Em suma, acredita-se que as condições empregadas não foram suficientes para ativar ou explorar adequadamente o potencial catalítico desses materiais.

As hidrotalcitas testadas foram usadas como referência comparativa no estudo, dado que já são conhecidas por sua boa performance na produção de biodiesel (BRITO, *et al.*, 2009). Elas apresentaram resultados superiores às demais amostras, especialmente o material HT31, que atingiu 11,39% de conversão em condições de 80 °C e 6 horas de reação. Esse resultado confirma a necessidade de aumento das temperaturas e nos tempos e maior quantidade de álcool em excesso para reações de transesterificação com alta eficiência. A Figura 31 apresenta o espectro de  $^1\text{H}$  RMN referente ao teste realizado com o material HT31. Supõe-se então que o restante dos materiais poderia ter desempenho semelhante ou superior caso as condições fossem otimizadas. Porém, ainda que as HTs tenham apresentado valores de conversão de fato destaca-se que também poderiam ter suas condições modificadas para melhores resultados. Nota-se que o maior valor convertido de óleo de soja em biodiesel é dado justamente pelo material que foi submetido a reação com maior temperatura.

**Figura 31** – Espectro de RMN  $^1\text{H}$  do biodiesel sintetizado com o 3% de massa de catalisador, razão álcool/óleo 30:1, 80 °C por 6 horas utilizando o material HT31.



**Fonte:** (a autora).

É sabido que a calcinação é um processo que modifica as propriedades estruturais e texturais dos catalisadores, tornando-os mais ativos em algumas condições (JULIANTI, *et al.*, 2017). No entanto, mais uma vez, em razão dos parâmetros reacionais não terem sido ideais, não foi possível observar as vantagens oferecidas nos catalisadores calcinados. Reforça-se a necessidade de que as condições experimentais empregadas sejam ajustadas para explorar plenamente seu potencial catalítico incluindo o efeito da calcinação a partir de parâmetros reacionais mais favoráveis. Contudo, após comparar os resultados dos materiais de níquel e zinco com as hidrotalcitas não pode-se dizer que os mesmos sejam inadequados, mas sim que ajustes mais refinados nas condições reacionais podem resultar em desempenhos mais competitivos. Portanto, recomenda-se a realização de experimentos adicionais para otimizar as variáveis: temperatura, tempo de reação, proporção óleo/ álcool e quantidade de catalisador. Desta forma, esta abordagem permitirá avaliar plenamente as propriedades catalíticas dos materiais desenvolvidos.

Os demais espectros de RMN  $^1\text{H}$  estão disponíveis respectivamente, nas figuras 1 - 21 do Apêndice 1.

## **6. CONCLUSÕES**

Neste trabalho, buscou-se o desenvolvimento, caracterização e avaliação de materiais para aplicação como catalisadores heterogêneos na produção de biodiesel. Todos os materiais produzidos foram derivados de HDLs de níquel e zinco, onde variou-se não somente o  $M^{2+}$ , mas também a razão molar entre o metal divalente e trivalente e se eles foram tratados termicamente ou não.

Os difratogramas de DRX além de confirmarem as estruturas lamelares também constataram a cristalografia conferida ao HDLs intercalados com  $CO_3^{2-}$  e a formação dos óxidos do tipo periclásio (NiO e ZnO) após a calcinação.

A partir dos espectros de FTIR-ATR foi possível identificar grupos funcionais, analisar a estrutura molecular ao identificar compostos e detectar possíveis impurezas presentes nos materiais.

As análises referentes à composição química dos materiais foram realizadas através das técnicas MP-AES e EDS, as quais confirmaram a presença dos elementos previamente esperados. Além de terem possibilitado comparar os valores nominais de mistura de síntese e experimentais em relação a razão molar dos metais utilizados assim como determinar as fórmulas químicas.

Foi investigada a característica textural de cada uma das superfícies através da adsorção/dessorção de  $N_2$  e é possível afirmar que a temperatura influencia diretamente na porosidade dos mesmos. Após a calcinação houve o aumento da área específica em todos os materiais, exceto do Z21 para o Z21C. Os resultados obtidos através do método BJH consolidam a mesoporosidade dos materiais classificada pelas isotermas do tipo IV com histerese H3.

O TPD possibilitou determinar a distribuição e a intensidade da força dos sítios básicos dos materiais através dos perfis de dessorção de  $CO_2$ . A basicidade específica calculada através da integração da curva definiu quão básicos os materiais são.

Já as micrografias, que mostraram a morfologia dos materiais em alta resolução, permitiram avaliar a dispersão, forma e superfície das partículas.

A comparação com hidrotalcitas nos testes catalíticos mostrou que as condições reacionais devem ser ajustadas, pois são determinantes para o sucesso da transesterificação. Embora os catalisadores desenvolvidos não tenham apresentado desempenho competitivo nas condições testadas, suas propriedades estruturais e texturais indicam que há um potencial significativo para melhorias, desde que ajustes experimentais sejam realizados.

Assim, recomenda-se a realização de estudos futuros que explorem condições reacionais otimizadas, como maior temperatura, tempos mais longos de reação e excesso de álcool. Acredita-se que esses esforços poderão confirmar a viabilidade dos catalisadores desenvolvidos para aplicação industrial, contribuindo para avanços na produção sustentável de biodiesel e redução da dependência de combustíveis fósseis.

## **7. SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS**

- Realizar novos testes catalíticos com temperaturas mais elevadas e tempos de reação mais longos visando otimizar as condições reacionais;
- Testar também diferentes razões óleo/álcool e quantidades de catalisador;
- Explorar a avaliação catalítica após o ajuste dos parâmetros citados;
- Investigar outros cátions divalentes e trivalentes, além de Ni e Zn, para a síntese dos HDLs a fim de avaliar as propriedades alcançadas a partir de outras combinações metálicas;
- Avaliar o impacto de diferentes ânions intercalados, como o nitrato ( $\text{NO}_3^{2-}$ ), na estrutura e atividade catalítica;
- Analisar a regeneração dos catalisadores após ciclos de uso, avaliando sua durabilidade;
- Explorar o uso dos materiais em outras reações catalíticas que necessitam de sítios básicos, como reações de condensação.

## 8. REFERÊNCIAS

- ABUSWEIREH, R. S., RAJAMOHAN, N., VASSEGHIAN, Y. *Enhanced production of biodiesel using nanomaterials: A detailed review on the mechanism and influencing factors.* **Fuel**, v.319, p. 2-11, 2022. DOI: 10.1016/j.fuel.2022.123862.
- ARENDE, D. Risco no transporte rodoviário do biodiesel. **Biodieselbr**, 2012. Disponível em: <<https://www.biodieselbr.com/revista/028/transporte-de-risco>>. Acesso em: abril/ 2024.
- ATABANI, A. E., SILITONGA, A. S., BADRUDDIN, I. A., et al. *A comprehensive review on biodiesel as an alternative energy resource and its characteristics.* **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v.16, n.4, p.2070-2093, 2012.
- BABADI, A. A., RAHMATI, S., FAKHLAEI, R., et al. *Emerging technologies for biodiesel production: Processes, challenges, and opportunities.* **Biomass and Bioenergy**, v.163, p. 1-18, 2022. DOI: 10.1016/j.biombioe.2022.10652.
- BASHIR, M. A., WU, S., ZHU, J., et al. *Recent development of advanced processing technologies for biodiesel production: A critical review.* **Fuel Processing Technology**, v.227, p. 1-23, 2022. DOI: 10.1016/j.fuproc.2021.107120.
- BATISTA, F. Brasil não tem destino certo para glicerina gerada por biodiesel. **Biodieselbr**, 2007. Disponível em: <[https://www.biodieselbr.com/noticias/biodiesel/brasil-destino-certo-glicerina-gerada-biodiesel-05-06-07#:~:text=No%20ano%20que%20vem%2C%20com,milh%C3%B5es%20de%20litros%20d%C3%A3o%20biocombust%C3%ADvel.](https://www.biodieselbr.com/noticias/biodiesel/brasil-destino-certo-glicerina-gerada-biodiesel-05-06-07#:~:text=No%20ano%20que%20vem%2C%20com,milh%C3%B5es%20de%20litros%20d%C3%A3o%20biocombust%C3%ADvel.>)>. Acesso em: maio/ 2024.
- BRITO, A., BORGES, M. E., GARÍN, M., HERNÁNDEZ, A. *Biodiesel production from waste oil using Mg-Al layered double hydroxide catalysts.* **Energy & Fuels**, v.23, n.6, p. 2952-2958, 2009. DOI: 10.1021/ef801086p.
- BRITO, J. Q. A., SILVA, C. S., ALMEIDA, J. S., et al. *Ultrasound-assisted synthesis of ethyl esters from soybean oil via homogeneous catalysis.* **Fuel Processing Technology**, v.95, p 33-36, 2012. DOI: 10.1016/j.fuproc.2011.11.007.

CADARS, S., LAYRAC, G., GÉRARDIN, C., et al. *Identification and quantification of defects in the cation ordering in Mg/Al layered double hydroxides*. ***Chemistry of Materials***, v. 23, n. 11, p. 2821-2831, 2011. DOI: 10.1021/cm200029q.

CARDOSO, T. S., DOS SANTOS, R. A., DA COSTA, R. T. T., et al. Uma revisão da utilização de catalisadores heterogêneos para a produção de biodiesel. ***Brazilian Applied Science Review***, v.4, n.1, p.240–276, 2020. DOI: 10.34115/basrv4n1-016.

CARVALHO, K. A. **Síntese, caracterização e aplicação do híbrido hidrotalcita/hidroxiapatita na adsorção de metais**. 2019. Dissertação de Mestrado. Universidade do Estado do Rio Grande do Norte.

VACCARI, A. *Preparation and catalytic properties of cationic and anionic clays*. ***Catalysis Today***, v. 41, n. 1-3, p. 53-71, 1998. DOI: 10.1016/S0920-5861(98)00038-8.

CHAILLOT, D., BENNICI, S., BRENDLÉ, J. *Layered double hydroxides and LDH-derived materials in chosen environmental applications: a review*. ***Environmental Science and Pollution Research***, p.1-31, 2020. DOI: 10.1007/s11356-020-08498-6.

CHÂTELET, L., BOTTERO, J. Y., YVON, J., et al. *Competition between monovalent and divalent anions for calcined and uncalcined hydrotalcite: anion exchange and adsorption sites*. ***Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects***, v. 111, n. 3, p. 167-175, 1996. DOI: 10.1016/0927-7757(96)03542-X.

CHATTOPADHYAYA, M. C., GAUTAM, R. K. ***Advanced nanomaterials for wastewater remediation***. 1. ed. [s.l.] CRC Press, 2017.

CHEN, M., ZHU, R., LU, X., et al. *Influences of cation ratio, anion type, and water content on polytypism of layered double hydroxides*. ***Inorganic chemistry***, v. 57, n. 12, p. 7299-7313, 2018. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.8b00949.

CHHANDAMA, M. V. L., SATYAN, K. B., CHANGMAI, B., et al. *Microalgae as a feedstock for the production of biodiesel: A review*. *Bioresource Technology Reports*, v. 15, p. 01-13, 2021. DOI: 10.1016/j.biteb.2021.100771.

