Universidade de São Paulo
Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto
Departamento de Química
Programa de Pós-Graduação em Química

“Compostos de Cério como Redutores de Fuligem no Uso de Biodiesel como Combustível”

Luciano Ferroni Gomes

Tese apresentada à Faculdade de
Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto da
Universidade de São Paulo, como parte das
exigências para a obtenção do título de Doutor
em Ciências, Área: Química

RIBEIRÃO PRETO-SP

2008

Universidade de São Paulo
Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto
Departamento de Química
Programa de Pós-Graduação em Química

“Compostos de Cério como Redutores de Fuligem no Uso de Biodiesel como Combustível”

Luciano Ferroni Gomes

Tese de Doutorado

Orientador: Prof. Dr. Osvaldo Antonio Serra

RIBEIRÃO PRETO-SP

2008

FICHA CATALOGRÁFICA

Gomes, Luciano Ferroni

Compostos de Cério como Redutores de Fuligem no Uso de Biodiesel como Combustível. Ribeirão Preto, 2008.

91 p. : il. ; 30cm

Tese de Doutorado, apresentada à Faculdade de Filosofia Ciências e Letras Ribeirão Preto/USP – Área de concentração: Química.

Orientador: Serra, Osvaldo Antonio.

1. β -Dicetonas. 2. Cério. 3. Biodiesel. 4. Catálise.

“O guerreiro de fé nunca gela, não agrada o injusto e não amarela” *[sic]*

Dedico esta Tese

À minha esposa que amo tanto, Rosangela. Uma companheira maravilhosa que encontrei na jornada da vida, mãe dedicada, mulher exemplar, forte e doce, que sempre acreditou em mim, dando-me forças para continuar e incentivando a almejar horizontes cada vez mais ousados.

*Ao meu filho, Felipe. Cada palavra balbuciada, seu sorriso e o brilho do seu olhar justificam todos os esforços pelo o que há melhor nesta existência.
Não consigo retribuir tanto.*

Aos meus amados Pais, Aparecido e Nair. Graças à imensa dedicação e aos exemplos de ética, moral, conduta e boa índole, pude seguir o meu caminho e conseguir tudo o que tenho, tentando sempre ser uma pessoa melhor.

AGRADEÇO

Ao Prof. Osvaldo Antonio Serra pelo acolho em seu laboratório, amizade e valorosa orientação.

Ao PC pela amizade, auxílio na realização de diversos experimentos e estudos espectroscópicos de luminescência, discussões científicas fundamentais na conclusão deste trabalho e pelo café (“o óleo que azeita as engrenagens do Laboratório de Terras Raras”).

Ao Kleber pela amizade, compartilhamento de conhecimentos e disposição durante os estudos de diversas rotas sintéticas fundamentais para o sucesso deste trabalho.

À Edimar pela amizade sincera e as tantas discussões, sobre os mais variados assuntos, que iluminaram partes importantes dos estudos.

Ao meu amigo Cláudio, pela receptividade no laboratório e ajuda no entendimento de diversas questões científicas.

Ao Rodrigo pela amizade e presteza durante as análises de MEV e DRX, além do auxílio com a língua inglesa.

Ao Markim e ao Perê pela amizade, colaboração e dedicação em diversos experimentos.

Aos meus grandes amigos e colegas de laboratório Anderson, Ariane, Caco, Chico, Cínara, Daniel, Fernanda, Janaína, Juliana (Fonseca de Lima), Juliana (Toyota), Lívia, Looser, Luciana, Miguel, Priscilla, Simone, Sky, Tatiana e Vinícius, pela boa convivência, idéias, risadas, conversas inteligentes (ou não) e tudo mais que acrescentou ao desenrolar deste trabalho.

À Prof^a. Ana Maria Pires, pelas sugestões e discussões no início deste doutorado.

À Prof^a. Rogéria Rocha Gonçalves, pela grande colaboração e espaço cedido em seu laboratório para a realização das análises por refletância difusa.

À Prof^a. Maria Elisabete Darbello Zaniquelli e sua doutoranda Ana Paula, pela disponibilidade dos equipamentos, auxílio nos estudos e produção dos filmes Langmuir-Blogett.

Ao Prof. Marcelo Firmino de Oliveira e a Prof^a. Sofia Nikolaou pela imensa atenção e valiosas sugestões durante o Exame de Qualificação.

Aos funcionários do Departamento de Química: Ademir, André, Bel, Djalma, Émerson, Lâmia, Lourivaldo, Mércia, Olímpia, Sônia, Valdir, Vera e Virgínia, e às funcionárias da Seção de Pós-Graduação: Denise, Inês e Sônia.

Ao Prof. Alexandre Gustavo Soares do Prado e ao Prof. Paulo Anselmo Ziani Suarez (IQ-Unb) pela presteza ao ceder boa parte do biodiesel utilizado.

À Simone Tronto e ao Prof. José Mauricio Rosolen, pelas análises de BET.

À Profa. Adelaide de Almeida que, com sua boa vontade, me ajudou a compreender um pouco mais sobre dosimetria e física-radiológica.

Ao Prof. Alexandre Souto Martinez que colaborou com o entendimento de estudos estatísticos.

À Dr^a. Fátima Maria Sequeira de Carvalho que, graças a sua mão acolhedora e amizade imensurável, desencadeou tudo que foi possível na minha vida profissional.

E a todos que, por algum descuido, não foram mencionados aqui e contribuíram para o sucesso deste trabalho.

Ao CNPq pelo apoio financeiro.

SUMÁRIO

RESUMO	vii
ABSTRACT	viii
LISTA DE FIGURAS	ix
LISTA DE TABELAS	xiii
1. INTRODUÇÃO	1
1.1 Diesel como Combustível e suas Emissões	1
1.2 Biomassa e Biodiesel	3
1.3 Cério	14
1.4 Os Aditivos à Base de Cério	20
2. OBJETIVOS	27
3. PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS	28
3.1 Sínteses dos Complexos de Terras Raras Miscíveis nos Combustíveis	28
3.1.1 3-Hexadecilpentano-2,4-diona	28
3.1.2 Complexos de Terras Raras	31
3.2 Titulação Complexométrica	33
3.3 Análise Térmica	33
3.4 Análise Elementar	34
3.5 Espectroscopia Vibracional de Absorção na Região do Infravermelho (IR)	34
3.6 Espectroscopia de Luminescência	34
3.7 Diesel e Biodiesel	34
3.8 Solubilização do Eu/hdacac/tta em Meio Apolar	35

3.9 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	35
3.10 Difração de Raios-X (DRX)	35
3.11 Caracterização por Adsorção de Nitrogênio (BET)	36
3.12 Preparação das Misturas Diesel:Biodiesel e sua Aplicação	36
3.13 Testes Dinâmicos com o Grupo Gerador	37
3.14 Refletância Difusa (R_d)	38
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES	39
4.1 Caracterização dos Complexos de Terras Raras	39
4.1.1 Titulação Complexométrica	39
4.1.2 Análise Termogravimétrica	39
4.1.3 Análise Elementar	43
4.1.4 Espectroscopia na Região do Infravermelho	45
4.1.5 Espectroscopia de Luminescência	49
4.2 Miscibilidade do Complexo $\text{Eu}(\text{hdacac})_3 \cdot \text{ztta}$	53
4.3 Testes Catalíticos com Printex U	55
4.4 Caracterização das Partículas de CeO_2	61
4.5 Estudos da Emissão da Fuligem	65
4.6 Filmes de Langmuir-Blodgett	77
5. CONCLUSÕES	81
REFERÊNCIAS	84
ANEXO	91

RESUMO

Neste trabalho, o complexo de cério $(\text{Ce}(\text{hdacac})_6 \cdot x\text{H}_2\text{O})$, $x \approx 0-2$ foi sintetizado a fim de se produzir um aditivo redutor de fuligem emitida pela queima de diesel, biodiesel e suas misturas em motores a compressão. Os complexos foram feitos a partir de um novo ligante, a 3-hexadecilpentano-2,4-diona (hdacac), que possui uma longa cadeia alquílica e o dois grupos carbonílicos em posições β , permitindo a complexação de cério e sua dissolução em ambientes hidrofóbicos. Com o objetivo de se avaliar as propriedades estruturais do $\text{Ce}(\text{hdacac})_6 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, bem como o seu comportamento em solução, complexos com o íon Eu^{3+} (que apresenta propriedades luminescentes particulares) foram sintetizados. O ligante e seus complexos foram caracterizados por espectroscopia de ressonância magnética nuclear, titulação complexométrica, análise termogravimétrica, análise elementar, espectroscopia vibracional na região do infravermelho e espectroscopia de luminescência. A miscibilidade dos complexos sintetizados e a influência do $\text{Ce}(\text{hdacac})_6 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ sobre a queima da fuligem foram estudadas. Seqüencialmente, o $\text{Ce}(\text{hdacac})_6 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ foi adicionado aos novos combustíveis e sua capacidade redutora de fuligem comprovada em um grupo gerador, por comparação da refletância difusa de filtros expostos aos efluentes emitidos. Além disso, filmes de Langmuir-Blodgett com o $\text{Eu}(\text{hdacac})_n \cdot x\text{H}_2\text{O}$ foram produzidos e, conhecendo-se a eficiência da hdacac na homogeneização do Eu^{3+} sobre a superfície investigada, comprovou-se a possibilidade de estudos futuros na produção de substratos inorgânicos com sítios de CeO_2 .

ABSTRACT

In the work, the complex $\text{Ce}(\text{hdacac})_6 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($x \approx 0-2$) was synthesized in order to produce an additive capable of reducing soot, that is emitted from the combustion of diesel, biodiesel and its mixtures in compression engines. The complexes were produced from a new ligand, 3-hexadecylpentane-2,4-dione (hdacac), that has a long alkyl chain and two carbonyl groups in the β position, thus allowing the complexation of cerium and its dissolution in hydrophobic environments. With the aim to evaluate the structural properties of $\text{Ce}(\text{hdacac})_6 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, as well as its behavior in solution, complexes with the Eu^{3+} ion (that has particular luminescent properties) were synthesized. The ligand and its complexes were characterized by nuclear magnetic resonance spectroscopy, complexometric titration, thermogravimetry, elementary analysis, and infrared and luminescence spectroscopies. The miscibility of the complexes and the influence of $\text{Ce}(\text{hdacac})_6 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ on soot combustion were studied. Subsequently, $\text{Ce}(\text{hdacac})_6 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ was added to the new fuels and its soot reducing capacity attested in a generating group by comparison of the diffuse reflectance of filters exposed to the emitted effluents. Moreover, LB films with $\text{Eu}(\text{hdacac})_n \cdot x\text{H}_2\text{O}$ were produced and, by knowing the efficiency of hdacac in the homogenization of Eu^{3+} over the investigated surface, one can predict the possibility of future studies on the production of inorganic substrates having CeO_2 sites.

LISTA DE FIGURAS

- FIGURA 1:** Esquema simplificado da obtenção de biodiesel a partir de triglicerídeos pela reação de craqueamento (equações não balanceadas). R = grupos alquílicos contendo diferentes graus de insaturação – variável com a origem do óleo. 5
- FIGURA 2:** Esquema simplificado da obtenção de biodiesel a partir de triglicerídeos pela reação de transesterificação (equações não balanceadas). R₁, R₂ e R₃ = grupos alquílicos contendo diferentes graus de insaturação – variável com a origem do óleo. R = grupo metílico ou etílico. 6
- FIGURA 3:** Impacto da adição de biodiesel (de óleo de soja transesterificado) sobre os principais poluentes emitidos (óxidos de nitrogênio, material particulado, monóxido de carbono e hidrocarbonetos) durante a queima do combustível. 9
- FIGURA 4:** Evolução do número de publicações sobre a utilização de cério em catálise em relação ao total de publicações (*10⁴) encontradas no *site* www.isiknowledge.com, acessado em Janeiro de 2008. 17
- FIGURA 5:** Esquema da introdução do aditivo catalítico ao combustível. 21
- FIGURA 6:** Substrato de cerâmico de cordierita – (a): foto digital, (b), (c) e (d): MEV. 23
- FIGURA 7:** Esquema da estrutura de um catalisador – encontrado no *site* www.psa-peugeot-citroen.com, acessado em Janeiro de 2008. 24
- FIGURA 8:** Esquema do suporte de um catalisador automotivo e suas sinterizações. 25
- FIGURA 9:** Representação esquemática do sistema de aditivação desenvolvido 26

pela Peugeot-Citroën – encontrado no site www.psa-peugeot-citroen.com, acessado em Janeiro de 2008.

- FIGURA 10:** Esquema da preparação da 3-hexadecilpentano-2,4-diona. 29
- FIGURA 11:** Espectro de ^1H RMN do produto hdacac (forma ceto). 30
- FIGURA 12:** Gerador B4T-2500 acoplado a motor estacionário BD-5.0H da 38
Branco, (a), e figura esquemática (b e c) da fixação de papel de filtro no cano de
escape do sistema gerador, com as principais medidas do sistema.
- FIGURA 13:** Curvas TG/DTG do Eu/hdacac. 40
- FIGURA 14:** Curvas TG/DTG do Ce/hdacac. 41
- FIGURA 15:** Curvas TG/DTG do Eu/hdacac/phen. 42
- FIGURA 16:** Curvas TG/DTG do Eu/hdacac/tta. 42
- FIGURA 17:** Estrutura molecular proposta para o $\text{TR}(\text{hdacac})_6 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. 44
- FIGURA 18:** Espectros no Infravermelho do ligante hdacac e dos complexos 46
 $\text{Eu}(\text{hdacac})_6 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Ce}(\text{hdacac})_6 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, em pastilhas de KBr.
- FIGURA 19:** Espectros no Infravermelho dos complexos Eu/hdacac/phen e 47
Eu/hdacac)/tta, em pastilhas de KBr.
- Figura 20:** Espectro de excitação (linha sólida) de $\text{Eu}(\text{hdacac})_6 \cdot x\text{H}_2\text{O}(\text{s})$, 51
 $\text{Eu}(\text{hdacac})_y \cdot \text{zphen}(\text{s})$ ($\lambda_{\text{em}} = 613 \text{ nm}$), e $\text{Eu}(\text{hdacac})_y \cdot \text{ztta}(\text{s})$ ($\lambda_{\text{em}} = 611 \text{ nm}$), e de
absorção (linhas pontilhadas) em hexano, à temperatura ambiente.
- FIGURA 21:** Espectros de emissão dos sólidos ($\lambda_{\text{exc}} = 330 \text{ nm}$) do 52
 $\text{Eu}(\text{hdacac})_6 \cdot x\text{H}_2\text{O}(\text{s})$, $\text{Eu}(\text{hdacac})_y \cdot \text{zphen}(\text{s})$ e $\text{Eu}(\text{hdacac})_y \cdot \text{ztta}(\text{s})$, à
temperatura ambiente.
- FIGURA 22:** Espectros de emissão do complexo $\text{Eu}(\text{hdacac})_y \cdot \text{ztta}$ solubilizado 54
em hexano ($\lambda_{\text{ex}} = 350 \text{ nm}$), butanona ($\lambda_{\text{ex}} = 373 \text{ nm}$) e em biodiesel ($\lambda_{\text{ex}} = 394 \text{ nm}$) -
soluções saturadas, contendo $\sim 1 \text{ mg mL}^{-1}$.