CHILAKAMARRY, C. R., SAKINAH, A. M. M., ZULARISAM, A. W. *Opportunities of biodiesel industry waste conversion into value-added products*. *Materials Today: Proceedings*, 2021. DOI: 10.1016/j.matpr.2021.08.248.

CHOZHAVENDHAN, S., SINGH, M. V. P., FRANSILA, B., et al. *A review on influencing parameters of biodiesel production and purification processes*. *Current Research in Green and Sustainable Chemistry*, v.1–2, p.1–6, 2020. DOI: 10.1016/j.crgsc.2020.04.002.

CHUBAR, N., GILMOUR, R., GERDA, V., et al. *Layered double hydroxides as the next generation inorganic anion exchangers: Synthetic methods versus applicability*. *Advances in colloid and interface science*, v. 245, p. 62-80, 2017. Doi: 10.1016/j.cis.2017.04.01

CLARK, I., SMITH, J., GOMES, R. L., et al. *Towards the continuous hydrothermal synthesis of  $ZnO@Mg_2Al-CO_3$  core-shell composite nanomaterials*. *Nanomaterials*, v. 10, n. 10, p. 2052, 2020. Doi: 10.3390/nano10102052.

COELHO, T., MICHA, R., ARIAS, S. et al. *Influence of the  $Mg^{2+}$  or  $Mn^{2+}$  contents on the structure of  $NiMnAl$  and  $CoMgAl$  hydrotalcite materials with high aluminum contents*. *Catalysis Today*, v.250, n.15, p. 87-94, 2015. DOI: 10.1016/j.cattod.2014.07.015.

CORDEIRO, C. S., DA SILVA, F. R, WYPYCH, F., RAMOS, L. P. Catalisadores heterogêneos para a produção de monoésteres graxos (biodiesel). *Química Nova*, v.34, n.3, p. 477-486, 2011. DOI: 10.1590/S0100-40422011000300021.

COSTANTINO, U., VIVANI, R., BASTIANINI, M., et al. *Ion exchange and intercalation properties of layered double hydroxides towards halide anions*. *Dalton Transactions*, v. 43, n. 30, p. 11587-11596, 2014. DOI: 10.1039/C4DT00620H.

CREPALDI, E. L., VALIM, J. B. Hidróxidos duplos lamelares: síntese, estrutura, propriedades e aplicações. *Química Nova*, v.21, n.3, p. 300-311, 1998. DOI: 10.1590/S0100-40421998000300011.

DE ROY, A. *Lamellar double hydroxides. Molecular Crystals and Liquid Crystals Science and Technology, Section A*, v.311, n.1, p.173-193, 1998. DOI: 10.1080/10587259808042384.

DOUDIN, K. I. *Quantitative and qualitative analysis of biodiesel by NMR spectroscopic methods. Fuel*, v.284, p. 1-8, 2021. DOI: 10.1016/j.fuel.2020.119114.

EVANS, D. G., SLADE, R. C. T. *Structural aspects of layered double hydroxides. Layered double hydroxides*, p. 1-87, 2006.

EXTREMERA, R., PAVLOVIC, I., PÉREZ, M. R., et al. *Removal of acid orange 10 by calcined Mg/Al layered double hydroxides from water and recovery of the adsorbed dye. Chemical engineering journal*, v. 213, p. 392-400, 2012. DOI: 10.1016/j.cej.2012.10.042.

FAROUK, S. M., TAYEB, A. M., ABDEL-HAMID, S. M. S., OSMAN, R. M. *Recent advances in transesterification for sustainable biodiesel production, challenges, and prospects: a comprehensive review. Environmental Science and Pollution Research*, v.31, p. 2722-12747, 2024. DOI: 10.1007/s11356-024-32027-4.

FORANO, C., HIBINO, T., LEROUX, F., et al. *Handbook of clay science. Developments in Clay Science*, v. 1, p. 1021-1095, 2006.

GELBARD, G., BRÈS, O., VARGAS, R. M., et al. *<sup>1</sup>H nuclear magnetic resonance determination of the yield of the transesterification of rapeseed oil with methanol. Journal of the American Oil Chemists' Society*, v.72, p.1239–1241, 1995. DOI: 10.1007/BF02540998.

HOTTES, E. **Aplicação de hidróxidos duplos lamelares na adsorção e liberação lenta do herbicida glifosato em meio aquoso.** Tese de Doutorado. 2021. Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro.

HOTTES, E., BAUERFELDT, G. F., DA SILVA, C. O. et al. *Insights into Glyphosate Adsorption in Aqueous Solutions Using Zn-Al Layered Double Oxide*. *Clays Clay Miner*, [s. l.], p. 1-30, 2023. DOI: 10.1007/s42860-023-00257-1.

HUSSEIN, M. Z., JAAFAR, A. M., YAHAYA, A. H., et al. *The effect of single, binary and ternary anions of chloride, carbonate and phosphate on the release of 2, 4-dichlorophenoxyacetate intercalated into the Zn-Al-layered double hydroxide nanohybrid*. *Nanoscale research letters*, v. 4, n. 11, p. 1351-1357, 2009. DOI: 10.1007/s11671-009-9404-9.

IBETO, C. N., OFOEFULE, A.U., EZEGWU, H. C. *Analytical methods for quality assessment of biodiesel from animal and vegetables oils*. *Trends in Applied Sciences Research* (ISSN 1819-3579), v.6, p. 537-553, 2011. DOI: 10.3923/tasr.2011.537.553.

IPCC, 2023: Sections. In: *Climate Change 2023: Synthesis Report. Contribution of working groups I, II and III to the sixth assessment report of the intergovernmental panel on climate change* [Core Writing Team, H. Lee and J. Romero (eds.)]. IPCC, Geneva, Switzerland, p. 35-115. DOI: 10.59327/IPCC/AR6-9789291691647.

JAIN, S., SHARMA, M. P. *Stability of biodiesel and its blends: A review*. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v.14, n.2, p. 667-678, 2010. DOI: 10.1016/j.rser.2009.10.011.

JULIANTI, N. K., WARDANI, T. K., GUNARDI, I., et al. *Effect of calcination at synthesis of Mg-Al hydrotalcite using co-precipitation method*. *The Journal of Pure and Applied Chemistry Research*, v.6, n.1, p.7, 2017. DOI: 10.21776/ub.jpacr.2017.006.01.280.

KLOPROGGE, J. T., FROST, R. L. *Fourier Transform Infrared and Raman Spectroscopic Study of the Local Structure of Mg-, Ni-, and Co-Hydrotalcites*. *Journal of Solid State Chemistry*, v. 146, p. 506–515, 1999. DOI: 10.1006/jssc.1999.8413.

KNOTHE, G. *Dependence of biodiesel fuel properties on the structure of fatty acid alkyl esters*. *Fuel Processing Technology*, v.86, p. 1059-1070, 2005. DOI: 10.1016/j.fuproc.2004.11.002.

LÔBO, I. P., FERREIRA, S. L. C., DA CRUZ, R. S. Biodiesel: parâmetros de qualidade e métodos analíticos. **Química Nova**, v.32, n.6, p. 1596-1608, 2009. DOI: 10.1590/S0100-40422009000600044.

MALLAKPOUR, S., HATAMI, M., HUSSAIN, C. M. *Recent innovations in functionalized layered double hydroxides: Fabrication, characterization, and industrial applications. Advances in Colloid and Interface Science*, v.283, p.102216, 2020. DOI: 10.1016/j.cis.2020.102216.

MANASSE, E. *Idrotalcite e piroaurite. Atti della Società Toscana de Scienze Naturali*, v. 24, p. 92-105, 1915.

MATHEW, G. M., RAINA, D., NARIETTY, V., et al. *Recent advances in biodiesel production: challenges and solutions. Science of the Total Environment*, v.794, p. 2-15, 2021. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2021.148751.

MENEGHETTI, S. M. P., MENEGHETTI, M. R., BRITO, Y. C. A reação de transesterificação, algumas aplicações e obtenção de biodiesel. **Revista Virtual de Química** (ISSN 1984-6835), v.5, n.1, p 63-73, 2013. DOI: 10.5935/1984-6835.20130007.

MILANEZ, A. Y., MAIA, G. B. DA S., GUIMARÃES, D. D., FERREIRA, C. L. A. Biodiesel e diesel verde no Brasil: panorama recente e perspectivas. **BNDES Set.**, v.28, n.56, p. 41-71, 2022.

Ministério da Ciência, Tecnologia e Inovações. **Estimativas anuais de emissões de gases de efeito estufa no brasil**. 6<sup>a</sup> Edição. 2022.

Ministério de Minas e Energia. **Mistura de 14% de biodiesel no diesel começa a valer nesta sexta-feira**. 2024. Disponível em: <[https://www.gov.br/mme/pt-br/assuntos/noticias/mistura-de-14-de-biodiesel-no-diesel-comeca-a-valer-nesta-sexta-feira#:~:text=nesta%20sexta%2Dfeira-Mistura%20de%2014%25%20de%20biodiesel%20no%20diesel,a%20valer%20nesta%20sexta%2Dfeira&text=Come%C3%A7a%20a%20valer%20nesta%20sexta%2Dfeira%20\(1](https://www.gov.br/mme/pt-br/assuntos/noticias/mistura-de-14-de-biodiesel-no-diesel-comeca-a-valer-nesta-sexta-feira#:~:text=nesta%20sexta%2Dfeira-Mistura%20de%2014%25%20de%20biodiesel%20no%20diesel,a%20valer%20nesta%20sexta%2Dfeira&text=Come%C3%A7a%20a%20valer%20nesta%20sexta%2Dfeira%20(1)

%C2%BA%2F03), contar%20com%2014%25%20do%20biocombust%C3%ADvel>.

Acesso em: julho/ 2024.

MISHRA, G., DASH, B., PANDEY, S. *Layered double hydroxides: A brief review from fundamentals to application as evolving biomaterials*. **Applied Clay Science**, v. 153, p. 172-186, 2018a. DOI: 10.1016/j.clay.2017.12.021.

PAVIA, D. L; LAMPMAN G. M.; KRIZ, G. S. *Introduction to spectroscopy*. 3<sup>a</sup> Edição. **United States of America: Thomson Learning**, 2000, 579p.

Propriedades físicas e químicas do biodiesel. **Biodieselbr**, 2006. Disponível em: <<https://www.biodieselbr.com/biodiesel/especificacoes/biodiesel-propriedades-fisicas-quimicas>>. Acesso em: abril/ 2024.

QIAO, H. WEI, Z., YANG, H., et. al. *Preparation and characterization of NiO nanoparticles by anodic arc plasma method*. **Journal of Nanomaterials**, v. 2009, p. 1–5, 2009. DOI: 10.1155/2009/795928.

**Resolução ANP nº 45**, de 25 de agosto de 2014, publicada no DO nº 50, de 26/08/2014.

RIBEIRO, V. S. Mercado do biodiesel no brasil: uma análise da produção, desenvolvimento tecnológico e objetivos sociais do PNPB. **DRd – Desenvolvimento Regional em Debate** (ISSNe 2237-9029), v.9, p. 18-41, 2019.

ROSSI, T. M., THOMAZ, A. F. R., CAMPOS, J. C., SOUZA, M. M. V. M. Captura de CO<sub>2</sub> utilizando hidrotalcitas como adsorventes. **COBEQ**, 2014. Disponível em: <<https://pdf.blucher.com.br/chemicalengineeringproceedings/cobeq2014/2020-16373-142985.pdf>>. Acesso em: novembro/ 2024.

SALAHELDEEN, M., MARIOD, A. A., AROUA, M. K., et al. *Current state and perspectives on transesterification of triglycerides for biodiesel production*. **Catalysts**, v.11, n.9, p. 1-37, 2021. DOI: 10.3390/catal11091121.

SHABANIAN, M., HAJIBEYGI, M., RAEISI, A. *FTIR characterization of layered double hydroxides and modified layered double hydroxides. Layered Double Hydroxide Polymer Nanocomposites*, p. 77-101, 2020. DOI: 10.1016/B978-0-08-101903-0.00002-7.

SHAHIGH, M., HAMIDPOUR, M., FURRER, G. *Zinc release from Zn-Mg-Fe (III) - LDH intercalated with nitrate, phosphate and carbonate: the effects of low molecular weight organic acids. Applied Clay Science*, v. 170, p. 135-142, 2019. DOI: 10.1016/j.clay.2019.01.016.

SILVERSTEIN, R. M., WEBSTER, F. X., KIEMLE, D. J. *Spectrometric identification of organic compounds*. 7<sup>a</sup> Edição. **United States of America: John Wiley & Sons**, 2005, 502p.

SOTILES, A. R., BAIKA, L. M., GRASSI, M. T., et al. *Cation exchange reactions in layered double hydroxides intercalated with sulfate and alkaline cations ( $A(H_2O)_6[M_6^{2+}Al_3(OH)_{18}(SO_4)_2] \cdot 6H_2O$  ( $M^{2+}$ =Mn, Mg, Zn,  $A^+$ =Li, Na, K)*. **Journal of the American Chemical Society**, v.141, n.1, p.531-540, 2018. DOI: 10.1021/jacs.8b11389.

SUAREZ, P., MENEGHETTI, S. 70º aniversário do biodiesel em 2007: evolução histórica e situação atual no Brasil. **Química Nova**, v.30, n.8, p. 2068-2071, 2007. DOI: 10.1590/S0100-40422007000800046.

SUZIHAQUE, M. U. H., ALWI, H., IBRAHIM, U. K. et al. *Biodiesel production from waste cooking oil: A brief review*. **Materials Today: Proceedings**, v.63, p. S490-S495, 2022. DOI: 10.1016/j.matpr.2022.04.527.

TAJUDDIN, N. A., MANAYIL, J. C., LEE, A. F., WILSON, K. *Alkali-free hydrothermally reconstructed NiAl layered double hydroxides for catalytic transesterification*. **Catalysts** 2022, v.12, n.286, p. 1-12, 2022. DOI: 10.3390/catal12030286.

TAN, T., LU, J., NIE, K., et al., *Biodiesel production with immobilized lipase: A review*. **Biotechnology Advances**, v.8, n.5, p. 628-364, 2010. DOI: 10.1016/j.biotechadv.2010.05.012.

TOMASO, L. P. DE S., BOMFIM, J. F., CARVALHO, N. M. F., et al. Hidróxidos duplos lamelares em processos catalíticos para a química fina, degradação de poluentes e geração de energia limpa: uma breve revisão. **Química Nova**, v. 48, n.1, p. 1-14, 2024. DOI: 10.21577/0100-4042.20250013.

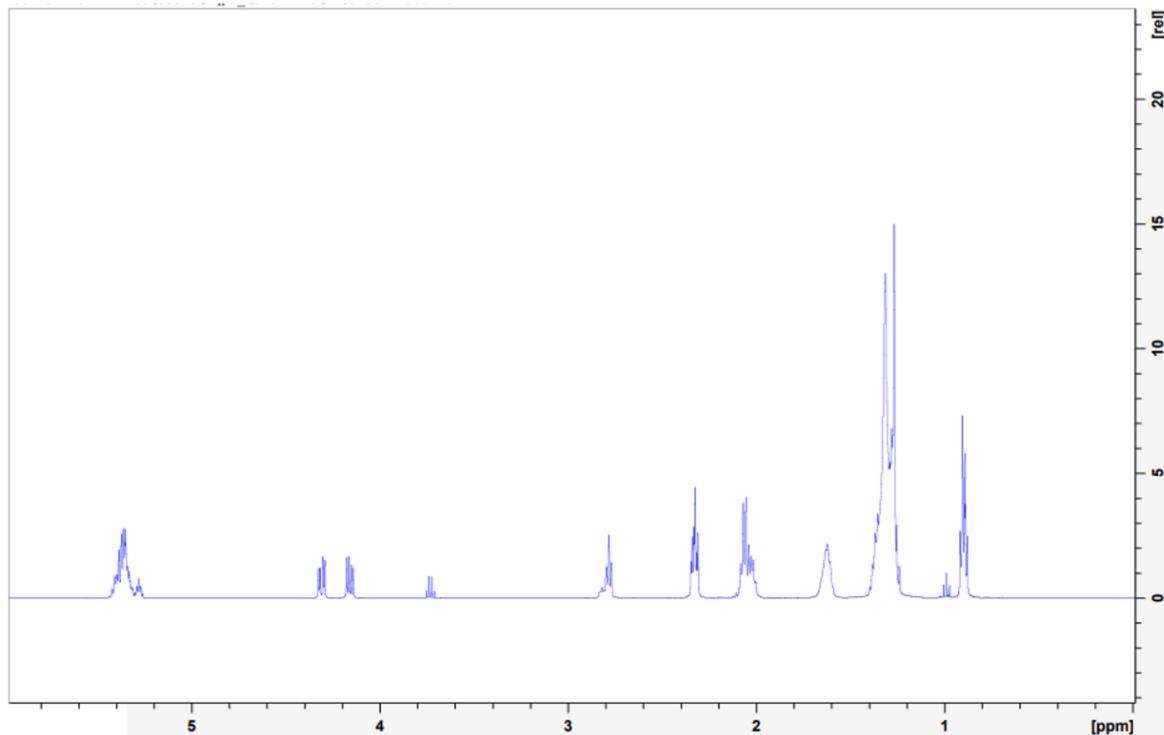
TRONTO, J., LEROUX, F., DUBOIS, M., et al. *Hybrid organic–inorganic materials: Layered hydroxy double salts intercalated with substituted thiophene monomers*. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v.67, p. 978–982, 2006. DOI: 10.1016/j.jpcs.2006.01.014.

VARGAS, B. S., LISSNER, L. A., METH, S. Características físico-químicas do biodiesel conforme especificações da agência nacional de petróleo, gás natural e biocombustíveis. **Revista da Mostra de Trabalhos de Conclusão de Cursos** (ISSN 2595-3605), Urcamp Bagé – RS, v.1, n.1, p. 317-327, 2017.

XU, M., WEI, Min. *Layered double hydroxide-based catalysts: recent advances in preparation, structure, and applications*. **Advanced Functional Materials**, v.28, p. 1-20, 2018. DOI: 10.1002/adfm.201802943.

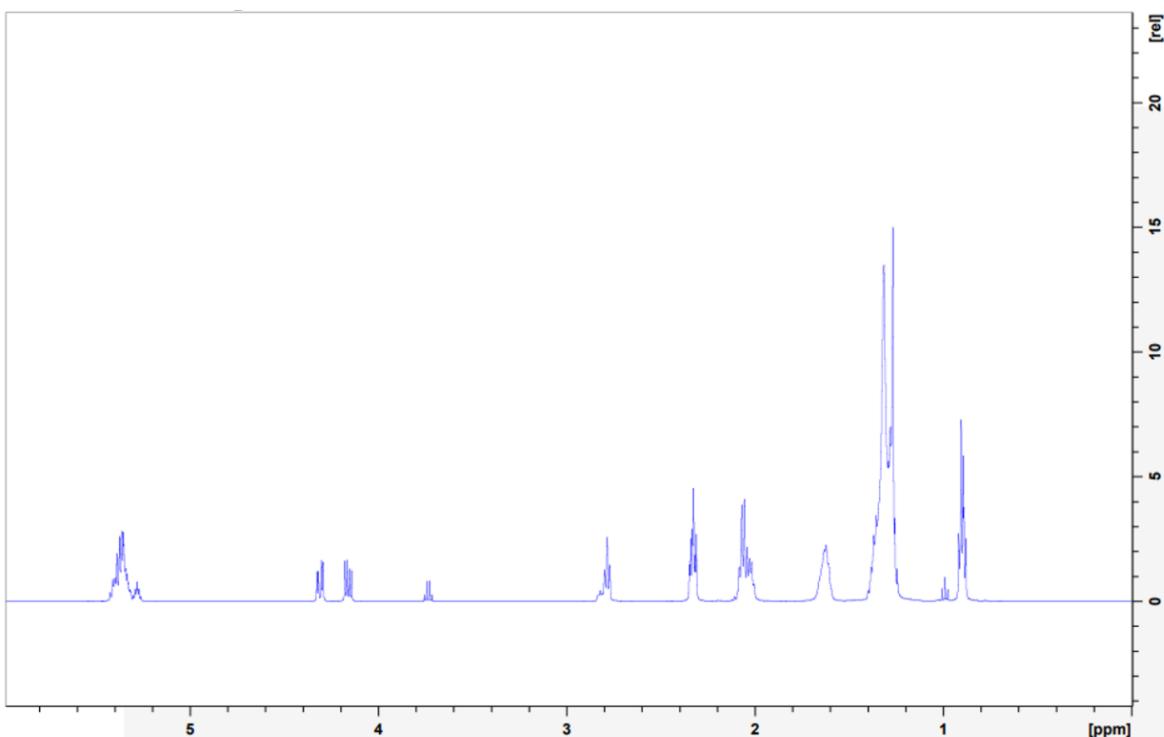
## 9. APÊNDICE 1: FIGURAS COMPLEMENTARES

**Figura 1** – Espectro de RMN  $^1\text{H}$  do biodiesel sintetizado com o 1,5% de massa de catalisador, razão álcool/óleo 6:1, 65 °C por 2 horas utilizando o material N21.