FIGURA 23: Curvas TG/DTG do Printex U.	57
FIGURA 24: Curvas TG/DTG das misturas (Printex U:Ce ³⁺ m:m)-2500:0,45.	58
FIGURA 25: Curvas TG/DTG das misturas (Printex U:Ce ³⁺ m:m) 2500:0,90.	58
FIGURA 26: Curvas TG das misturas (Printex U:Ce ³⁺ m:m): 2500:2; 2500:4; 2500:6; 2500:8 e 2500:10.	59
FIGURA 27: Curvas DTG das misturas (Printex U:Ce ³⁺ m:m): 2500:2; 2500:4; 2500:6; 2500:8 e 2500:10.	60
FIGURA 28: Imagens obtidas por MEV do material produzido a partir da calcinação da solução B2, aditivada com 4 mg L ⁻¹ de Ce ³⁺ .	63
FIGURA 29: Difratoograma de raios-X do material produzido a partir da calcinação da solução B2, aditivado com 4 mg L ⁻¹ de Ce ³⁺ .	64
FIGURA 30: Espectros de refletância difusa dos filtros expostos à queima do B0.	66
FIGURA 31: Espectros de refletância difusa dos filtros expostos à queima do B2.	67
FIGURA 32: Espectros de refletância difusa dos filtros expostos à queima do B5.	68
FIGURA 33: Espectros de refletância difusa dos filtros expostos à queima do B15.	69
FIGURA 34: Espectros de refletância difusa dos filtros expostos à queima do B30.	70
FIGURA 35: Espectros de refletância difusa dos filtros expostos à queima dos combustíveis sem aditivo.	71
FIGURA 36: Espectros de refletância difusa dos filtros expostos à queima dos combustíveis aditivados com 2 mg L ⁻¹ de Ce ³⁺ .	72

FIGURA 37: Espectros de refletância difusa dos filtros expostos à queima dos 73 combustíveis aditivados com 4 mg L^{-1} de Ce^{3+} .

FIGURA 38: Espectros de refletância difusa dos filtros expostos à queima dos 74 combustíveis aditivados com 6 mg L^{-1} de Ce^{3+} .

FIGURA 39: Porcentagem de refletância difusa em $\lambda = 550 \text{ nm}$, para as 75 misturas diesel/biodiesel B0, B2, B5, B15 e B30 contendo diferentes quantidades de Ce^{3+} . Filtro $R_d=100\%$.

FIGURA 40: Porcentagem de refletância difusa em $\lambda = 650 \text{ nm}$, para as 76 misturas diesel/biodiesel B0, B2, B5, B15 e B30 contendo diferentes quantidades de Ce^{3+} . Filtro $R_d=100\%$.

FIGURA 41: Curvas de pressão superficial das monocamadas formadas em 78 água, subfase de EuCl_3 $0,10 \text{ mmol L}^{-1}$ após 15 minutos de espalhamento e após 120 minutos de espalhamento.

FIGURA 42: Espectros de energia dispersiva de raios X de filme de 79 Langmuir-Blodgett de três camadas do complexo Eu-hdacac em substrato de quartzo.

FIGURA 43: Espectro de emissão (a 25°C) de três camadas do complexo 80 Eu:hdacac em filmes de Langmuir-Blodgett LB ($\lambda_{\text{exc}} = 353 \text{ nm}$).

LISTA DE TABELAS

TABELA I: Típica composição da exaustão em de motores Diesel e Otto	2
TABELA II: Composição percentual (massa) dos principais minerais de Terras Raras	16
TABELA III: Atribuições espectrais (^1H RMN) do hdacac	30
TABELA IV: Porcentagens de C, H e TR no $\text{TR}(\text{hdacac})_6 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	44
TABELA V: Porcentagens de C, H, e TR (calculadas/experimentais) nos compostos $\text{Eu}/\text{hdacac}/\text{phen}$ e $\text{Eu}/\text{hdacac}/\text{tta}$	49
TABELA VI: Tempos de vida (nível $^5\text{D}_0$), dos íons Eu^{3+} nos β -dicetonatos preparados	53
TABELA VII: Características térmicas das misturas ($\text{Printex U}:\text{Ce}^{3+}$; m:m)	61

“COMPOSTOS DE CÉRIO COMO REDUTORES DE FULIGEM NO USO DE BIODIESEL COMO COMBUSTÍVEL.”

1. INTRODUÇÃO

1.1 Diesel como Combustível e suas Emissões

O diesel é utilizado principalmente na geração de energia em motores de elevada potência, ainda que diversos países, na sua maioria da União Europeia (UE), adiram cada vez mais aos veículos de carga leve. Contudo, a difusão do diesel como combustível deve-se principalmente a três razões: sua eficiência em relação aos outros combustíveis convencionais, a durabilidade dos motores que o utilizam e seu custo relativamente baixo [1,2].

Cabe explicar que o regime de trabalho dos motores a compressão, em comparação aos motores por centelha, gera uma quantidade maior de material particulado (MP). Isso decorre do fato que os processos de combustão que ocorrem na queima do diesel são freqüentemente incompletos e, conseqüentemente, acompanhados por subprodutos indesejáveis. Tais fatores são atribuídos à combinação entre as altas temperaturas atingidas e as concentrações sub-estequiométricas de oxigênio sobre a superfície das partículas de diesel na câmara de combustão [3-6]. Na Tabela I é possível comparar os tipos e as

quantidades dos principais poluentes, sujeitos às regulamentações, encontrados nas emissões dos motores de ciclo Diesel e Otto.

TABELA I: Típica composição da exaustão em de motores Diesel e Otto [6]

Composto	Unidade	Diesel	Otto
CO	% vol.	0,01-0,1	0,1-6
C _x H _y	% vol.	0,005-0,05	0,5-1
NO _x	% vol.	0,003-0,06	0,04-0,4
MP*	mg m ⁻³	20-200	1-10
SO _x	Proporcional ao enxofre contido		

(* material particulado)

Entre os diversos poluentes gerados pelos motores a diesel, o MP é, certamente, um dos que causam maior preocupação nas autoridades e órgãos responsáveis pela preservação do meio-ambiente. Sabe-se que o MP do diesel é pequeno o bastante (com diâmetros entre 25 a 200 nm) para, por exemplo, penetrar profundamente e depositar-se nos pulmões de seres humanos e de animais, podendo causar efeitos adversos sobre a saúde tanto em curto como em longo prazo [1,6,7].

Várias doenças crônicas do trato respiratório são freqüentemente associadas aos efeitos da presença da fuligem; sabe-se, por exemplo, que ela influi consideravelmente sobre a ocorrência da gripe, asma e enfisema. Ademais, devido à grande quantidade de compostos mutagênicos, tumores pulmonares são normalmente atribuídos à presença do MP. Nos grandes centros urbanos, a presença deste poluente também se relaciona a doenças oculares, a danos

cerebrais e a infecções generalizadas, influenciando, inclusive, no aumento de mortalidade [6-9].

Assim, tendo em vista a magnitude dos danos à saúde e ao meio ambiente provocados pelo material particulado, as primeiras medidas legais visando ao controle dos níveis de emissão automotiva datam do final dos anos de 1950 e início dos anos de 1960 (mais especificamente nos Estado Unidos e Japão). Nos anos seguintes, houve um esforço substancial por parte da comunidade científica e empresarial na busca de soluções adequadas, que confluíram na aplicação de novas tecnologias definitivamente práticas. Tais tecnologias foram conseguidas através do estudo e do desenvolvimento de processos catalíticos [9,10].

No Brasil, seguindo os moldes estabelecidos por órgãos americanos e europeus que tratam dos limites das emissões veiculares, desde 1980, o CONAMA (Conselho Nacional de Meio Ambiente) tem instituído padrões e métodos cada vez mais rigorosos, à medida que se têm conhecido melhor os impactos ambientais relacionados à fuligem. Assim, buscam-se motores cada vez mais eficientes, além de melhorias dos combustíveis e do tratamento da exaustão [1,5,11,12].

1.2 Biomassa e Biodiesel

Segundo levantamento da ANP (Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis), quase 90% dos 37.000.000 m³ de óleo diesel vendidos no mercado interno em 2006 foram produzidos por refinarias nacionais. Mesmo assim, possíveis crises mundiais – como a do petróleo em 1973 –, o ocaso dos combustíveis fósseis e preocupações crescentes relacionadas aos impactos ambientais têm levado à busca de novas alternativas energéticas [13,14].

Com o interesse pela utilização do etanol como combustível renovável a partir de 1970, o Brasil conquistou lugar de destaque no uso de biomassa como fonte de energia. Hoje, além do alto desenvolvimento do setor sucroalcooleiro, o País é o maior produtor de açúcar de cana e o único a implantar, em larga escala, o etanol como combustível veicular – movimentando mais de quatro milhões de veículos com o produto hidratado, além do uso da gasolina C (contendo entre 20 e 25% de etanol anidro) [13,14].

Esses resultados, aliados ao clima e à geografia brasileira que privilegiam a produção de diversas culturas agrícolas, mostram a viabilidade no desenvolvimento de outros combustíveis baseados em biomassa. Entre as alternativas, figura-se a produção de biodiesel [15,16]. A utilização de óleos e gorduras – que podem ser obtidos de plantas oleaginosas (soja, babaçu, dendê, mamona, girassol, colza, etc), óleos de origem animal ou gorduras residuais da preparação de alimentos – como combustíveis é tão antiga quanto os primeiros motores desenvolvidos por Rudolf Diesel [3,16-20]. Com a redução dos custos despendidos sobre a exploração de petróleo, no início do século passado, deu-se início à destilação de grandes quantidades deste mineral visando-se à produção de combustíveis. Assim, mais adiante, nos anos de 1930 e 1940, óleos vegetais só eram aproveitados em motores a diesel em situações emergenciais [21,22].

Nesse sentido, os combustíveis manufaturados de óleo, gorduras e ácidos graxos são definidos como biodiesel. A ANP, conforme especificações contidas no Regulamento Técnico n.º 4/04 (Resolução ANP n.º 42/04), descreve o biodiesel como “composto de alquilésteres de ácidos graxos de cadeia longa, derivados de óleos vegetais ou de gorduras animais” [13]. Atualmente, sabe-se que, dependendo das características dos produtos formados, o biodiesel apresenta boa

qualidade de combustão, substituindo o diesel ou compondo misturas em motores de ignição por compressão, sem modificações significantes [3,17,18]; além disso, o biodiesel não apresenta toxicidade significativa, é biodegradável, renovável, livre de enxofre e de alguns dos principais carcinogênicos encontrados nas emissões do diesel [23].

As rotas sintéticas mais utilizadas para a produção do biodiesel são o craqueamento e a transesterificação [21,22,24,25]:

- Craqueamento térmico ou pirólise: este processo consiste em reações químicas promovidas pela energia térmica, que podem ocorrer na presença ou na ausência de um catalisador (Figura 1);
- Transesterificação: consiste numa reação entre o óleo (triglicerídeo) e um álcool de cadeia curta (geralmente metanol ou etanol), na presença de um catalisador. O catalisador pode ser do tipo enzimático, alcalino ou ácido, em sistemas homogêneos ou heterogêneos (Figura 2).

FIGURA 1: Esquema simplificado da obtenção de biodiesel a partir de triglicerídeos pela reação de craqueamento (equações não balanceadas). R = grupos alquílicos contendo diferentes graus de insaturação – variável com a origem do óleo.

FIGURA 2: Esquema simplificado da obtenção de biodiesel a partir de triglicerídeos pela reação de transesterificação (equações não balanceadas). R_1 , R_2 e R_3 = grupos alquílicos contendo diferentes graus de insaturação – variável com a origem do óleo. R = grupo metílico ou etílico

Ressalta-se que tanto o processo de transesterificação quanto o de craqueamento favorecem a formação de derivados com propriedades físico-químicas, tais como viscosidade e densidade, próximas àquelas dos combustíveis usados em motores do ciclo Otto e/ou Diesel. Por outro lado, a rota de transesterificação atingiu um nível de consagração mundial nos anos de 1930 e, a partir daí, o craqueamento tem sido considerado apenas uma tecnologia alternativa na produção de biodiesel [22,26].

A primeira patente sobre biodiesel surgiu a partir de estudos iniciais na Bélgica em 1937, e relatava a produção do combustível pela transesterificação de óleos vegetais a partir de catalisadores básicos. Curiosamente, tempos depois, o mesmo grupo divulgou que caminhões utilizando biodiesel produzido de óleo de dendê e etanol rodaram mais de 20 mil quilômetros [22]. Em 1985, a Áustria inaugurou sua primeira planta para a produção de biodiesel e em 1992 foi o primeiro

país a definir e aprovar padrões de biodiesel de colza [27]. No final dos anos de 1990, a UE, direcionou esforços para que 5% do combustível utilizado no transporte viessem de fontes renováveis nos anos seguintes [28,29]. Naquela época, a substituição de parte do diesel convencional pelo óleo de colza esterificado já era uma atividade comercial em muitos países da UE – neste caso, o cultivo de colza insere nitrogênio no solo e sua produção resulta num subproduto que pode ser usado como ração animal [4,16,28,30]. Além de liderarem a produção de biodiesel na UE na última década, França e Alemanha possuem o suporte político mais forte na implementação de biocombustíveis. Hoje, além do interesse das indústrias automobilísticas Renault e Peugeot-Citroën, por exemplo, nesta nova tecnologia, grandes grupos agrícolas e indústrias de óleo mineral da França têm juntado forças num plano para a produção de biocombustíveis [4,15,30-32].

Posteriormente, os Estados Unidos também demonstraram grande interesse no biodiesel – criando, inclusive, programas demonstrativos com mais de 200 veículos utilizando biodiesel em ônibus, caminhões, barcos e veículos pesados usados na construção civil [4]. Neste país, a produção e uso de biodiesel iniciou-se nos primeiros anos da década de 1970, com cooperados e pequenos produtores fornecendo quantidades (ainda que limitadas) de biodiesel para serem usadas em automóveis e outras máquinas. Há, atualmente, um grande incentivo econômico para viabilização da produção de biodiesel nos Estados Unidos através de impostos. O setor de transporte urbano foi o primeiro a adotar o biodiesel como um combustível alternativo e competitivo. Outros setores tecnicamente capazes de incluir o biodiesel no seu dia-a-dia são o de transporte marítimo e o de aquecimento residencial [20].

Em 2007, Demirbas [15] analisou os desenvolvimentos na produção de biodiesel e as políticas adotadas no setor de combustíveis usados no transporte norte americano, pautando aspectos econômicos, sociais e ambientais. Segundo o autor, melhorias plausíveis na produção do novo combustível e o crescente aumento no preço do petróleo tornam possível maiores investimentos para a adoção mais efetiva do biodiesel. Sobre o aumento da emissão de óxidos de nitrogênio e outros aspectos negativos relacionados a emissões oriundas da combustão (Figura 3), divulgados pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos, EPA (*US Environmental Protection Agency*) [15,33], novos aditivos poderiam eliminar problemas relacionados.

FIGURA 3: Impacto da adição de biodiesel (de óleo de soja transesterificado) sobre os principais poluentes emitidos (óxidos de nitrogênio, material particulado, monóxido de carbono e hidrocarbonetos) durante a queima do combustível [15].

Alguns países da Ásia também têm voltado a atenção para os biocombustíveis visando à redução do uso e da importação dos combustíveis fósseis. A Malásia iniciou em 2001 exportações de biocombustíveis, com aproximadamente 7,5 bilhões de dólares em óleo de palma. Posteriormente, pesquisas entre a Mercedes-Benz e o Instituto de Pesquisa de Óleo de Palma da Malásia (PORIM) demonstraram a viabilidade no fornecimento de um produto economicamente e tecnicamente satisfatório para os ônibus naquele país [4,30].

Na Inglaterra o uso de biocombustíveis no setor de transporte tem crescido surpreendentemente. Isso é resultado de medidas governamentais, cada vez mais rigorosas, impostas pela UE; tais medidas foram motivadas pelo desejo de minimizar as emissões de carbono e de suplantiar a dependência do uso de combustíveis fósseis [31].

Em meados dos anos de 1970, as Filipinas foram um dos primeiros países do mundo a comercializar biocombustíveis para abastecer sua frota automotiva; atualmente, tais combustíveis têm atraído novas atenções. Segundo estudos realizados neste país, dependendo da origem do biodiesel e se considerarmos o balanço global entre o ciclo do carbono e as emissões, é possível contrabalancear a liberação de CO₂ – já que muitas das culturas de oleaginosas utilizadas recorrem a um consumo relativamente baixo de energia durante sua produção [34].

Na Índia, devido à grande diferença existente entre a demanda de energia e as limitações no uso de terras na produção de biocombustíveis, tem-se buscado plantas cada vez mais eficientes na obtenção de óleos. Azam e colaboradores [35], por exemplo, estudaram 75 plantas promissoras na produção de biodiesel, de acordo com as particularidades geográficas e humanas daquele país. Além disso, houve uma preocupação efetiva em atender os padrões sugeridos pelos órgãos responsáveis na Europa e Estados Unidos.

No que tange à especificação das características desses biocombustíveis, vários autores [15,21,23,36,37] têm se preocupado com a investigação e padronização das propriedades físicas e químicas do biodiesel de óleo de soja transesterificado. Tais propriedades envolvem, por exemplo, viscosidade, densidade, número de cetano, índice de saponificação, pontos de combustão e fulgor, e possíveis contaminantes intrínsecos aos métodos de síntese [15,37,38].

O panorama brasileiro sobre o uso de biodiesel começou a ser traçado no final da década de 1970 a partir de trabalhos pioneiros da Universidade Federal do Ceará e da Tecbio (Tecnologias Bioenergéticas Ltda.), seguidos pelo registro da patente número PI-8007957 junto ao Instituto Nacional de Propriedade Industrial (INPI) – reconhecida como a primeira a tratar deste assunto – e da aprovação do Ministério da Aeronáutica na utilização deste combustível em aeronaves [16,33]. No final dos anos de 1990, diversas entidades governamentais se sentiram motivadas a desenvolver trabalhos visando à implementação do biodiesel no cenário energético brasileiro [18,33,39,40]. Em 2003 e 2004 o Governo Federal buscou estudos sobre a viabilidade da utilização de biodiesel como fonte alternativa de energia. Como resultado, determinou-se como ação estratégica e prioritária para o Brasil a criação do Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel (PNPB) que, segundo o Governo, tem como objetivo a “implementação de forma sustentável, tanto técnica, como economicamente, a produção e o uso de biodiesel, com enfoque na inclusão social e no desenvolvimento regional, via geração de emprego e renda”. Em dezembro de 2004, o PNPB foi oficialmente lançado, culminando em ações que levaram à criação da Lei 11.097, em janeiro de 2005 [26,33,41].

Através da obrigatoriedade da adição de um percentual mínimo de biodiesel ao óleo diesel comercializado em todo território nacional, a Lei 11.097 trata da introdução do biodiesel na matriz energética brasileira. Esse percentual obrigatório seria de 5% (B5) oito anos após a publicação da referida lei, havendo um percentual obrigatório intermediário de 2% (B2) três anos após a publicação da mesma, ou seja, janeiro de 2008 [33,26,41].

No Brasil, o biodiesel tem sido produzido principalmente a partir da transesterificação de óleos na presença de hidróxido de sódio como catalisador.

Esta rota permite a utilização de diversos tipos de triglicerídeos (neste caso, ou de óleos vegetais ou de gorduras bovinas) e um fornecimento em grande escala do combustível [21,25,33]. Além da glicerina, a cadeia produtiva do biodiesel escolhida pelo País gera uma série de outros co-produtos (tortas, farelos, etc.) que podem agregar valor e se tornarem outras fontes de renda relevantes [33]. Nos últimos anos, vários trabalhos visando ao favorecimento da implantação do biodiesel estiveram em andamento no País.

A respeito da versatilidade das prováveis fontes de triglicerídeos na fabricação do biodiesel, o desempenho do biodiesel originário de óleo de fritura usado em processos industriais foi avaliado, juntamente à caracterização das emissões derivadas de sua combustão – comparadas às de óleos vegetais e diesel. Sem destino, o óleo de fritura usado normalmente não é descartado de forma adequada, enquanto poderia ser diretamente adicionado ao óleo de soja novo antes do processo de transesterificação. Ademais, vale a pena reutilizar os óleos velhos na produção do combustível; principalmente, em razão da redução de fumaça e da grande compatibilidade dentre os ésteres obtidos de óleos novos e usados [18].

Em 2005, as combinações de biodiesel:diesel, nas proporções: 0:100, 5:95, 10:90, 20:80, 40:60, 80:20 e 100:0 foram testadas num grupo gerador e a média de consumo e a performance analisadas [42]. Os ensaios mostraram a redução no consumo de combustível durante a adição de 20%.

Por outro lado, tendo em vista a necessidade de determinação de possíveis adulterações em amostras de biodiesel, Oliveira e colaboradores [41] propuseram a aplicação de espectroscopia vibracional para a diferenciação entre as misturas adequadas de B2 e B5 e simples adições de óleos vegetais *in natura* ao diesel. Uma outra técnica instrumental aplicável na certificação da qualidade do

biodiesel é a cromatografia gasosa de alta resolução acoplada à espectrometria de massas; tal técnica foi utilizada no desenvolvimento de um novo método de controle da qualidade das misturas de biodiesel (produzido a partir de óleos ricos em ácido linoléico) com diesel [43]. Outros autores [44], utilizando espectrometria de massa de ionização por *electrospray* (ESI-MS), atribuíram *fingerprintings* a uma grande variedade de soluções aquometanólicas de biodiesel e, a partir de diversas vantagens levantadas e tendo em vista as recentes perspectivas relacionadas ao combustível, sugeriram a criação de um banco de dados a partir da técnica, que pudesse conferir fidedignidade ao produto final.

Em relação aos seus processos de produção, a escolha do óleo a ser utilizado na síntese do biodiesel deve ser baseada em aspectos técnicos e econômicos. Culturas de oleagionas que promovam uma fonte sustentável de combustível com preços competitivos são altamente adequadas ao cenário econômico do biodiesel no Brasil. A castanhola, por exemplo, uma planta facilmente adaptável ao clima brasileiro, foi utilizada na produção de biodiesel [45]. O estudo das propriedades físico-químicas do biodiesel de castanhola permitiu classificá-lo como aceitável, possuindo considerável aplicabilidade dentro dos parâmetros impostos atualmente ao biodiesel usado no País – normalmente, oriundo de soja e gordura bovina. Além disso, ao contrário da forte tendência mundial em produzir biodiesel através da transesterificação alcalina com metanol, o Brasil emprega o etanol (derivado da biomassa) na síntese do seu biodiesel. Sobre discussões relacionadas à utilização desses álcoois na produção de biodiesel, combustíveis obtidos utilizando-se óleo de babaçu foram analisados por termogravimetria [46]. Pôde-se concluir que as principais características desses dois tipos de biodiesel são muito similares quando comparados ao diesel; ademais, os

biodieseis metílico e etílico do óleo de babaçu apresentaram propriedades satisfatórias de acordo com os limites estabelecidos pela ANP.

Por fim, espera-se que, com o advento do biodiesel, o País seja beneficiado com [4,16,27,28,47,48]:

- A redução das importações de petróleo e diesel refinado – que têm seus preços aumentados constantemente devido ao vínculo com o mercado internacional;
- O aumento nas produções agrícolas de diversas oleaginosas e a conseqüente fixação do homem no campo;
- A substituição do diesel mineral por uma fonte energética renovável;
- A utilização de um combustível com tendência de queda de preço;
- A utilização de um combustível ambientalmente aceitável, biodegradável e com taxas de emissões atmosféricas muito menores quando comparado ao diesel mineral;
- A redução dos custos para produzir energia elétrica em áreas isoladas, até então sendo abastecidas por termoeletricas a base de diesel mineral, e
- O incentivo à produção de etanol.

1.3 Cério

O cério é conhecido por ser a Terra Rara mais abundante, encontrando-se na forma de traços em mais de 160 minerais, normalmente associado com urânio, tório e outras Terras Raras (Tabela II). Dentre esses minerais, somente monazita (composta por fosfatos das Terras Raras leves) e bastnaesita (composta por fluorocarbonatos das Terras Raras leves) têm relevância comercial nos processos

de obtenção do cério [49-51]. Outros minerais, como a xenotima, a gadolinita, a euxenita, e a lantanita, também apresentam consideráveis teores de cério, mas têm sua exploração dificultada por ocorrerem na crosta terrestre em pequenas quantidades [49,50].

Ainda que, atualmente, a China seja o maior produtor de Terras Raras do mundo, o Brasil, juntamente com Índia, Austrália, Madagascar e Estados Unidos, possui depósitos de importância econômica relevante [49-51].

Após ser parcialmente isolado das outras Terras Raras (por Berzelius e por Klaproth em 1803, separadamente), o cério passou a ser utilizado principalmente na confecção de mantas de lampiões e na fabricação do *mischmetal*. Hoje em dia, esse elemento tem sido empregado na obtenção de refratários, vidros fotocrômicos, luminóforos, cátodos, semicondutores, e outros materiais de alta importância científica e tecnológica [52]. Além disso, o cério é aplicado em diversas reações catalíticas – principalmente no craqueamento do petróleo e, recentemente, na redução das emissões veiculares [3,4,5]. Tais catalisadores, em particular, podem ser produzidos a partir da fixação do CeO_2 em substratos cerâmicos porosos, por onde fluem os produtos da exaustão oriundos da combustão; ou a partir da adição do CeO_2 na forma de compostos organometálicos ao combustível [2,5,53].

TABELA II: Composição percentual (massa) dos principais minerais de Terras Raras [49]

	Monazita	Bastnaesita	Xenotima	Gadolinita
La₂O₃	22	25,7	3,2	1
CeO₂	44	49,8	4,4	2
Pr₆O₁₁	5	4,8	0,8	2
Nd₂O₃	15	15,6	2,8	5
Sm₂O₃	2	1,8	1,2	5
Eu₂O₃	0,05	traços	8,1	traços
Gd₂O₃	1	0,09	2,8	5
Tb₄O₇	0,002	-	0,9	0,5
Dy₂O₂	0,1	-	7,6	6
Ho₂O₃	0,03	-	1,8	1
Er₂O₃	0,05	-	5,9	4
Tm₂O₃	0,005	-	0,8	0,6
Yb₂O₃	0,01	-	5	4
Lu₂O₃	0,001	-	0,3	0,6
Y₂O₃	2	0,2	61,5	60
ThO₂	9	0,1	0,5	-

A aplicação e comercialização desses catalisadores, principalmente como compostos organometálicos, têm crescido nas últimas décadas, o que pode ser constatado pela quantidade de publicações científicas sobre o cério como promotor da catálise. A Figura 4 mostra um levantamento no portal *ISI Web of Knowledge* sobre as publicações envolvendo cério e catálise durante as últimas décadas.