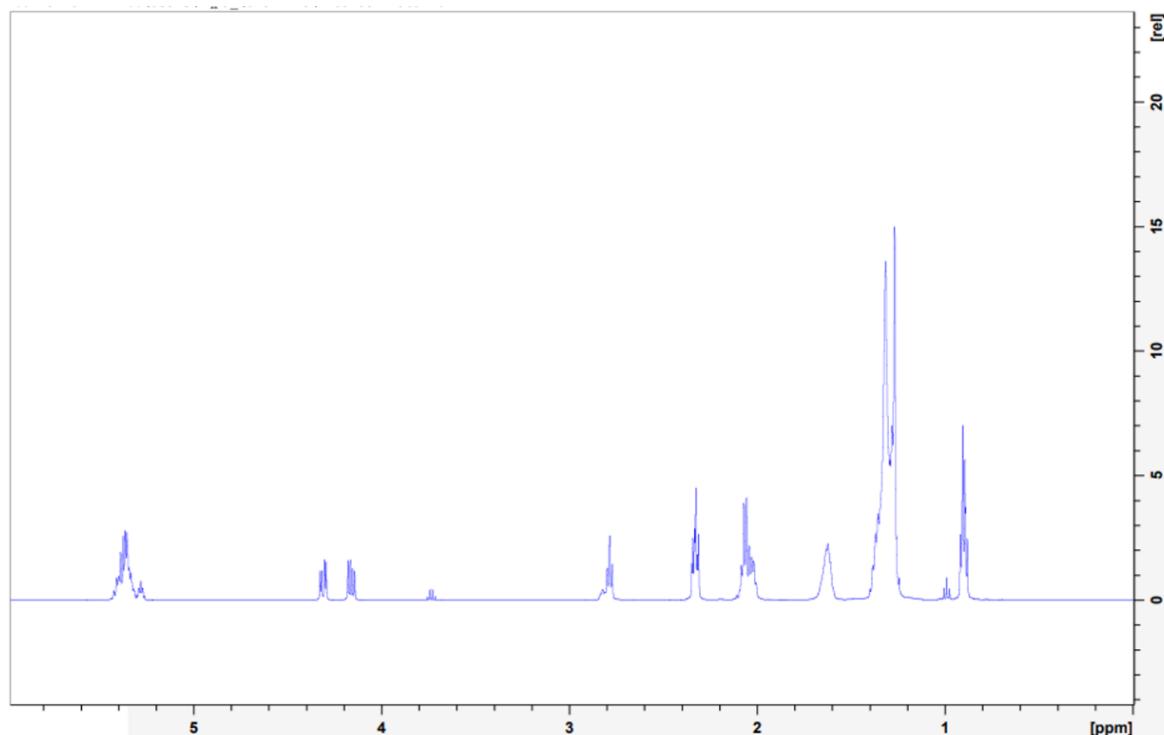
**Fonte:** (a autora).

**Figura 2** – Espectro de RMN  $^1\text{H}$  do biodiesel sintetizado com o 2,5% de massa de catalisador, razão álcool/óleo 6:1, 65 °C por 2 horas utilizando o material N21.



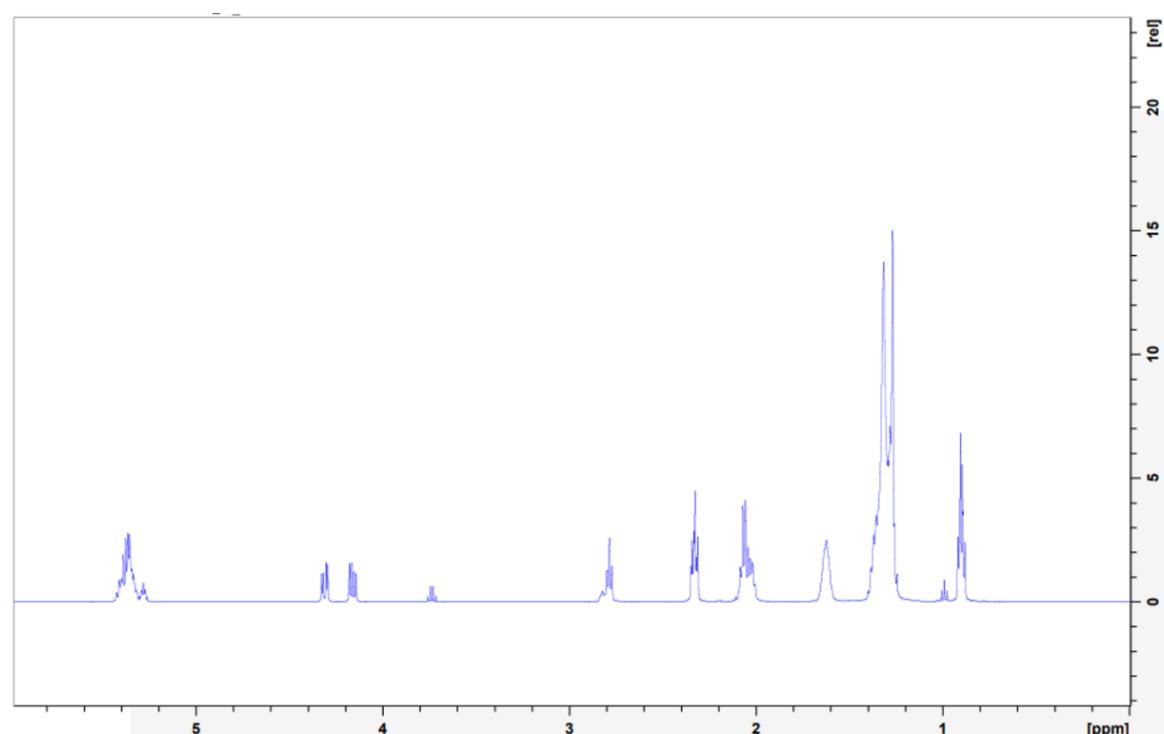
**Fonte:** (a autora).

**Figura 3** – Espectro de RMN  $^1\text{H}$  do biodiesel sintetizado com o 1,5% de massa de catalisador, razão álcool/óleo 6:1, 65 °C por 2 horas utilizando o material N21C.



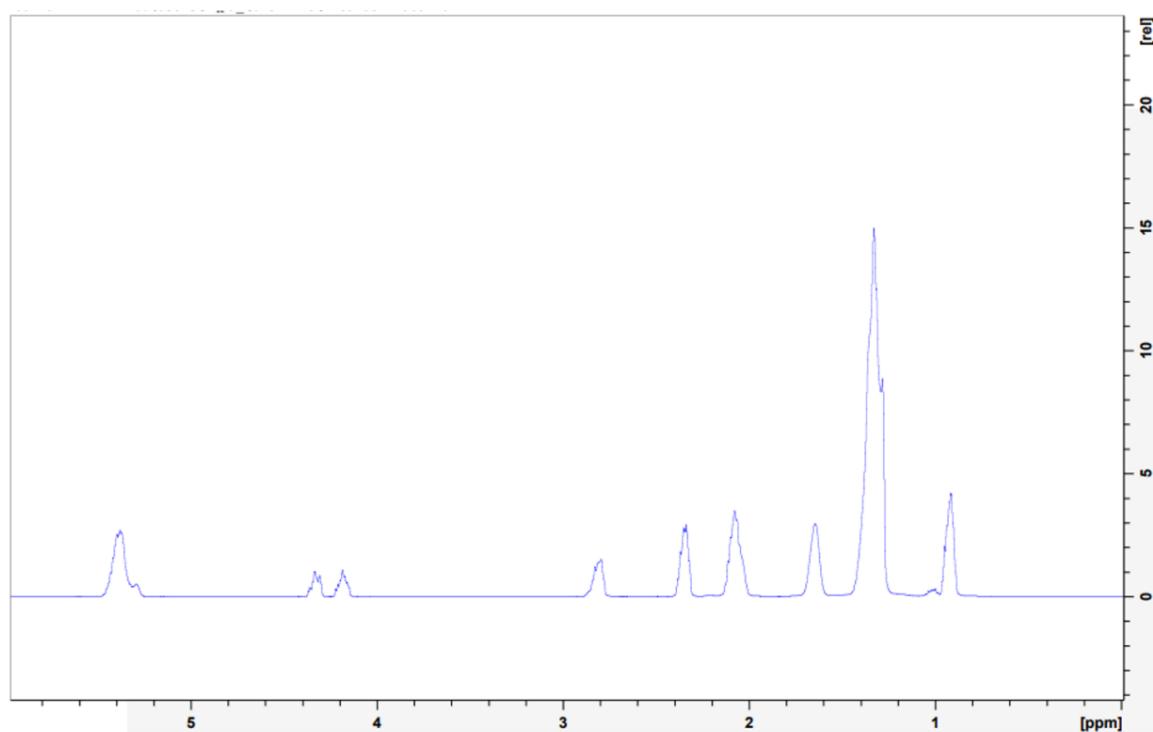
**Fonte:** (a autora).

**Figura 4** - Espectro de RMN  $^1\text{H}$  do biodiesel sintetizado com o 2,5% de massa de catalisador, razão álcool/óleo 6:1, 65 °C por 2 horas utilizando o material N21C.



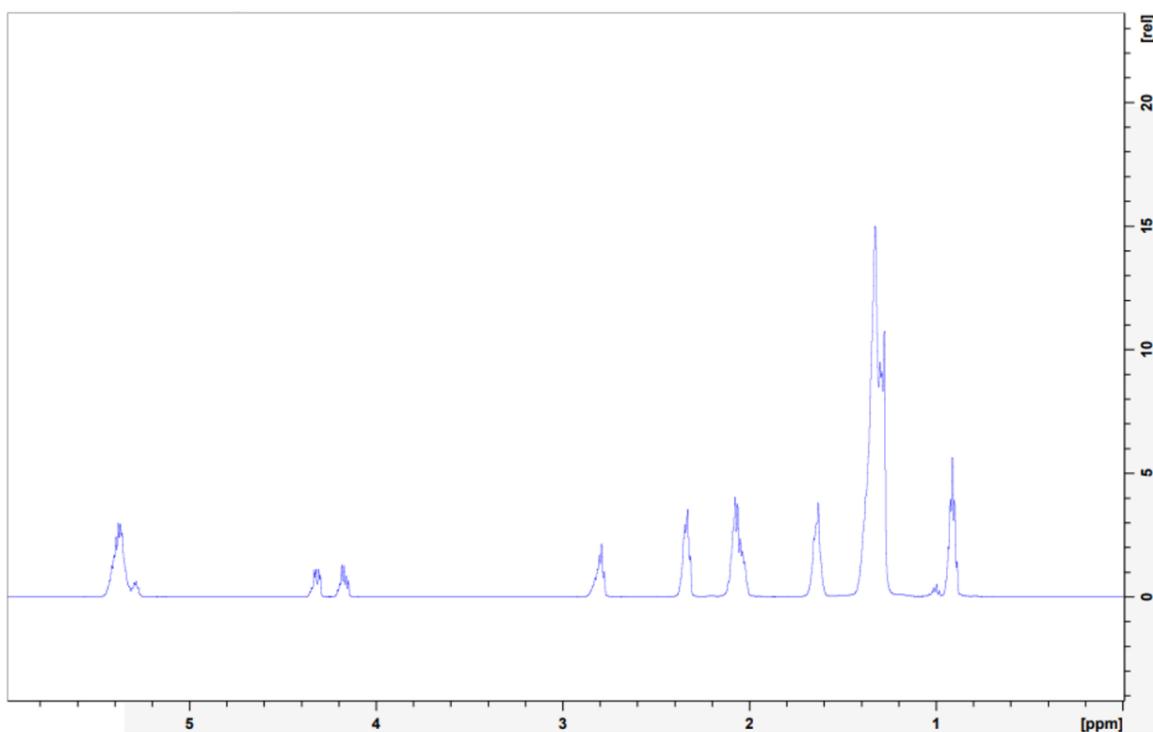
**Fonte:** (a autora).

**Figura 5** – Espectro de RMN  $^1\text{H}$  do biodiesel sintetizado com o 1,5% de massa de catalisador, razão álcool/óleo 6:1, 65 °C por 2 horas utilizando o material N31.