FIGURA 4: Evolução do número de publicações sobre a utilização de cério em catálise (●) em relação ao total de publicações (*10⁴) encontradas no site www.isiknowledge.com (●), acessado em Janeiro de 2008.

O CeO₂ é conhecido pelas suas propriedades redox. Em motores a compressão, onde há grande oscilação na relação ar/combustível, esse óxido favorece a degradação dos produtos vindos da queima incompleta do

combustível (Equação 1, seguida pela Equação 2), sendo regenerado na presença de oxigênio (Equação 3) [9,54-57].

Sabe-se também que a presença de CeO_2 promove a conversão de CO e hidrocarbonetos (C_xH_y) em H_2 e CO_2 , (Equações 4 e 5). Posteriormente, essa reação ajuda a reduzir as concentrações de óxidos de nitrogênio (NO_x), transformando-os em N_2 (Equação 6) [9,11,54,56,58].

A habilidade do CeO_2 para atuar como um agente oxidante é a base da potencialidade do uso de derivados de cério que ajudem na promoção de combustões mais completas [2]. Por exemplo, o CeO_2 é um importante componente em catalisadores TWC (*three-way catalysts*). Constituído por uma colméia cerâmica dopada com sítios de metais nobres (Pt, Rh e Pd), este sistema tem que operar sobre relações apropriadas de ar/combustível. Logo, além de ajudar na dispersão dos metais e inibir a sinterização do suporte monolítico, o CeO_2 adicionado tem a função de, na medida do possível, manter relações adequadas de ar/combustível,

tornando-se responsável pelo aumento da vida útil do conjunto e de conversões mais eficientes [2,59].

Lahaye e colaboradores [5] compararam valores teóricos da cinética de ignição da fuligem proveniente da combustão do diesel sob a presença de cério. Os ensaios feitos comprovaram que as partículas de fuligem impregnadas com 3% em massa de CeO_2 são oxidadas mais facilmente que se utilizando filtros catalisadores. Em um levantamento sobre controle de emissão de MP oriundo da queima do diesel, Neeft e colaboradores [6] citam que se pode reduzir de 20 a 40% da fuligem através de adição adequada de partículas de CeO_2 . Jelles e colaboradores [53] investigaram a influência de catalisadores à base de cério, ferro e cobre, e concentrações de NO_x em motores a diesel na geração de MP. Um dos aditivos usados nesse trabalho foi um produto, de nome comercial DPX9, desenvolvido pela empresa francesa Rhône-Poulenc (atual Rhodia), que se revelou um bom redutor da energia de ativação da oxidação da fuligem na presença 50 ppm de cério no diesel, mesmo sob altas concentrações de NO_x . Em estudos paralelos, a influência do aditivo DPX9 sobre a cinética de oxidação de partículas ultrafinas de diesel foi estudada através de análises térmicas. No sistema de testes proposto, considerando-se a temperatura de queima do diesel em aproximadamente 840 °C, com adições de 25 e 100 ppm de cério no combustível, observou-se reduções a 300 e 250 °C, respectivamente, na temperatura de oxidação [60].

Summers e colaboradores [61], entre outros [5,6,54], citam que os naftenatos de cério são os compostos mais utilizados na elaboração de aditivos comerciais com as características desejadas. Estes aditivos são produzidos a partir da reação entre os ácidos naftênicos – nome dado a um subproduto da destilação

do petróleo, composto por ácidos orgânicos de massa molecular entre 180 a 350 – com sais de cério; resultando num composto de cério, com caráter apolar, altamente solúvel nas diversas composições que o diesel mineral pode apresentar. Conforme a reação representada pela equação 7, o hidróxido de cério pode, por exemplo, ser utilizado em uma reação com ácidos graxos de cadeia longa (com cadeia de 8 a 18 átomos de carbono).

Segundo Trovarelli e colaboradores [54], fuligem impregnada com naftenato de cério e octanoato de cério, numa concentração de 3300 ppm reduz totalmente a emissão de MP em temperaturas de combustão de 600 °C a entorno de 520 °C.

1.4 Os Aditivos à Base de Cério

Normalmente, os aditivos são submetidos ao efeito do calor gerado na combustão e, a partir daí, dão origem a partículas de CeO_2 . Diferentemente dos conversores catalíticos de maior importância comercial (que promovem a transformação dos efluentes através do contato com sítios metálicos dispersos num suporte), os aditivos permitem uma associação mais eficiente entre as espécies envolvidas [6,8,54].

Há diversos modos de introdução de aditivos no motor, sendo que os dois mais comuns recebem atenção especial. Um deles propõe a dispersão dos precursores no combustível antes da queima e, assim, CeO_2 também

serviria como núcleo para a deposição de fuligem que segue pelo sistema de exaustão (Figura 5) [5,6,8,10,53,54,62].

FIGURA 5: Esquema da introdução do aditivo catalítico ao combustível.

O outro sugere um sistema que racionaliza a injeção do aditivo logo após a câmara de ignição, agregando o CeO_2 às partículas de fuligem [6,8,54,58,62]. Ambos podem estar associados a filtros catalíticos ou simples – substratos cerâmicos, normalmente feitos de cordierita ($2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$), semelhantes a favos de mel, constituído por milhares de canaletas paralelas; as paredes destas canaletas possuem elevada área superficial devido à presença de poros, onde podem ser impregnados os sítios catalíticos (Figura 6).

A respeito da utilização de substratos cerâmicos catalíticos, uma das desvantagens persiste sobre a desativação por envenenamento promovido pelo acúmulo de fuligem. Neste caso, devido às suas propriedades catalíticas, a impregnação de CeO_2 à colméia colabora com a regeneração e o prolongamento da vida útil do sistema [6,8,54].

FIGURA 6: Substrato de cerâmica de cordierita – (a): foto digital, (b), (c) e (d): MEV.

Atualmente, os *designs* usados nos veículos tornaram-se parte integral nas estratégias das operações de suas emissões. A Figura 7 mostra um projeto típico de um elemento filtrante, muito utilizado recentemente [62]. Entre outras vantagens, como demonstram diversos estudos [5,6,8-10,53,54], esta tecnologia reúne uma colméia catalítica seguida por um filtro cerâmico simples; dessa forma, a fração de MP que não é regenerada será coletada. A recuperação do filtro só será possível a partir da queima do material particulado acumulado. Neste caso, a maior dificuldade é que a temperatura do gás de exaustão do diesel é usualmente muito menor que a temperatura mínima necessária para a queima da fuligem. Por outro lado, sabe-se que um excesso de fuligem coletada no filtro acarretará no aumento da pressão associada a um fluxo mais lento e temperaturas maiores, levando a queimas mais eficientes neste compartimento [8].

FIGURA 7: Esquema da estrutura de um catalisador – encontrado no *site* www.psa-peugeot-citroen.com, acessado em Janeiro de 2008.

Nos primeiros catalisadores, observou-se atividade catalítica alta que, por outro lado, apresentava meia-vida curta. Entre os diversos problemas de desativação apresentados inicialmente, um dos mais severos era causado pela provável formação de compostos entre os sítios metálicos catalisadores e outros elementos químicos, incomuns a composição do combustível, presentes em lubrificantes [9].

Posteriormente, através de caracterizações de catalisadores desativados, foi possível verificar que havia grande relação entre as temperaturas atingidas após a exaustão – que podem variar entre 800 e 1000 °C –, causando intensa sinterização da colméia (Figura 8). Neste processo, os poros presentes na alumina, que sofre uma mudança de fase ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$), podem colapsar e ocluir espécies catalíticas, que se tornam inacessíveis ao fluxo da exaustão. Uma maior estabilidade térmica foi então verificada pela presença de óxido de lantânio, bário e silício, e estudos posteriores apontam óxidos mistos de $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ como possíveis agentes estabilizantes frente à ação térmica [9].

FIGURA 8: Esquema do suporte de um catalisador automotivo e suas sinterizações.

Os aditivos de cério tornam-se, então, uma parte importante nestes sistemas devido à sua capacidade de redução da temperatura de queima da fuligem. Isso permite que o grupo filtrante seja instalado a distâncias maiores da câmara de combustão, o que também resulta em menores temperaturas e, conseqüentemente, em menos sinterizações [10,11]. Tomando tais resultados como base e visando à redução dos impactos ambientais conseqüentes das emissões de veículos a diesel, a Peugeot-Citroën tem instalado junto ao tanque um reservatório exclusivo para aditivos à base de cério (Figura 9). A partir desse reservatório, um conjunto de sensores ao longo do sistema de exaustão gerencia a dosagem de cério, promove a reforma da colméia filtrante e destrói quase todo particulado emitido. Segundo a empresa, 1,9 milhões de veículos já foram vendidos com este sistema na Europa, onde o dispositivo poderá se tornar obrigatório a partir de 2009 [10,62].

FIGURA 9: Representação esquemática do sistema de aditivação desenvolvido pela Peugeot-Citroën – encontrado no *site* www.psa-peugeot-citroen.com, acessado em Janeiro de 2008.

2. OBJETIVOS

Tendo em vista as propriedades ímpares do CeO_2 na catálise automotiva, o presente trabalho teve como objetivo estudar e desenvolver um novo complexo de cério(III) que possuísse boa miscibilidade em meios apolares e que atuasse como um aditivo precursor de nanopartículas de CeO_2 capaz de reduzir a fuligem vinda da queima de diesel, biodiesel e suas misturas em motores a compressão.

3. PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

3.1 Sínteses dos Complexos de Terras Raras Miscíveis nos Combustíveis

As β -dicetonas são conhecidas pela sua capacidade de quelação com mais de 60 metais, por sua alta estabilidade – quase que podendo ser estocadas por tempo indefinido – e por sua miscibilidade em diversos solventes orgânicos (álcool, éter, benzeno, tetracloreto de carbono, clorofórmio, xileno, hexano, entre outros) [63,64]. Dessa forma, a complexação de cério com β -dicetonas tem sido amplamente estudada visando a aplicações em diversas áreas da química [67-68].

Com o intuito de sintetizar uma β -dicetona que associasse sua capacidade de complexação com características apolares, uma cadeia longa semelhante às comumente encontradas em diesel e biodiesel (em média dezesseis carbonos [1,18]) foi ligada ao C-3 da acetilacetona (pentano-2,4-diona).

3.1.1 3-Hexadecilpentano-2,4-diona

A síntese da 3-hexadecilpentano-2,4-diona (hdacac) foi feita pela mistura de 1-iodohexadecano (Aldrich, 95%) (5,58 g, 15,0 mmol) com acetilacetonato de sódio [69] (1,46 g, 12,0 mmol) em butanona (30 mL), sob agitação e atmosfera de argônio (Figura 10). A mistura reacional foi refluxada por 72 horas, o solvente foi

destilado e água (20,0 mL) foi adicionada ao resíduo; em seguida, extraiu-se a mistura reacional com éter etílico (4 x 35,0 mL). A fração orgânica foi separada e seca com sulfato de sódio anidro, e o solvente removido sob pressão reduzida.

FIGURA 10: Esquema da preparação da 3-hexadecilpentano-2,4-diona.

O produto bruto foi então purificado por cromatografia, em uma coluna preenchida com sílica-gel (230-400 mesh) utilizando-se hexano:acetato de etila (95:5) como eluente; resultando em 1,8 g do hdacac (rendimento: 46%, pf: 39-41 °C) [70]. A Figura 11 e a Tabela III mostram o espectro de ^1H RMN ($\sim 20 \text{ mg mL}^{-1}$ em CDCl_3 , 400 MHz) e as respectivas atribuições espectrais do produto obtido.

FIGURA 11: Espectro de ^1H RMN do produto hdacac (forma ceto).

TABELA III: Atribuições espectrais (^1H RMN) do hdacac

C	δH (ppm)	Integral relativa	Multiplicidade e constante de acoplamento (Hz)
3	3.61	1H	Tripleto; $J = 7,3$, $J = 7,3$
1	2.17	6H	Singlete
4	1.83	2H	Quadruplete; $J = 7,5$
5 - 18	1.25	28H	Multiplete
19	0.88	3H	Tripleto; $J = 6,8$, $J = 6,8$

O espectro apresenta o conjunto esperado de picos (com deslocamentos químicos e multiplicidades característicos) para o hdacac em sua forma ceto, confirmando também a boa pureza do ligante sintetizado.

3.1.2 Complexos de Terras Raras

A síntese dos complexos entre TR e hdacac foi realizada através de reações entre o correspondente sal de sódio do hdacac (Nahdacac) e soluções aquosas de TRCl_3 .

No preparo do Nahdacac, em temperatura ambiente e sob agitação, dissolveram-se 52 mg (1,3 mmol) de hidróxido de sódio (Mallinckrodt Chemical, 98%) em 5,0 mL de água, seguida pela adição de 20 mL de etanol (Synth, 95%). À solução acrescentaram-se, lentamente, 248,9 mg (0,8 mmol) da hdacac. Houve a formação de precipitado cristalino depois que a solução foi deixada por doze horas sob refrigeração ($\sim 10^\circ\text{C}$). Após a separação por filtração, ainda no funil, o precipitado foi lavado com pequenas quantidades de etanol gelado, e deixado para secar em dessecador (com sílica) sob pressão reduzida, obtendo-se 148,4 mg (rendimento: 55%) [69].

As soluções de cloretos de TR foram obtidas pela dissolução dos respectivos óxidos – 0,5 mmol de Eu_2O_3 Rhône-Poulenc/Rhodia (99,99%) e 1,0 mmol de CeO_2 Aldrich (99,995%) –, previamente calcinados a 900°C por duas horas, em 30 mL de HCl 6 mol L^{-1} , sob aquecimento ($\sim 80^\circ\text{C}$) e agitação. O excesso de ácido foi eliminado por sucessivas adições de água destilada e posteriores evaporações próximas à secura. As soluções de TRCl_3 foram diluídas a 100,0 mL, obtendo-se uma concentração final de $0,01\text{ mol L}^{-1}$.

A reação entre o Nahdacac e TRCl_3 foi realizada pela adição de 148,4 mg (0,4 mmol) do sal de sódio em 40 mL de etanol a um volume 40,0 mL (0,4 mmol) da solução de TRCl_3 , em pH próximo de 5,5-6,0, em proporção molar de 1:1 $\text{TR}^{3+}:\text{hdacac}$. A mistura reacional foi agitada durante doze horas a 35°C .

Adicionou-se o mesmo volume de água e levou-se o frasco a refrigeração por

doze horas. Depois de filtrado, o sólido resultante foi lavado com água gelada e seco à temperatura ambiente sob pressão reduzida (72,2 mg, 0,034 mmol, rendimento: 51%, considerando-se $\text{Eu}(\text{hdacac})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; 93,5 mg, 0,044 mmol, rendimento: 65%, considerando-se $\text{Ce}(\text{hdacac})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Tentativas de isolar um composto com relação $\text{Na}:\text{hdacac}:\text{Eu}$ de 3:1, conforme sugere a literatura [64,71,72], foram infrutíferas.

Os complexos contendo Eu^{3+} foram preparados a fim de se investigar a capacidade do ligante sintetizado (hdacac) em introduzir íons lantanídeos em ambientes apolares. Apesar de não apresentar ação catalítica relevante, o íon európio(III) possui propriedades luminescentes únicas e seu comportamento espectroscópico é bem conhecido, de modo que várias propriedades dos complexos (na forma de sólido e em soluções apolares) poderiam ser investigadas através de espectroscopia de luminescência. Assim, os complexos de európio foram sintetizados a fim de simular o comportamento dos complexos de cério, uma vez que os íons Ce^{3+} e Eu^{3+} possuem comportamento químico similar e que os complexos de cério (que apresentam a atividade catalítica desejada) não possuem propriedades luminescentes.

Com o intuito de aumentar a fotoluminescência, os complexos $\text{Eu}/\text{hdacac}/\text{phen}$ e $\text{Eu}/\text{hdacac}/\text{tta}$ foram sintetizados. Para esse fim, 1,10-fenantrolina (Mallinckrodt Chemical 98%) e tenoiltrifluoroacetona (Acros 98%), respectivamente, foram adicionados na razão de 1:1 a soluções etanólicas contendo o TR/hdacac ($\sim 3 \text{ mg mL}^{-1}$) [71,72].

3.2 Titulação Complexométrica

A porcentagem de TR nos compostos de interesse foi determinada por titulação complexométrica com solução padrão de etilenodiaminotetraacetato de sódio (edta) $0,01 \text{ mol L}^{-1}$, alaranjado de xilenol como indicador e utilizando-se uma microbureta Metrohm de 5,000 mL. Para isso, adicionaram-se cerca de 25 mg da amostra a 20 mL de água, e se acrescentou 1 mL de HCl concentrado. Evaporou-se seguidas vezes até próximo à secura para eliminação do excesso de ácido, e acrescentaram-se 10,0 mL de água. O pH da solução foi ajustado em 5,8, utilizando-se soluções de NH_4OH e HCl; seguida da adição de 5,0 mL de solução tampão acetato/ácido acético (pH=5,8) [49,73].

3.3 Análise Térmica

Realizaram-se análises térmicas dos complexos Eu/hdacac e Ce/hdacac para a identificação da proporção entre as massas de TR e da parte orgânica (~10 mg, sob atmosfera de ar sintético, velocidade de aquecimento de $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$, de ~25 até $900 \text{ }^\circ\text{C}$), e para o estudo da queima de um padrão de fuligem (Printex U; cedido pela Degussa Brasil) sob a influência da presença do complexo de cério – após processo de mistura feito em moinho de bolas (MLW, KM1) por 45 minutos, nas mesmas condições, até $700 \text{ }^\circ\text{C}$. As curvas de decomposição térmica e das respectivas derivadas (TG e DTG, respectivamente) foram obtidas num analisador térmico 2100-TA Instruments (SDT 2960 Simultaneous DTA-TGA).

3.4 Análise Elementar

As análises elementares (C, H) foram realizadas em aparelho Carlo Erba CE Instruments modelo EA 1110.

3.5 Espectroscopia Vibracional de Absorção na Região do Infravermelho (IR)

Os espectros de absorção na região do infravermelho foram adquiridos à temperatura ambiente no espectrofotômetro Perkin-Elmer 502. As amostras foram misturadas com KBr e convertidas em pastilhas através de compressão. Os dados foram tratados através do *software* Read IR3, versão 3.0.

3.6 Espectroscopia de Luminescência

Os espectros de excitação e emissão foram realizados à temperatura ambiente no espectrofluorímetro Jobin Yvon SPEX TRIAX 550 FLUOROLOG 3, equipado com lâmpada de Xe de 450 W. Os tempos de vida foram medidos utilizando-se um fosforímetro SPEX 1934D, equipado com lâmpada pulsada de Xe.

3.7 Diesel e Biodiesel

O biodiesel usado nos experimentos (sintetizado por transesterificação de óleo de soja) foi cedido pelo LMC – Laboratório de Materiais e Combustíveis,

Instituto de Química – Universidade de Brasília. O diesel utilizado no preparo das misturas diesel:biodiesel foi adquirido em um representante da Petrobras.

3.8 Solubilização do Eu/hdacac/tta em Meio Apolar

A miscibilidade dos complexos formados pelo hdacac foi confirmada a partir da adição do Eu/hdacac/tta a hexano, butanona ou biodiesel. Soluções saturadas ($\sim 1,0 \text{ mg mL}^{-1}$) foram preparadas sob agitação e aquecimento brando ($\sim 45^\circ \text{C}$); após centrifugação (10 min, 2000 rpm em centrífuga, Hettich EBA-2), o sobrenadante foi recolhido (solução límpida) e analisado por espectroscopia de luminescência.

3.9 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A morfologia das partículas produzidas a partir da queima de combustíveis aditivados foi observada através de imagens feitas em um microscópio eletrônico de varredura Zeiss EVO 50.

3.10 Difração de Raios-X (DRX)

A cristalinidade de partículas de CeO_2 (geradas após a queima de soluções aditivadas com o complexo de cério) foi observada através da difratometria de raios-X pelo método do pó. As amostras foram colocadas em suporte de vidro, compactadas e as análises foram realizadas à temperatura ambiente, no difratômetro de raios-X *SIEMENS D5005*. Os resultados obtidos foram comparados

com o *Powder Diffraction File* (PDF) – banco de dados mantido pelo *International Center for Diffraction Data* (ICDD).

3.11 Caracterização por Adsorção de Nitrogênio (BET)

Através da metodologia de cálculo denominada de BET (em referência a *S. Brunauer, P. Emmett e E. Teller*) [74], a técnica de adsorção de gás a baixas temperaturas foi utilizada para a obtenção da área superficial específica (ASE) de partículas de CeO_2 . Foi utilizado nitrogênio de alta pureza como adsorbato e nitrogênio líquido como banho refrigerante em um equipamento NOVA 1200 da Quantachrome Corporation. O tratamento dos dados obtidos foi feito através do *software* NOVA Gas Sorption Analyser, versão 5.01.

3.12 Preparação das Misturas Diesel:Biodiesel e sua Aditivação

Foram preparadas misturas de diesel:biodiesel nas proporções 100:0, 98:2, 95:5, 85:15 e 70:30; comumente denominadas: B0, B2, B5, B15 e B30, respectivamente. A essas misturas adicionaram-se diferentes quantidades do complexo Ce/hdacac, de modo que concentrações de Ce^{3+} de 2, 4 e 6 mg L^{-1} fossem atingidas [2,5,53,54]. As misturas foram agitadas por uma hora sob aquecimento brando ($\sim 45^\circ\text{C}$), obtendo-se combustíveis aditivados.

3.13 Testes Dinâmicos com o Grupo Gerador

Os testes dinâmicos de queima foram feitos em um grupo gerador B4T-2500 acoplado a um motor estacionário BD-5.0H, ambos da Branco (Figura 12-a), sob aceleração máxima e em um regime de consumo de 1500 W (três lâmpadas de halogênio de 500 W cada).

FIGURA 12: Gerador B4T-2500 acoplado a motor estacionário BD-5.0H da Branco, (a), e figura esquemática (b e c) da fixação de papel de filtro no cano de escape do sistema gerador, com as principais medidas do sistema.

Ao escape do motor, acoplou-se um cone de aço carbono cromado com 90 cm de comprimento por 9 cm de diâmetro interno de base, que serviu para a montagem de um sistema de filtragem no escape do motor. Os efluentes produzidos pela combustão realizada pelo motor eram direcionados para um filtro (papel qualitativo Qualy, 80 g m^{-2}) de 5 cm de diâmetro, fixo com auxílio de um anel de aço carbono (preso por quatro parafusos e porcas); com 1 cm de *by-pass* entre a parede da saída do cone e o filtro de papel (Figura 12-b e 12-c).

3.14 Refletância Difusa (R_d)

A impregnação da fuligem nos filtros foi comparada por refletância difusa. Para tanto, foi necessário um refletômetro (NanoCalc, modelo 2000 UV/VIS/NIR); sob ângulo de 90° , a distância de 4,4 cm entre o sensor e a amostra, e com tempo de integração de 18 ms. Examinou-se a faixa espectral de 350 a 900 nm.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Caracterização dos Complexos de Terras Raras

4.1.1 Titulação Complexométrica

As porcentagens médias de Terras Raras encontradas nos complexos Eu/hdacac e Ce/hdacac foram 6,87 (+/- 0,59) e 6,10 (+/- 0,27), respectivamente (Tabela IV).

4.1.2 Análise Termogravimétrica

A curva de TG do Eu/hdacac (Figura 13) revela uma perda total de massa de 91,07%. Isto leva a uma porcentagem de massa de Eu^{3+} no complexo: 7,70. A curva de decomposição térmica tem três processos perdas de massa (157-257, 257-350 e 400-490 °C). Até 350 °C, a perda de massa totaliza 79%, e está relacionada à volatilização/decomposição dos ligantes e à perda de H_2O (adsorvida ou pertencente à esfera de coordenação do Eu^{3+}). No último processo, a perda de massa (11%) é devida à decomposição dos ligantes remanescentes e possíveis oxicarbonatos formados durante a análise.

FIGURA 13: Curvas TG/DTG do Eu/hdacac.

Na curva de TG do Ce/hdacac (Figura 14) observa-se um perfil de decomposição semelhante ao do Eu/hdacac. Há perda de H_2O , volatilização e queima de parte dos ligantes até 326 °C, e total calcinação da amostra a 456 °C. O resíduo final CeO_2 (8,65%) leva à conclusão de que a porcentagem de cério na amostra inicial era de 7,04%. Tabela IV.

FIGURA 14: Curvas TG/DTG do Ce/hdacac.

As curvas TG/DTG dos complexos Eu/hdacac/phen (Figura 15) e Eu/hdacac/tta (Figuras 16) têm comportamento similar com os compostos relacionados às Figuras 13 e 14, e confirmam a grande semelhança entre eles. A partir da massa dos resíduos oriundos das queimas (9,76% e 10,24% para o Eu/hdacac/phen e Eu/hdacac/tta, respectivamente), aduz-se a presença de 8,41% de Eu^{3+} no composto Eu/hdacac/phen e 8,84% no Eu/hdacac/tta.

FIGURA 15: Curvas TG/DTG do Eu/hdacac/phen.

FIGURA 16: Curvas TG/DTG do Eu/hdacac/tta.

4.1.3 Análise Elementar

Os dados analíticos das porcentagens de C e H para Eu/hdacac foram C: 70,8, H: 12,0, e C: 72,4, H: 12,1 para o complexo Ce/hdacac, Tab. IV. Ainda que phen e tta tenham sido apenas utilizados na produção de sondas investigativas da presença de TR em meios apolares, os complexos produzidos a partir de tais compostos foram analisados, constatando-se a presença de C: 69,8 e H: 10,8 para o Eu/hdacac/phen, e C: 60,4 e H: 10,1 para o Eu/hdacac/tta.

Com estas informações, e considerando-se que a secagem pode não ter sido satisfatória devido à baixa estabilidade térmica dos complexos, os resultados das análises volumétricas e gravimétricas (Tabela IV) corroboram com a relação molar 1:6 (TR:hdacac), bem como com a presença de até duas moléculas de água, indicando a formação do $\text{Eu}(\text{hdacac})_6 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ e do $\text{Ce}(\text{hdacac})_6 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($x \approx 0-2$). A ocorrência de seis ligantes não é um fato comum em β -dicetonatos de Terras Raras. No presente caso, isso é resultado das propriedades peculiares do ligante utilizado: as características anfifílicas do hdacac possivelmente conduzem a interações hidrofóbicas entre as cadeias alquílicas em solução, numa forma do sistema atingir uma menor energia livre. Assim, essas interações tendem a ser mantidas no sólido formado, levando a uma relação 1:6 entre metal e ligantes. Um comportamento similar foi posteriormente observado em estudos envolvendo a utilização de uma bipyridina substituída com cadeias alquílicas longas como ligante para íons Eu^{3+} [75].