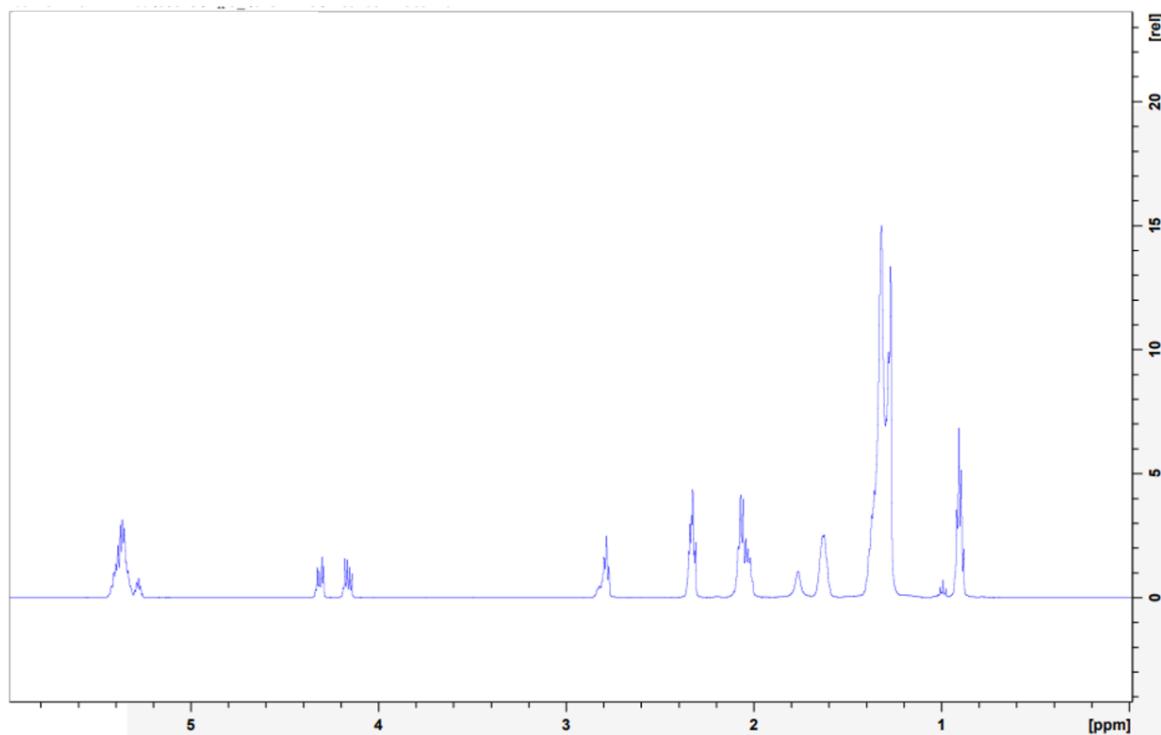
**Fonte:** (a autora).

**Figura 6** – Espectro de RMN  $^1\text{H}$  do biodiesel sintetizado com o 2,5% de massa de catalisador, razão álcool/óleo 6:1, 65 °C por 2 horas utilizando o material N31.



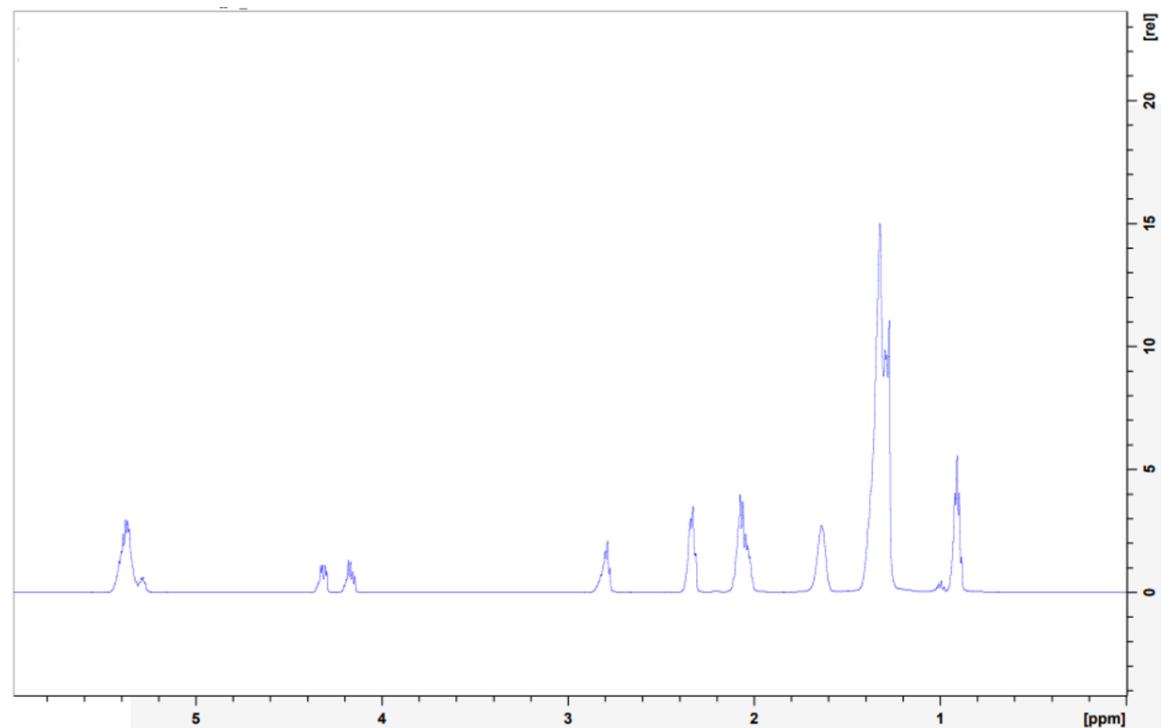
**Fonte:** (a autora).

**Figura 7** – Espectro de RMN  $^1\text{H}$  do biodiesel sintetizado com o 1,5% de massa de catalisador, razão álcool/óleo 6:1, 65 °C por 2 horas utilizando o material N31C.



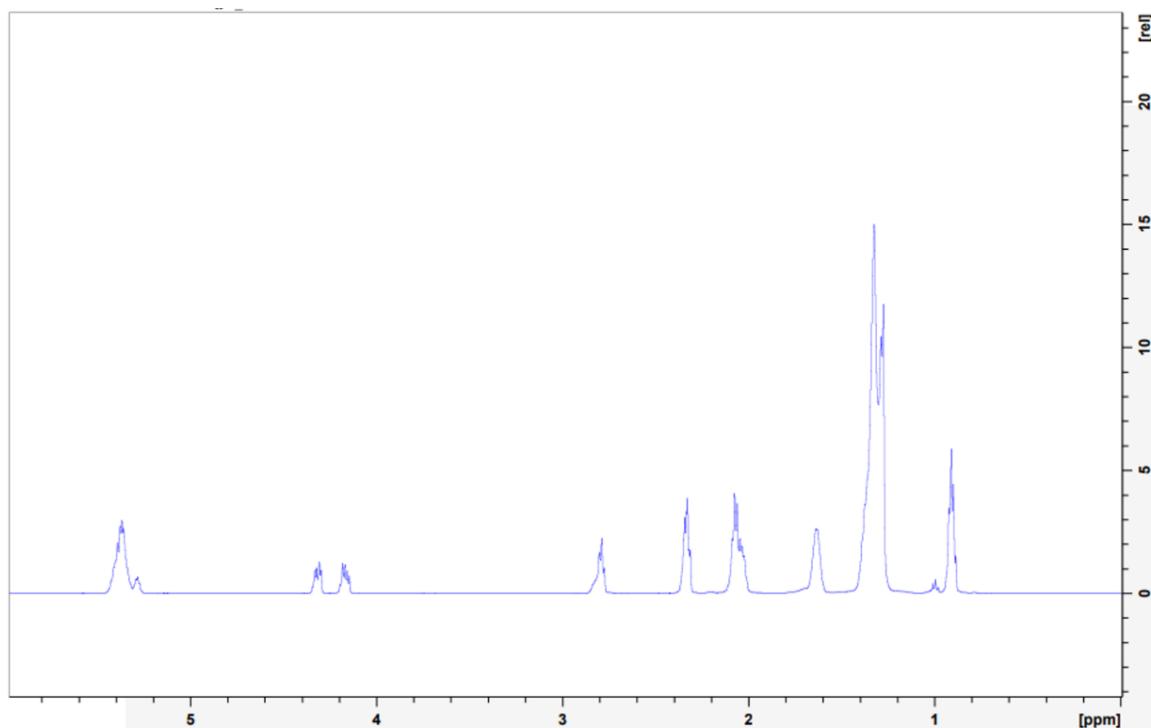
**Fonte:** (a autora).

**Figura 8** – Espectro de RMN  $^1\text{H}$  do biodiesel sintetizado com o 2,5% de massa de catalisador, razão álcool/óleo 6:1, 65 °C por 2 horas utilizando o material N31C.



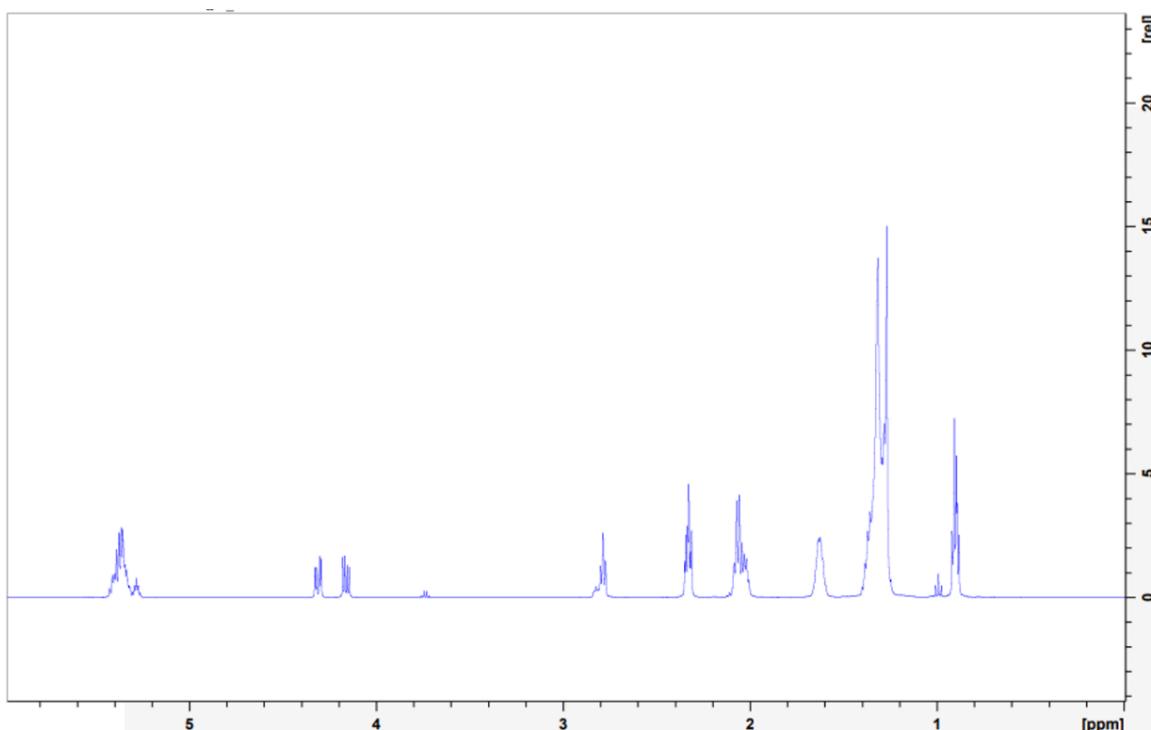
**Fonte:** (a autora).

**Figura 9** – Espectro de RMN  $^1\text{H}$  do biodiesel sintetizado com o 1,5% de massa de catalisador, razão álcool/óleo 6:1, 65 °C por 2 horas utilizando o material Z21.



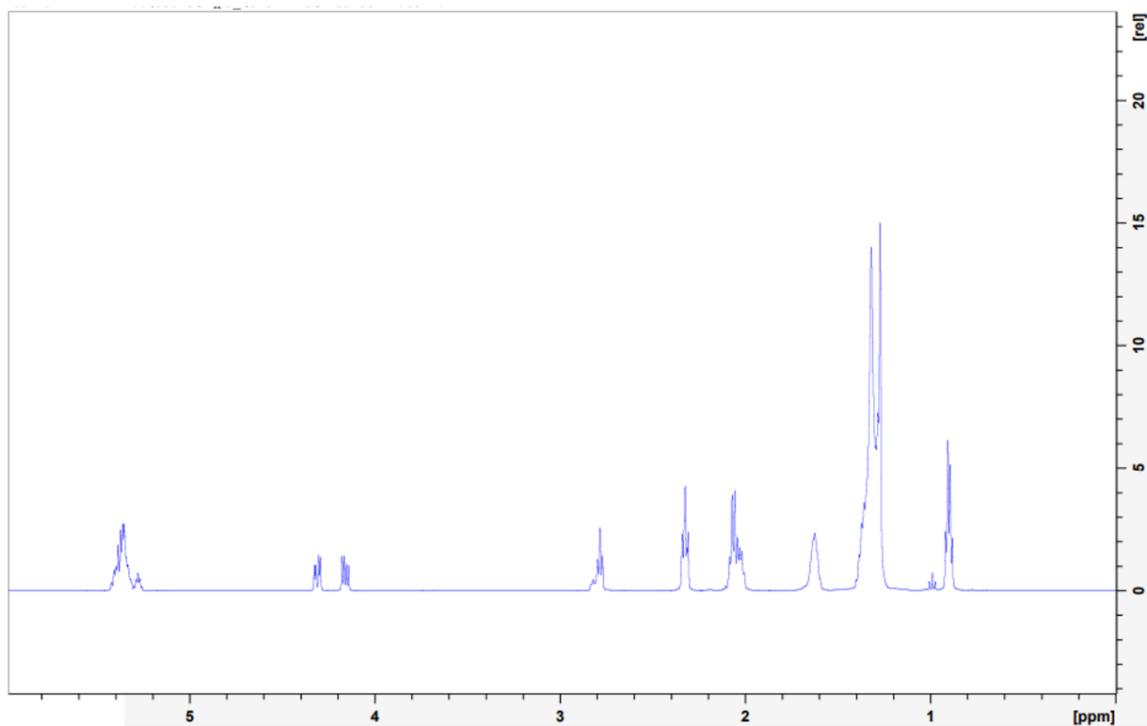
**Fonte:** (a autora).

**Figura 10** – Espectro de RMN  $^1\text{H}$  do biodiesel sintetizado com o 2,5% de massa de catalisador, razão álcool/óleo 6:1, 65 °C por 2 horas utilizando o material Z21.



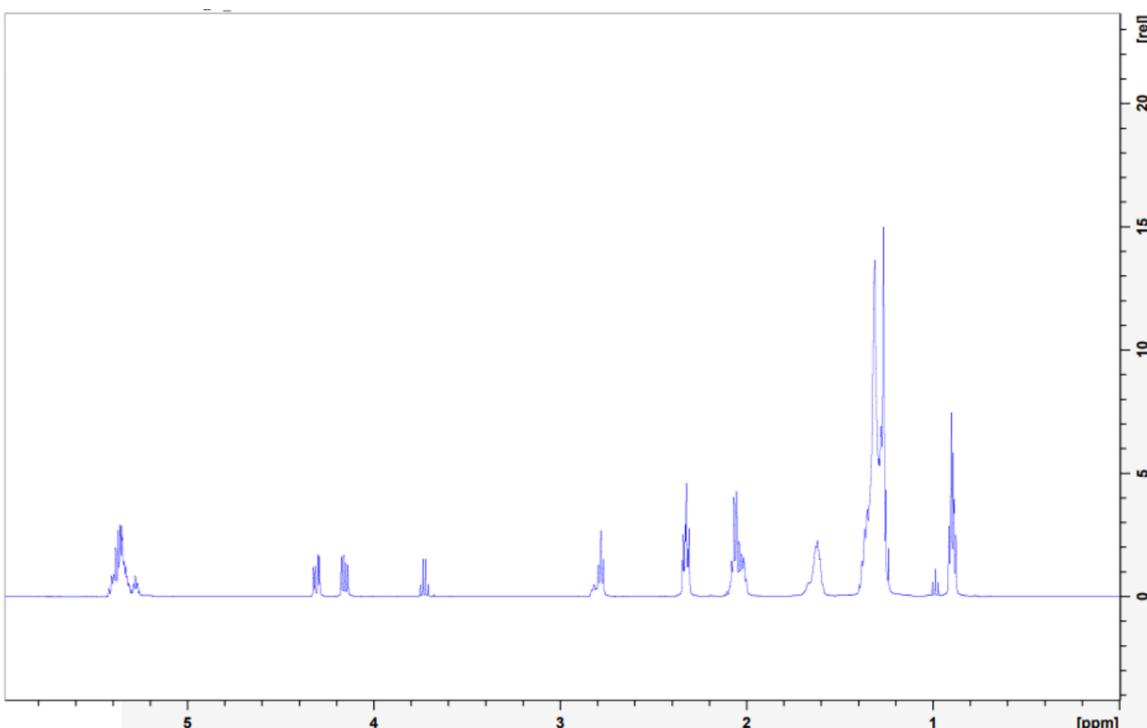
**Fonte:** (a autora).

**Figura 11** – Espectro de RMN  $^1\text{H}$  do biodiesel sintetizado com o 1,5% de massa de catalisador, razão álcool/óleo 6:1, 65 °C por 2 horas utilizando o material Z21C.



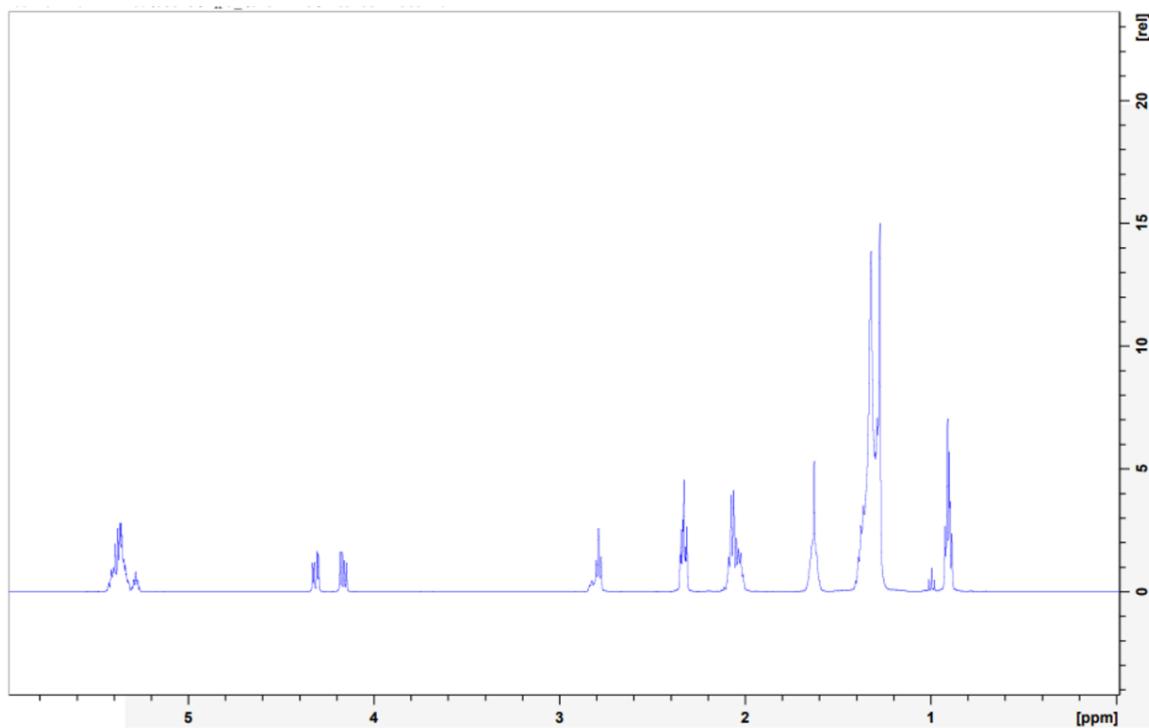
**Fonte:** (a autora).

**Figura 12** – Espectro de RMN  $^1\text{H}$  do biodiesel sintetizado com o 2,5% de massa de catalisador, razão álcool/óleo 6:1, 65 °C por 2 horas utilizando o material Z21C.



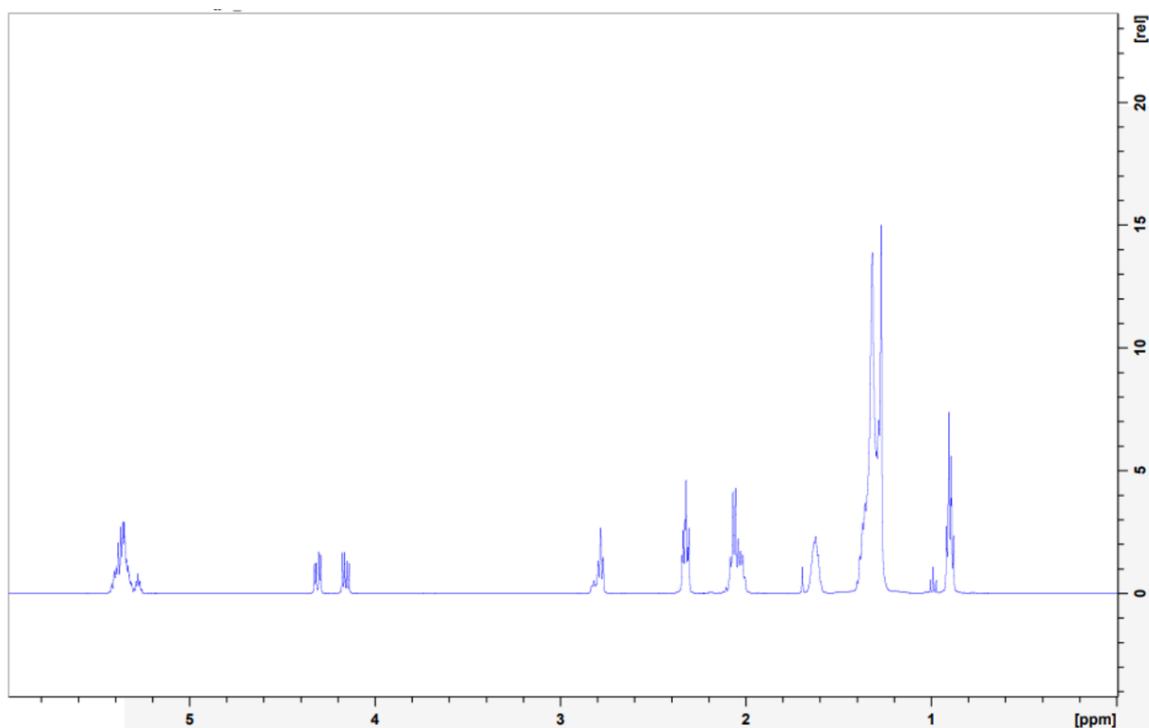
**Fonte:** (a autora).