TABELA IV: Porcentagens de C, H e TR no TR(hdacac)₆·xH₂O

TR(hdacac) ₆ ·xH ₂ O	C (calc./exp.)	H (calc./exp.)	TR* (calc./exp.)	TR** (calc./exp.)
Eu(hdacac) ₆	72,16/70,8	11,44/12,0	7,25/6,87	7,25/7,70
Eu(hdacac) ₆ ·H ₂ O	71,55/70,8	11,44/12,0	7,18/6,87	7,18/7,70
Eu(hdacac) ₆ ·2H ₂ O	70,94/70,8	11,43/12,0	7,12/6,87	7,12/7,70
Ce(hdacac) ₆	72,57/72,4	11,50/12,1	6,72/6,10	6,72/7,04
Ce(hdacac) ₆ ·H ₂ O	71,95/72,4	11,50/12,1	6,66/6,10	6,66/7,04
Ce(hdacac) ₆ ·2H ₂ O	71,34/72,4	11,50/12,1	6,60/6,10	6,60/7,04

(* determinado por titulação complexométrica)

(** determinado por análise termogravimétrica)

A estrutura sugerida para estes complexos (Figura 17) é possível se assumir que grupos hdacac protonados também agem como ligantes; devido às longas cadeias alifáticas presentes no carbono 3, os ligantes 3-hexadecilpentano-2,4-diona e 3-hexadecilpentano-2,4-dionato têm um caráter nucleofílico maior quando comparados com β-dicetonas simples. A estrutura dodecacoordenada com a TR³⁺ condiz com as análises feitas por espectroscopias no infravermelho e de luminescência.

FIGURA 17: Estrutura molecular proposta para o TR(hdacac)₆·xH₂O.

4.1.4 Espectroscopia na Região do Infravermelho

Os espectros no infravermelho do hdacac, $\text{Eu}(\text{hdacac})_6 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Ce}(\text{hdacac})_6 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ são apresentados na Figura 18. Observam-se duas bandas relacionadas aos estiramentos simétrico e assimétrico do C=O (em 1724 e 1706 cm^{-1} , respectivamente) do ligante hdacac. Além disso, bandas da forma enólica apresentam-se em 1604 cm^{-1} (estiramento C=C) e em 3450 cm^{-1} (grupos OH associados por ligações de hidrogênio) [76]. Nos complexos, as bandas atribuídas a estiramentos em grupos carbonílicos são únicas (1712 cm^{-1}), fornecendo boa evidência da equivalência dos grupos C=O e de que os ligantes estão coordenados ao Ce^{3+} ou ao Eu^{3+} através dos átomos de oxigênio [77].

FIGURA 18: Espectros no Infravermelho do ligante hdacac e dos complexos $\text{Eu}(\text{hdacac})_6 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Ce}(\text{hdacac})_6 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, em pastilhas de KBr.

As bandas características dos ligantes phen e tta também estão presentes nos espectros no infravermelho (Figura 19). No complexo Eu/hdacac/phen, bandas em 1580 cm^{-1} (estiramento C=C aromático) e em 856 cm^{-1} (movimentos em grupos C-H fora do plano) são observadas. Para o complexo Eu/hdacac/tta, as bandas relacionadas ao estiramento C=C do grupo tenoíla são evidentes em 1676 cm^{-1} [76].

FIGURA 19: Espectros no Infravermelho dos complexos Eu/hdacac/phen e Eu/hdacac)/tta, em pastilhas de KBr.

Um aspecto interessante observado nos espectros no infravermelho é a superposição de todas as bandas de absorção das carbonilas, tanto da 3-hexadecilpentano-2,4-diona como do 3-hexadecilpentano-2,4-dionato, em razão

do efeito indutivo das cadeias alifáticas introduzidas no carbono 3 e da distorção na distribuição de cargas dos ligantes causada por Ce^{3+} e Eu^{3+} (cátions altamente polarizantes) [77,78]. Assim, os doze grupos carbonílicos ao redor da TR^{3+} apresentam características similares devido à ação polarizante do centro metálico (e conseqüente deslocalização relativa das cargas negativas) e devido ao caráter doador dos grupos hexadecila.

Tendo em vista a formação do composto do $Eu(hdacac)_6 \cdot xH_2O$, as evidências da presença dos ligantes phen e tta nos complexos $Eu/hdacac/phen$ e $Eu/hdacac)/tta$ observadas na Figura 19 e as rotas sintéticas adotadas, as possíveis fórmulas que estariam em conformidade com as análises são apresentadas na Tabela V. Os dados ratificam que os procedimentos sintéticos levaram à obtenção de compostos de fórmulas $Eu(hdacac)_y \cdot zphen$ e $Eu(hdacac)_y \cdot ztta$ ($y \approx 4-6$, $z \approx 1-3$); possivelmente, uma mistura de composto ternários de difícil separação.

TABELA V: Porcentagens de C, H, e TR (calculadas/experimentais) nos compostos Eu/hdacac/phen e Eu/hdacac/tta

Eu(hdacac) _y ·z(phen/tta)	C	H	Eu ³⁺ **
	(calc./exp.)	(calc./exp.)	(calc./exp.)
Eu(hdacac) ₄ ·phen	70,77/69,8	10,33/10,8	9,33/8,41
Eu(hdacac) ₄ ·2phen	71,68/69,8	9,75/10,8	8,40/8,41
Eu(hdacac) ₄ ·3phen	72,44/69,8	9,27/10,8	7,64/8,41
Eu(hdacac) ₅ ·phen	71,96/69,8	10,43/10,8	7,78/8,41
Eu(hdacac) ₅ ·2phen	72,64/69,8	10,11/10,8	7,12/8,41
Eu(hdacac) ₆ ·phen	72,78/69,8	10,89/10,8	6,67/8,41
Eu(hdacac) ₄ ·tta	66,12/60,4	9,89/10,1	9,09/8,84
Eu(hdacac) ₄ ·2tta	63,43/60,4	9,00/10,1	8,03/8,84
Eu(hdacac) ₄ ·3tta	61,31/60,4	8,29/10,1	7,18/8,84
Eu(hdacac) ₅ ·tta	68,00/60,4	10,30/10,1	7,61/8,84
Eu(hdacac) ₅ ·2tta	65,52/60,4	9,50/10,1	6,85/8,84
Eu(hdacac) ₆ ·tta	69,36/60,4	10,60/10,1	6,55/8,84

(** determinado por análise termogravimétrica)

4.1.5 Espectroscopia de Luminescência

O espectro de excitação (Figura 20) dos complexos Eu(hdacac)₆·xH₂O, Eu(hdacac)_y·zphen e Eu(hdacac)_y·ztta mostram a banda característica de excitação do Eu³⁺ em 393 nm (nível ⁵L₆), bem como bandas de excitação intensas e largas abaixo de 380 nm para os compostos ternários contendo phen e tta, resultado do

efeito antena. A substituição das águas de hidratação por phen ou por tta diminui os decaimentos não-radiativos causados por acoplamentos fracos entre estados excitados do Eu^{3+} com osciladores OH, resultando em maiores intensidades de fotoluminescência. Como esperado, isso também causa um surgimento de bandas de excitação relativas aos ligantes, indicando que essas espécies estão coordenadas ao centro emissor, sendo capazes de transferir energia de maneira eficiente.

Além disso, na Figura 20, os espectros de absorção revelam que as bandas de excitação são deslocadas para menores energias quando comparadas às bandas de absorção dos ligantes livres (em hexano, em temperatura ambiente); isso também indica a coordenação das espécies hdacac, phen e tta ao Eu^{3+} .

Figura 20: Espectro de excitação (linha sólida) de $\text{Eu}(\text{hdacac})_6 \cdot x\text{H}_2\text{O}(\text{s})$, $\text{Eu}(\text{hdacac})_3 \cdot \text{zphen}(\text{s})$ ($\lambda_{\text{em}} = 613 \text{ nm}$), e $\text{Eu}(\text{hdacac})_3 \cdot \text{ztta}(\text{s})$ ($\lambda_{\text{em}} = 611 \text{ nm}$), e de absorção (linhas pontilhadas) em hexano, à temperatura ambiente.

Os espectros de emissão dos complexos $\text{Eu}(\text{hdacac})_6 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, $\text{Eu}(\text{hdacac})_3 \cdot \text{zphen}$ e $\text{Eu}(\text{hdacac})_3 \cdot \text{ztta}$ (Figura 21) apresentam as transições ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_J$ ($J = 0-4$) características do Eu^{3+} sob excitação em 393 nm (nível ${}^5\text{L}_6$) ou sob excitação nas bandas relativas aos ligantes. Os três compostos mostram distribuições espectrais similares de bandas de emissão, indicado que o modo como os ligantes se coordenam ao metal resulta em ambientes químicos semelhantes, com diferenças apenas na eficiência de transferência de energia. Maiores

intensidades da emissão e uma maior definição de bandas são observadas no complexo $\text{Eu}(\text{hdacac})_y \cdot \text{ztta}$. A transição hipersensitiva ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ é predominante em todos os casos, indicando que o Eu^{3+} situa-se sítios de simetria sem centro de inversão [79,80].

FIGURA 21: Espectros de emissão dos sólidos ($\lambda_{\text{exc}} = 330 \text{ nm}$) do $\text{Eu}(\text{hdacac})_6 \cdot \text{xH}_2\text{O}(\text{s})$, $\text{Eu}(\text{hdacac})_y \cdot \text{zphen}(\text{s})$ e $\text{Eu}(\text{hdacac})_y \cdot \text{ztta}(\text{s})$, à temperatura ambiente.

Os baixos valores de tempo de vida (Tabela VI) estão coerentes com os relatados na literatura [77], podendo ser explicados levando-se em conta dois fatores. Primeiramente, o centro ativador ocupa ambientes pouco rígidos e está envolvido por muitos tipos de osciladores vibracionais que, dependendo da sua frequência, contribuem para a despopulação não radiativa do estado excitado [79,80]. Além disso, deve-se considerar que Eu^{3+} está presente em altas concentrações e, portanto, há processos de relaxação cruzada e outros *quenchings* de concentração [79,80]. O maior valor de τ para $\text{Eu}(\text{hdacac})_y.\text{zphen}$ é atribuído ao aumento de rigidez estrutural devida à presença da 1,10-fenatrolina, o que causa uma diminuição dos decaimentos não radiativos por interações vibracionais. Os valores encontrados são compatíveis com um máximo de três moléculas de água (três osciladores OH) ligadas ao íon Eu^{3+} [77,81].

TABELA VI: Tempos de vida (nível $^5\text{D}_0$), dos íons Eu^{3+} nos β -dicetonatos preparados

	τ (ms)
$\text{Eu}(\text{hdacac})_6.x\text{H}_2\text{O}$	0,33
$\text{Eu}(\text{hdacac})_y.\text{zphen}$	0,56
$\text{Eu}(\text{hdacac})_y.\text{ztta}$	0,31

4.2 Miscibilidade do Complexo $\text{Eu}(\text{hdacac})_y.\text{ztta}$

O Ce^{3+} apresenta transições 5d-4f, fortemente influenciadas pelo ambiente químico. Dessa forma, a luminescência (pouco intensa) dos íons Ce^{3+} (freqüentemente na região do UV e azul) é muito influenciada pela matriz [79], de

modo que não foi possível, neste caso, observar o espectro de emissão do complexo $\text{Ce}(\text{hdacac})_6 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. Devido a esses fatores, os testes de miscibilidade foram feitos com o complexo de $\text{Eu}(\text{hdacac})_y \cdot \text{ztta}$, tendo em vista sua alta similaridade com o complexo de Ce^{3+} (e com outros íons Terras Raras em geral).

Para o estudo espectroscópico de luminescência e confirmação da presença de íons Eu^{3+} em meios apolares, foram preparadas soluções saturadas do $\text{Eu}(\text{hdacac})_y \cdot \text{ztta}$ em hexano, butanona e biodiesel. Os espectros de emissão estão representados a seguir (Figura 22).

FIGURA 22: Espectros de emissão do complexo $\text{Eu}(\text{hdacac})_y \cdot \text{ztta}$ solubilizado em hexano ($\lambda_{\text{ex}}=350$ nm), butanona ($\lambda_{\text{ex}}=373$ nm) e em biodiesel ($\lambda_{\text{ex}}=394$ nm) - soluções saturadas, contendo $\sim 1 \text{ mg mL}^{-1}$.

A presença do Eu^{3+} na forma de complexo solubilizado em hexano, butanona e biodiesel indica que o ligante é capaz de introduzir Ce^{3+} (e outros cátions metálicos) em soluções apolares. O complexo dissolvido apresenta uma distribuição de bandas de emissão muito similar à do $\text{Eu}(\text{hdacac})_3 \cdot \text{ztta}$ sólido (Figura 21), indicando que ele mantém sua estrutura fundamental (típica de β -dicetonatos de európio(III)) em meios apolares.

4.3 Testes Catalíticos com Printex U

A ANP, através da Portaria número 15 de 15 de Julho de 2006, estabeleceu especificações de óleo diesel e misturas diesel/biodiesel; visando a um incremento da qualidade dos produtos comercializados no território nacional, foi definido que o limite para a emissão de fuligem é de 0,25% da massa do combustível [82].

Segundo Xi e Zhong [7], que averiguaram o tamanho de partículas emitidas, além de modelos matemáticos que explicam a formação das microestruturas geradas, ressaltaram que o diesel emite de 0,2 a 0,5% de sua massa na forma de material particulado (MP).

Outros estudos mais recentes [19] relatam que, após a queima, encontra-se comumente 0,25% de resíduos de carbono sobre a massa desses combustíveis.

A partir de tais informações [7,19,82], neste trabalho, considerou-se que a combustão de 1 L das misturas (com densidades entre 820 e 880 g L⁻¹ [82]) libera, aproximadamente, 2,5 g de MP. Dessa forma, para a avaliação específica da ação do complexo sobre a fuligem, realizaram-se testes estáticos (termogravimétricos) utilizando-se um padrão de fuligem (Printex U).

As misturas do padrão de fuligem com o aditivo (complexo $\text{Ce}(\text{hdacac})_6 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) foram preparadas (num moinho bolas, por 45 min) nas seguintes proporções (Printex U: Ce^{3+} ; m:m): 2500:2; 2500:4; 2500:6; 2500:8 e 2500:10. Visando a uma comparação adequada de dados, algumas misturas com quantidades em princípio inexpressíveis do metal em relação à fuligem foram feitas nas proporções (Printex U: Ce^{3+} ; m:m): 2500:0,45 e 2500:0,90.

Análises termogravimétricas foram realizadas a fim de que se obtivessem informações a respeito da influência direta do catalisador na queima dos combustíveis, verificando-se a estabilidade térmica do material carbonáceo e a temperatura máxima do processo oxidativo (T_{ox}).

A Figura 23 mostra as curvas TG/DTG do padrão de fuligem puro (Printex U). Observa-se que o material mantém-se estável sob aquecimento até 445 °C, seguido por uma perda total massa em 653 °C. Um único pico em 632 °C na curva DTG indica a temperatura máxima de sua oxidação completa.

Freqüentemente, a literatura relata outras temperaturas de oxidação total do Printex U [83-85], sendo que alterações em seu comportamento térmico estão intimamente relacionadas à sua composição [83], sujeita a pequenas variações. Assim, nesse trabalho padronizou-se a temperatura de oxidação total do padrão de fuligem em 632 °C.

FIGURA 23: Curvas TG/DTG do Printex U.

As curvas TG/DTG das adições de Ce^{3+} à fuligem, nas proporções (Printex U: Ce^{3+} ; m:m): 2500:0,45 e 2500:0,90, estão representadas nas Figuras 24 e 25. Ao comparar-se a Figura 24 com a análise termogravimétrica do Printex U, percebe-se que a queima total do material também ocorreu em temperatura próxima de 653 °C. Entretanto, tem-se um deslocamento da curva DTG, com pico de T_{ox} em 621 °C, indicando alterações provocadas pela presença do complexo durante a queima da fuligem.

A Figura 25 apresenta um pico distinto de T_{ox} (614 °C), que está relacionado à T_{ox} do Printex U. Nota-se claramente que, mesmo em baixas concentrações relativas do metal, a temperatura de combustão (T_{ox}) é reduzida, o que é verificado pela estabilização térmica do resíduo em menores temperaturas (~635 °C).

FIGURA 24: Curvas TG/DTG das misturas (Printex U:Ce³⁺ m:m)-2500:0,45.

FIGURA 25: Curvas TG/DTG das misturas (Printex U:Ce³⁺ m:m) 2500:0,90.

Para as misturas com maiores quantidades de Ce^{3+} adicionadas ao Printex U, as curvas termogravimétricas estão representadas na Figura 26. No primeiro estágio, entre 25 a 236 °C, ocorreu a perda de massa do complexo (ligantes e águas) e, provavelmente, combustão parcial do Printex U; tal perda de massa aumentou, como esperado, com as quantidades de catalisador adicionado. No segundo estágio ocorre a total decomposição do Printex U, juntamente com o restante da parte orgânica do catalisador. Desta maneira, as maiores quantidades de complexo apresentaram bons resultados, indicando que menores energias de ativação (menores temperaturas) são necessárias para a queima do Printex U.

FIGURA 26: Curvas TG das misturas (Printex U: Ce^{3+} m:m): 2500:2; 2500:4; 2500:6; 2500:8 e 2500:10.

FIGURA 27: Curvas DTG das misturas (Printex U:Ce³⁺ m:m): 2500:2; 2500:4; 2500:6; 2500:8 e 2500:10.

Na Figura 27 estão representadas as curvas de DTG das misturas com maiores quantidades de Ce³⁺ adicionadas ao Printex U. A eficiência deste catalisador pode ser medida pela temperatura máxima de oxidação (T_{ox}) do Printex U; nestes casos, foram notáveis os deslocamentos dos T_{ox} para menores temperaturas (Tabela VII). Assim, considera-se o complexo Ce(hdacac)₆·xH₂O um excelente catalisador para a queima da fuligem.

A Tabela VII indica as características térmicas (T_i , T_{ox} , T_f , e ΔT) para a oxidação catalítica do Printex U na presença de diferentes quantidades de Ce³⁺. O efeito do catalisador também é indicado pela redução da variação de temperatura

oxidativa ($\Delta T = T_f - T_i$). Os valores de ΔT diminuem com o aumento de complexo contido no MP; logo, este material ($\text{Ce}(\text{hdacac})_6 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) é ativo na combustão do Printex U, atuando como catalisador nos processos avaliados.

TABELA VII: Características térmicas das misturas (Printex U: Ce^{3+} ; m:m)

Printex U: Ce^{3+} ; m:m	T_i (°C)	T_f (°C)	ΔT (°C)	T_{ox} (°C) Printex U
2500:0	517	660	143	632
2500:0,45	511	641	130	621
2500:0,90	505	623	118	614
2500:2	494	592	98	570
2500:4	***	***	***	547
2500:6	***	***	***	542
2500:8	***	***	***	538
2500:10	***	***	***	513

(*** valores de determinação duvidosa devido à superposição das curvas de DTG)

4.4 Caracterização das Partículas de CeO_2

Uma alíquota (10 mL) da mistura B2, aditivada com 4 mg L^{-1} de Ce^{3+} , foi evaporada até início da carbonização, e depois calcinada a 900°C por duas horas em atmosfera de ar estático. A morfologia e a estrutura das partículas produzidas neste procedimento foram elucidadas utilizando-se MEV (Figura 28) e DRX (Figura 29).

As imagens obtidas por MEV mostram que, após a combustão, há a formação de agregados em forma de monocamadas (Figura 28-a e 28-b) compostas por nanopartículas individuais, em geral esferoidais, de 25 a 100 nm de diâmetro (Figura 28-c).

FIGURA 28: Imagens obtidas por MEV do material produzido a partir da calcinação da solução B2, aditivada com 4 mg L⁻¹ de Ce³⁺.

Na Figura 29, observa-se a presença de picos de difração que confirmam a formação de CeO_2 de elevada pureza, com estrutura cúbica de grupo espacial $\text{Fm}3\text{m}$ – (PDF 01-081-0792). Através da análise por BET, verificou-se que o material tem área superficial específica média (ASE) de $25 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ e não é poroso, contendo somente mesoporos de agregado com diâmetro médio de poro de $152 \text{ \AA}$.

FIGURA 29: Difratoograma de raios-X do material produzido a partir da calcinação da solução B2, aditivado com 4 mg L^{-1} de Ce^{3+} .

4.5 Estudo da Emissão da Fuligem

A quantificação da fuligem liberada no escape do motor foi baseada no princípio do medidor Bosch. Sabe-se que o MP retido no filtro é proporcional à concentração dele nos efluentes no escapamento. Desta forma, o MP produzido durante os experimentos foi estimado através de comparações entre as medidas de refletância difusa das amostras e as medidas do filtro ($R_d = 100\%$) antes de ser colocado no escapamento do grupo gerador [9,86-88].

As misturas aditivadas foram postas no motor, mantido em processo de pré-aquecimento por 30 minutos. Em seguida, iniciou-se o recolhimento da primeira amostra; cada filtro foi exposto à fuligem emitida na saída do escapamento por exatamente 15 minutos. Os experimentos foram realizados em triplicatas.

Nas Figuras de 30 a 34 são apresentados os espectros de refletância difusa das amostras de combustíveis B0, B2, B5, B15 e B30, quando se variam as concentrações do aditivo.

FIGURA 30: Espectros de refletância difusa dos filtros expostos à queima do B0.

Os espectros relativos à queima de diesel mostraram “ruídos” no intervalo de 350-450 nm, atribuídos a uma maior absorção e/ou difração nessa região espectral. Além disso, há algumas convergências, ou mesmo cruzamento, das linhas espectrais nos casos do combustível sem aditivo e da mistura contendo 2 mg L⁻¹ de Ce³⁺. Ao mesmo tempo, é evidente que a presença do aditivo diminuiu a emissão de MP pelo aumento da porcentagem da refletância difusa, conforme apresentado na Figura 30.

Os comportamentos evidenciados nas Figuras 31 e 32 são semelhantes, já que as amostras apresentam composições similares (2 e 5% de biodiesel, respectivamente). Também não há mudanças significativas quanto à emissão de MP em comparação ao comportamento observado na Figura 30 (diesel puro). Para

concentrações de Ce^{3+} até 4 mg L^{-1} , houve convergência de linhas espectrais, mostrando que o método analítico é pouco fidedigno acima de 700 nm . Um fato interessante é a redução expressiva da fuligem na concentração 6 mg L^{-1} em Ce^{3+} , além de que todos os espectros apresentam os mesmos “ruídos” observados na Figura 30.

FIGURA 31: Espectros de refletância difusa dos filtros expostos à queima do B2.

FIGURA 32: Espectros de refletância difusa dos filtros expostos à queima do B5.

Os espectros referentes às misturas B15 e B30 (Figuras 33 e 34), que apresentam maiores quantidade de biodiesel, mostraram menores refletâncias difusas para todas as linhas quando comparadas às outras misturas. Isso indica claramente que a adição de biodiesel aumentou a emissão de MP, certamente por falta ajustes adequados ao motor – projetado para a utilização de diesel comercial, e não das misturas aqui utilizadas. Por outro lado, observa-se uma redução da fuligem emitida com a aplicação de maiores concentrações de cério, o que indica a ação catalítica do complexo sintetizado. Aparentemente, o “ruído” na faixa espectral de 350-500 nm é uma característica intrínseca à metodologia desenvolvida; assim como cruzamentos de linhas em comprimentos de ondas acima de 700 nm,

observados nas curvas para 2 e 4 mg L⁻¹ na Figura 33, e nas curvas para 4 e 6 mg L⁻¹ na Figura 34.

FIGURA 33: Espectros de refletância difusa dos filtros expostos à queima do B15.

FIGURA 34: Espectros de refletância difusa dos filtros expostos à queima do B30.

Posteriormente, os espectros de refletância foram plotados agrupando-os de acordo com a quantidade de aditivo (Figuras 35 e 38); assim, é possível comparar a influência das proporções de diesel:biodiesel sobre a refletância e, logo, sobre a produção de MP.

FIGURA 35: Espectros de refletância difusa dos filtros expostos à queima dos combustíveis sem aditivo.

FIGURA 36: Espectros de refletância difusa dos filtros expostos à queima dos combustíveis aditivados com 2 mg L^{-1} de Ce^{3+} .

As Figuras 19-a e 19-b evidenciam que maiores quantidades de biodiesel utilizadas (B15 e B30) levaram a maiores emissões de MP; enquanto menores adições de biodiesel (B2 e B5) não tiveram influência sobre os resultados, já que as curvas de refletância relativas a tais amostras estão praticamente sobrepostas.

FIGURA 37: Espectros de refletância difusa dos filtros expostos à queima dos combustíveis aditivados com 4 mg L^{-1} de Ce^{3+} .

FIGURA 38: Espectros de refletância difusa dos filtros expostos à queima dos combustíveis aditivados com 6 mg L^{-1} de Ce^{3+} .

Nas Figuras 37 e 38, assim como nas Figuras 35 e 36, as curvas revelam praticamente os mesmos valores refletâncias difusas, indicando pequena influência do biodiesel sobre os resultados. Destaca-se que, para concentrações de cério de 4 e 6 mg L^{-1} , a presença do aditivo permitiu que maiores concentrações de biodiesel (B15 e B30) não levassem a maiores emissões de MP.

Como as faixas espectrais de 300-350 nm e acima de 700 nm apresentam alta relação ruído/sinal (i.e. baixa confiança), optou-se pela consideração de alguns valores fixos de comprimentos de onda para a comparação dos valores de refletância. Deste modo, foram construídos gráficos para os comprimentos de onda

fixados em 550 e 650 nm, valores já aplicados em estudos anteriores [88,89] (Figuras 39 e 40, respectivamente); as barras de erro foram calculadas com auxílio do *software* Microcal Origin 6.0.

FIGURA 39: Porcentagem de refletância difusa em $\lambda = 550 \text{ nm}$, para as misturas diesel/biodiesel B0, B2, B5, B15 e B30 contendo diferentes quantidades de Ce^{3+} . Filtro $R_d=100\%$.

FIGURA 40: Porcentagem de refletância difusa em $\lambda = 650 \text{ nm}$, para as misturas diesel/biodiesel B0, B2, B5, B15 e B30 contendo diferentes quantidades de Ce^{3+} . Filtro $R_d=100\%$.

As Figuras 39 e 40 resumam as informações apresentadas nas Figuras 30-38. As misturas com proporções de 85:15 e 70:30 (diesel:biodiesel) emitem mais MP, salvo os casos em que havia quantidades maiores de aditivo (4 e 6 mg L^{-1} em Ce^{3+}). Os valores de refletância difusa (e, por conseguinte, suas emissões de fuligem) para as misturas B2 e B5 são próximos aos valores associados ao diesel puro; tais misturas podem, portanto, ser usadas sem mais efeitos deletérios. Pode-se afirmar que a adição de 2 mg L^{-1} em Ce^{3+} afeta pouco a redução de MP quando se comparam seus resultados aos dos combustíveis sem

aditivo. Finalmente, por outro lado, observam-se reduções na refletância difusa dos filtros em mais de 15% na presença de poucos miligramas de Ce^{3+} por litro de combustível (a base de diesel e biodiesel), evidenciando a ação catalítica sobre os processos de óxido-redução envolvidos na queima.

4.6 Filmes de Langmuir-Blodgett

As características anfífilas do ligante 3-hexadecilpentano-2,4-dionato tendem a possibilitar a produção de filmes de Langmuir-Blodgett contendo complexos de TR [90], que podem apresentar uma vasta gama de aplicações – inclusive, na produção de sítios sobre substratos cerâmicos. Nesse sentido, estudaram-se processos de formação *in situ* de complexos de TR, utilizando-se o Eu^{3+} como sonda em filmes finos.

As isotermas π -A revelaram que a formação do complexo $\text{Eu}(\text{hdacac})_n \cdot x\text{H}_2\text{O}$ na interface depende do tempo de contato entre o ligante hdacac e o Eu^{3+} (Figura 41). Na curva obtida após 15 minutos de espalhamento da solução, observa-se que o efeito de blindagem do Eu^{3+} entre moléculas de ligante gera uma diminuição na compressibilidade. Entretanto, as isotermas tornam-se mais compressíveis após 120 minutos de estabilização. Assim, a expansão das isotermas depois de 120 minutos mostra que a complexação $\text{Eu}^{3+}:\text{hdacac}$ ocorre através da formação de estruturas maiores, dificultando seu empacotamento.