**Figura 13** – Espectro de RMN  $^1\text{H}$  do biodiesel sintetizado com o 1,5% de massa de catalisador, razão álcool/óleo 6:1, 65 °C por 2 horas utilizando o material Z31.



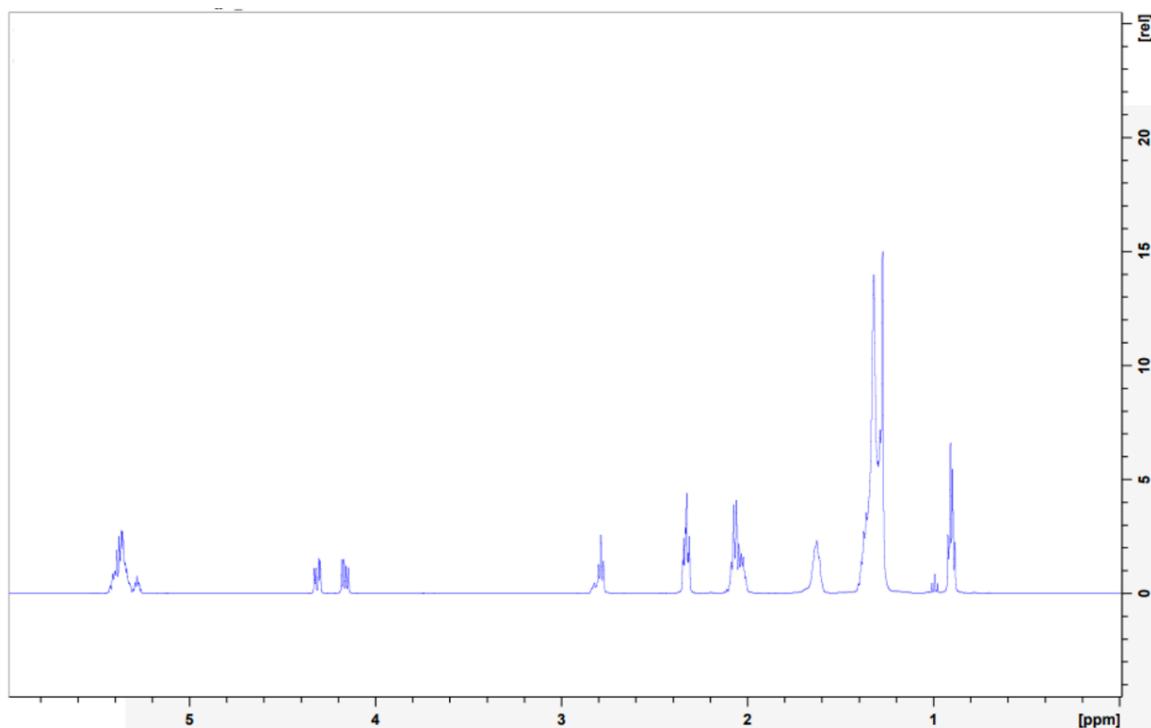
**Fonte:** (a autora).

**Figura 14** – Espectro de RMN  $^1\text{H}$  do biodiesel sintetizado com o 2,5% de massa de catalisador, razão álcool/óleo 6:1, 65 °C por 2 horas utilizando o material Z31.



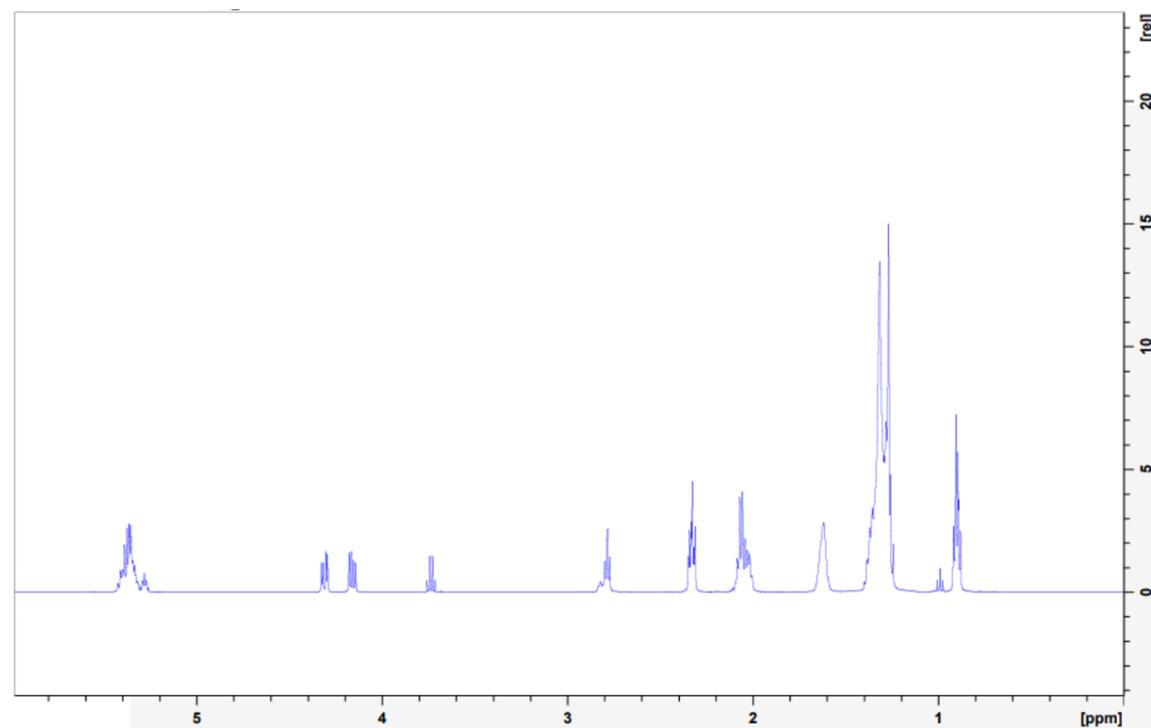
**Fonte:** (a autora).

**Figura 15** – Espectro de RMN  $^1\text{H}$  do biodiesel sintetizado com o 1,5% de massa de catalisador, razão álcool/óleo 6:1, 65 °C por 2 horas utilizando o material Z31C.



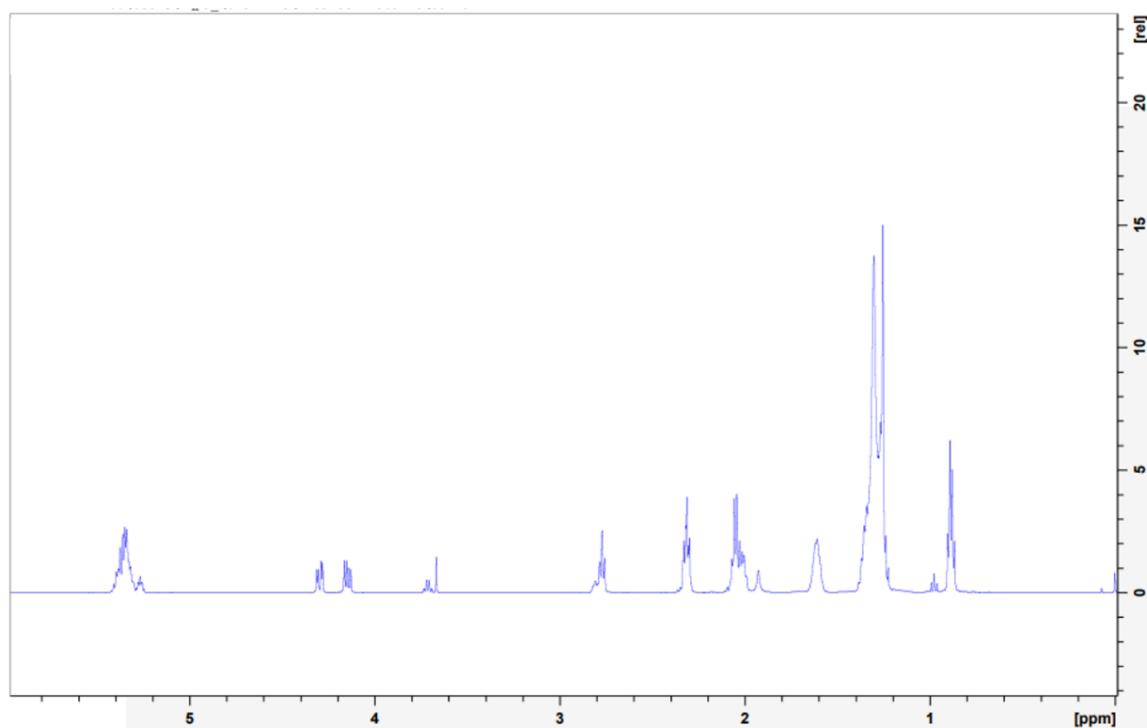
**Fonte:** (a autora).

**Figura 16** – Espectro de RMN  $^1\text{H}$  do biodiesel sintetizado com o 2,5% de massa de catalisador, razão álcool/óleo 6:1, 65 °C por 2 horas utilizando o material Z31C.



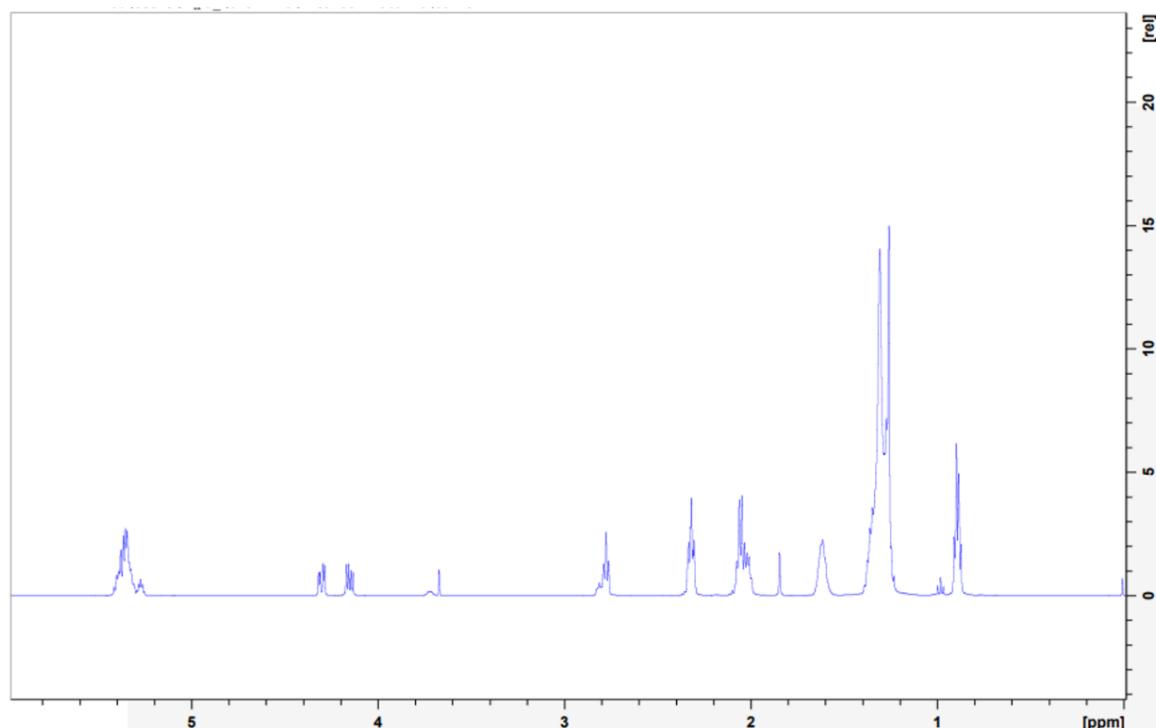
**Fonte:** (a autora).

**Figura 17** – Espectro de RMN  $^1\text{H}$  do biodiesel sintetizado com o 3% de massa de catalisador, razão álcool/óleo 30:1, 65 °C por 6 horas utilizando o material HT21.



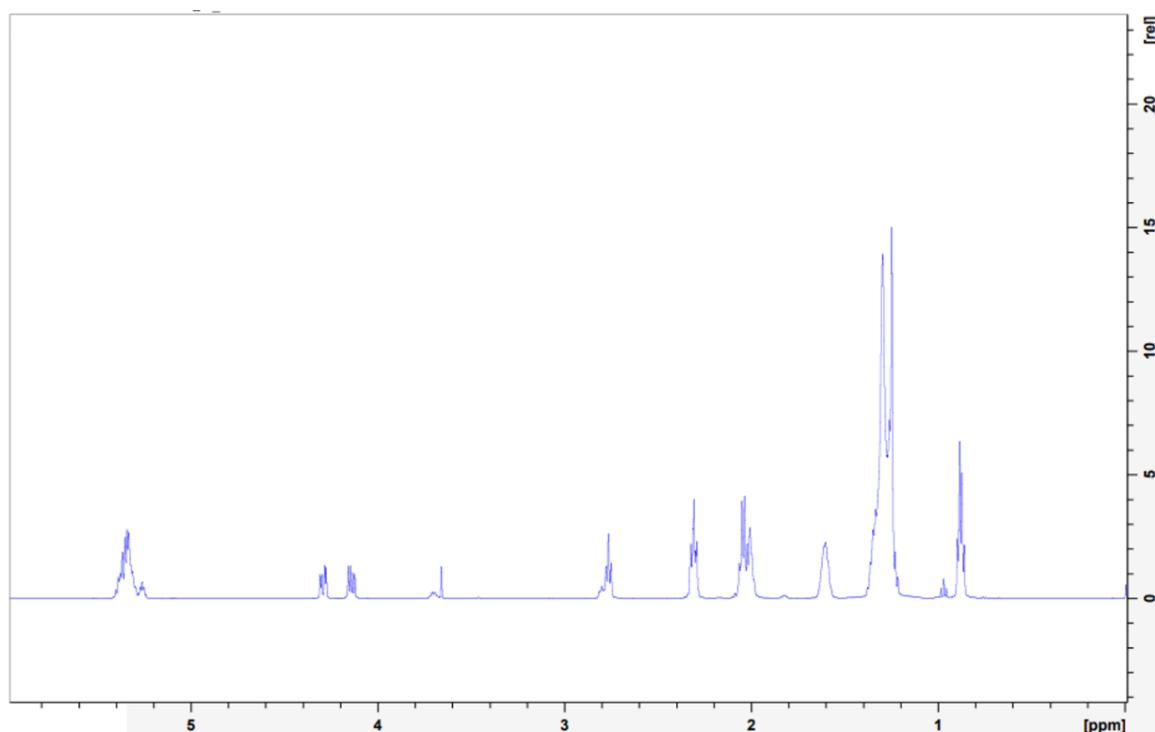
**Fonte:** (a autora).

**Figura 18** – Espectro de RMN  $^1\text{H}$  do biodiesel sintetizado com o 3% de massa de catalisador, razão álcool/óleo 30:1, 65 °C por 6 horas utilizando o material HT21 - Teste 2.



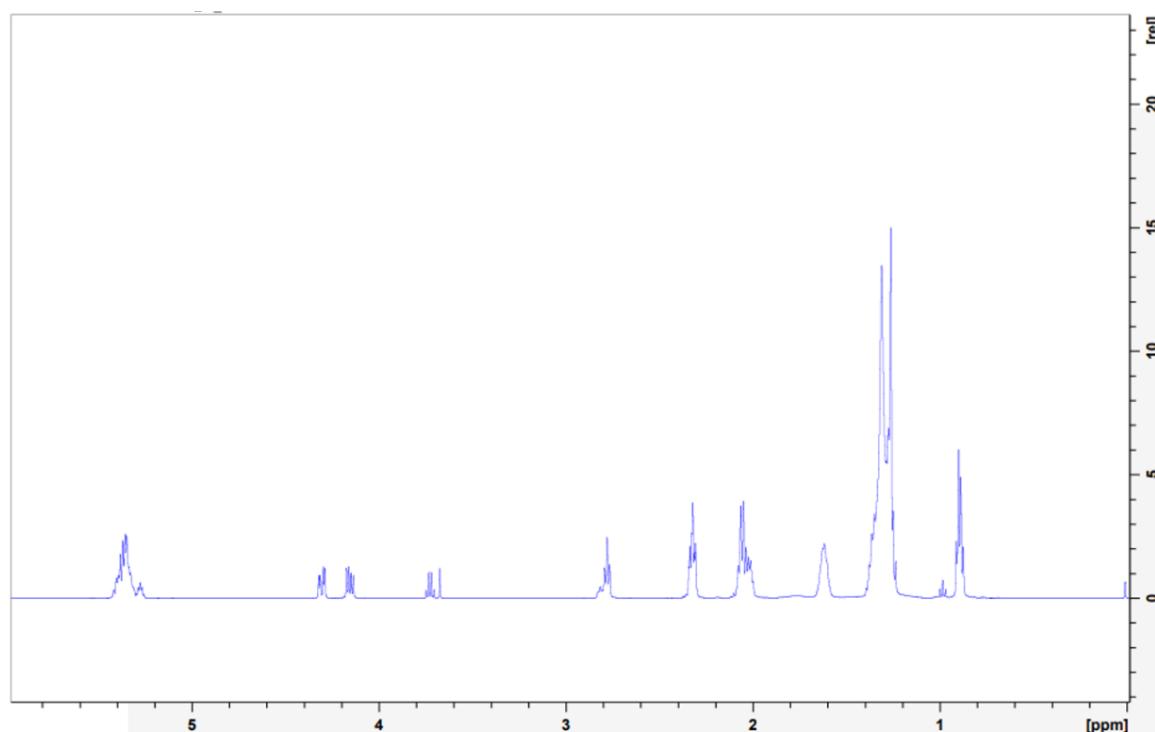
**Fonte:** (a autora).

**Figura 19** – Espectro de RMN  $^1\text{H}$  do biodiesel sintetizado com o 3% de massa de catalisador, razão álcool/óleo 30:1, 65 °C por 6 horas utilizando o material HT21C.



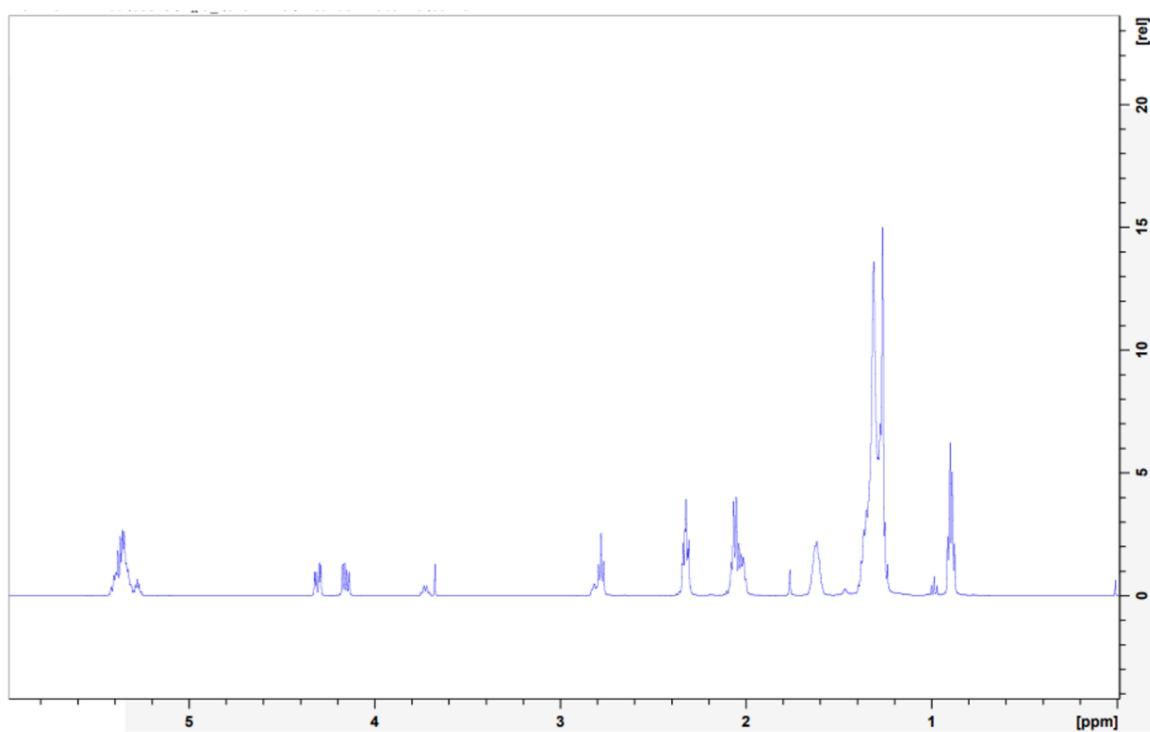
**Fonte:** (a autora).

**Figura 20** – Espectro de RMN  $^1\text{H}$  do biodiesel sintetizado com o 3% de massa de catalisador, razão álcool/óleo 30:1, 65 °C por 6 horas utilizando o material HT31.



**Fonte:** (a autora).

**Figura 21** – Espectro de RMN  $^1\text{H}$  do biodiesel sintetizado com o 3% de massa de catalisador, razão álcool/óleo 30:1, 65 °C por 6 horas utilizando o material HT31C.



**Fonte:** (a autora).