Após 120 minutos de espalhamento e estabilização de hdacac, as monocamadas obtidas foram transferidas para substratos de quartzo pela técnica LB. Após a imersão dos substratos na solução subfásica, antes do espalhamento da solução de tensoativo, observou-se a formação de filmes de Langmuir-Blodgett do

tipo Z. Três camadas de hdacac foram depositadas através de três emersões verticais seqüenciais, mantendo-se a pressão superficial constante em 30 mN m^{-1} . Uma vez que as monocamadas não foram transferidas com sucesso para substratos sólidos de quartzo, o que mostra que as interações hidrofóbicas entre as cadeias apolares de hdacac não favorecem tal situação, não se conseguiu a obtenção de filmes do tipo Y.

FIGURA 41: Curvas de pressão superficial das monocamadas formadas em água (■), subfase de EuCl_3 0,10 mmol L^{-1} após 15 minutos de espalhamento (●) e após 120 minutos de espalhamento (▲).

A distribuição do Eu^{3+} pelo filme de Langmuir-Blodgett pode ser verificada por microscopia eletrônica de varredura, utilizando-se um detector de energia

dispersiva de raios X. As imagens mostram uma distribuição homogênea do Eu^{3+} no suporte, atestando a homogeneidade dos filmes de Langmuir-Blodgett (Figura 42).

Em razão das poucas camadas nos filmes preparados, não foi possível verificar bandas de absorção significativas por espectroscopia de UV-Vis.

FIGURA 42: Espectros de energia dispersiva de raios X de filme de Langmuir-Blodgett de três camadas do complexo Eu-hdacac em substrato de quartzo.

Os espectros de emissão dos filmes foram feitos com amostras que continham três camadas do complexo $\text{Eu}(\text{hdacac})_n$ (Figura 43). Os filmes também exibiram transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$ características do Eu^{3+} sob excitação em 353 nm. Os perfis de emissão do Eu^{3+} nos filmes são similares aos dos complexos no estado sólido (Figura 21), embora uma menor definição nas bandas seja observada. Os resultados atestam a formação *in situ* do complexo pela técnica de Langmuir-Blodgett, com os correspondentes filmes do tipo Z exibindo propriedades luminescentes, fazendo com que o ligante seja promissor para o desenvolvimento de fixação de sítios de CeO_2 em substratos sólidos.

FIGURA 43: Espectro de emissão (a 25°C) de três camadas do complexo $\text{Eu}:\text{hdacac}$ em filmes de Langmuir-Blodgett LB ($\lambda_{\text{exc}} = 353 \text{ nm}$).

5. CONCLUSÕES

Através da titulação complexométrica e das análises termogravimétricas, foi possível determinar as porcentagens de TR e dos grupos orgânicos nos complexos formado por TR:hdacac. Posteriormente, feitas as análises elementares, averiguaram-se as porcentagens de C e H e determinou-se a razão molar TR:hdacac=1:6 – confirmando a fórmula dos complexos $\text{TR}(\text{hdacac})_6 \cdot x\text{H}_2\text{O}$.

Evidências da complexação bem sucedida das Terras Raras foram observadas nos espectros feitos na região do infravermelho, que confirmam a ação quelante do hdacac.

As propriedades luminescentes dos complexos obtidos com o íon európio(III) permitiram a confirmação da capacidade do ligante hdacac em introduzir cátions metálicos em ambientes apolares (hexano, butanona e biodiesel), uma das características fundamentais para o cumprimento dos objetivos do trabalho. Cabe salientar que o Eu^{3+} foi utilizado como sonda luminescente, com o objetivo de facilitar a caracterização dos complexos sintetizados. Entretanto, o complexo de európio obtido mostrou-se extremamente eficiente na produção de filmes de Langmuir-Blodgett.

Os testes estáticos, feitos com o padrão de fuligem (Printex U) através de análises termogravimétricas, confirmam a influência do $\text{Ce}(\text{hdacac})_6 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ sobre combustão completa do material carbonáceo, com abaixamento da temperatura máxima de oxidação (T_{ox}) proporcional à quantidade de catalisador adicionado.

Através da calcinação de uma alíquota de 10 mL da solução B2, aditivado com 4 mg L⁻¹ de Ce³⁺, foi possível a observar por MEV a formação de nanopartículas de CeO₂ (cuja fase foi identificada por DRX). Apesar de possuírem uma ASE relativamente baixa, as nanopartículas produzidas apresentam apreciável caráter catalítico.

O grupo gerador projetado mostrou-se perfeitamente adequado ao escopo do trabalho, bem como o sistema de coleta de amostras. Atualmente, o grupo gerador vem sendo aperfeiçoado, e é utilizado em outro doutorado (FAPESP) e foi também num pós-doutorado – DTI (CNPq).

O método óptico, adotado na determinação das emissões de fuligem a partir dos filtros impregnados após a exposição, mostrou-se rápido, de baixo custo, sensível e útil. Por outro lado, diante da análise dos espectros de refletância difusa, foi verificado que a faixa espectral de maior confiança localiza-se entre 500 e 700 nm.

A influência do aditivo na produção de fuligem durante a queima de diesel, biodiesel e suas misturas, foi amplamente estudada, e seu efeito foi comprovado. Apesar das altas emissões de MP observadas na utilização das misturas com proporções de 85:15 e 70:30 (diesel:biodiesel), constatou-se uma atividade catalisadora eficiente das maiores quantidades de cério (4 e 6 mg L⁻¹ em Ce³⁺) – principalmente B15; mostrando uma forma viável para a redução de fuligem caso maiores adições de biodiesel aos combustíveis forem necessárias.

Além de a rota sintética escolhida ter se mostrado eficaz na produção de uma β-dicetona com propriedades peculiares e úteis na produção um precursor homogêneo de CeO₂ para uma catálise heterogênea, pelas suas características anfífilas, o hdacac pode ser usado para obter filmes de várias composições,

rendendo materiais que podem ser potencialmente aplicados em diversas áreas: filmes orgânico-inorgânicos fotoluminescentes, OLEDs, guias de onda, entre outros; ou, ainda, analogamente aos objetivos do trabalho, na produção de superfícies catalíticas redutoras de fuligem, com sítios nanométricos de cério.

REFERÊNCIAS

- [1] Braun, S.; Appel, L. G.; Schmal, M.; *Quím. Nova* **2003**, 27, 472.
- [2] Trovarelli, A. *Catalysis by Ceria and Related Materials*, ICP, Londres, 2002.
- [3] Altin, R.; Çetinkaya, S.; Yücesu, H. S.; *Energ. Convers. Manage.* **2001**, 42, 529.
- [4] Kalam, M. A.; Masjuki, H. H.; *Biomass Bioenerg.* **2002**, 23, 471.
- [5] Lahaye, J.; Boehm, S.; Chambrion, P. H.; Ehrburger, P.; *Combust. Flame* **1996**, 104, 199.
- [6] Neeft, J. P. A.; Makkee, M.; Moulijn, J. A.; *Fuel Process. Technol.* **1996**, 47, 1.
- [7] Xi, J.; Zhong, B. *Chem. Eng. Technol.* **2006**, 29, 665.
- [8] Crucq, A. (ed.); *Catalysis and Automotive Pollution Control II*. Ed. Elsevier: Amsterdã, 1991, pg. 221-239.
- [9] Rangel, M. C.; Carvalho, M. F. A.; *Quím. Nova* **2003**, 26, 265.
- [10] Heck, R. M.; Farrauto, R. J.; *Appl. Catal. A-Gen.* **2001**, 221, 443.
- [11] Farrauto, R. J.; Heck, R. M.; *Catal. Today* **1999**, 51, 351.
- [12] Montanaro, L.; *Ceram. Int.* **1999**, 25, 437.
- [13] Brasil, Ministério de Minas e Energia. Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. *Anuário Estatístico Brasileiro do Petróleo o do Gás Natural 2007*. Disponível em http://www.anp.gov.br/conheca/anuario_estat.asp. Acessado em Janeiro de 2007.
- [14] Mello, M. G.(org.); *Biomassa: Energia dos Trópicos em Minas Gerais*. Mello, M. G.(org.); *Biomassa: Energia dos Trópicos em Minas Gerais*.Ed. Estudos Preliminares: Belo Horizonte, 2001.Ed. Estudos Preliminares:

- Belo Horizonte, 2001.
- [15] Demirbas, A.; *Energy Policy* **2007**, 35, 4661.
- [16] Parente, E. J. S.; *Biodiesel: Uma Aventura Tecnológica num País Engraçado*. Ed. Tecbio: Fortaleza, 2003.
- [17] Dmytryshyn, S. L.; Dalai, A. K.; Chaudhari, S. T.; Mishra, H. K.; Reaney, M. J.; *Bioresource Technol.* **2004**, 92, 55.
- [18] Neto, P. R.; Rossi, F. S.; Zagonel, G. F.; Ramos, L. P.; *Quím. Nova* **2000**, 23, 531.
- [19] Santos, A. L. F.; Dissertação de Mestrado, Universidade de Brasília, Brasil, 2007.
- [20] Swanson, K. J.; Madden, M. C.; Ghio, A. J.; *Environ. Health Persp.* **2007**, 115, 496.
- [21] Ma, F.; Hanna, M. A.; *Bioresource Technol.* **1999**, 70, 1.
- [22] Suarez, P. A. Z.; Meneghetti, S. M. P.; Meneghetti, M. R.; Wolf, C. R.; *Quím. Nova* **2007**, 30, 667.
- [23] Nabi, N.; Akhter, S.; Shahadat, Z.; *Bioresource Technol.* **2006**, 97, 372.
- [24] DeOliveira, E.; Quirino, R. L.; Suarez, P. A. Z.; Prado, A. G. S.; *Thermochimica Acta* **2006**, 450, 87.
- [25] Graboski, M. S.; McCormick, R. L.; *Prog. Energy Combust. Sci.* **1998**, 24, 125.
- [26] Suarez, P. A. Z.; Ferreira, V. F.; *Quím. Nova* **2006**, 29, 1157.
- [27] Mittelbach, M.; *Bioresource Technol.* **1996**, 56, 7.
- [28] International Energy Agency; *Biofuels for Transport: An International Perspective*. Ed. International Energy Agency: Vienna, 2004.

- [29] Kalligeros, S.; Zannikos, F.; Stournas, S.; Lois, E.; Anastopoulos, G.; Teas, C.; Sakellariopoulos, F.; *Biomass Bioenerg.* **2003**, *24*, 141.
- [30] Austrian Biofuels Institute; *Biodiesel: Development Status World-wide*. Ed. International Energy Agency: Wieselburg, 1997.
- [31] Hammond, G. P.; Kallu, S.; McManus, M. C.; *Appl. Energ.* **2008**, *85*, 506.
- [32] Thisdell, D.; *New Sci* **1999**, *162*, 12.
- [33] <http://www.biodiesel.gov.br>, acessado em Maio de 2008.
- [34] Tan, R. R.; Culaba, A. B.; Purvis, M. R. I.; *Biomass Bioenerg.* **2004**, *26*, 579.
- [35] Azam, M. M.; Waris, A.; Nahar, N. M.; *Biomass Bioenerg.* **2005**, *29*, 293.
- [36] Knothe, G.; *J. Am. Oil. Chem. Soc.* **2006**, *83*, 823.
- [37] Lapuerta, M.; Armas, O.; Fernández-Rodríguez, J.; *Progress in Energy and Combustion Science* **2008**, *34*, 198.
- [38] Vicente, G.; Martinez, M.; Aracil, J.; *Bioresource Technol.* **2004**, *92*, 297.
- [39] Castro, F.; *Química e Derivados* **2003**, 417.
- [40] <http://www.petrobras.com.br>, acessado em Abril de 2008.
- [41] Oliveira, F. C. C.; Brandão, C. R. R.; Ramalho, H. F.; Costa, L. A. F.; Suarez, P. A. Z.; Rubim, J. C.; *Anal. Chim. Acta* **2007**, *587*, 194.
- [42] Ferrari, R. A.; Oliveira, V. S.; Scabio, A.; *Quím. Nova* **2005**, *28*, 19.
- [43] Faria, R. C. M.; Rezende, M. J. C.; Rezende, C. M.; Pinto, A. C.; *Quím. Nova* **2007**, *30*, 1900.
- [44] Catharino, R. R.; Milagre, H. M. S.; Saraiva, S. A.; Garcia, C. M.; Shuchardt, U.; Eberlin, M. N.; Augusti, R.; Pereira, R. C. L.; Guimarães, M. J. R.; Sá, G. F.; Caixeiro, J. M. R.; Souza, V. *Energ Fuel* **2007**, *21*, 3698.
- [45] Santos, I. C. F.; Carvalho, S. H. V.; Solleti, J. I.; La Salles, W. F.; La Sales, K.

- T. S.; Meneghetti, S. M. P.; *Bioresorce Technology*, **2008**, *In Press*.
- [46] Lima, J. R.; Silva, R. B.; Silva, C. C. M.; Santos, L. S. S.; Santos Jr.; J. R.; Moura, E. M.; Moura, C. V. R.; *Quím. Nova* **2007**, *30*, 600.
- [47] Pramanik, K.; *Renew. Energ.* **2003**, *28*, 239.
- [48] Sidhu, S.; Graham, J.; Striebich, R.; *Chemosphere* **2001**, *42*, 681.
- [49] Abrão, A. *Química e Tecnologia das Terras-raras*. Ed. CETEM. Rio de Janeiro, 1994, Capítulo 1.
- [50] Nininger, R. D. *Minerals for atomic energy*, Ed. D. Van Nostrand. Princeton, 1956.
- [51] Zongsen, Y.; Minbo, C. (ed.); *Rare Earth Elements and their Applications*. Ed. Metallurgical Industry Press: Beijing, 1995, Parte 1.
- [52] <http://www.if.ufrj.br/teaching/elem/e05800.html>, acessado em Fevereiro de 2008.
- [53] Jelles, S. J.; Krul, R. R.; Makkee, M.; *Catal. Today* **1999**, *53*, 623.
- [54] Trovarelli, A.; Leitenburg, C.; Boaro, M.; Dolcetti, G.; *Catal. Today* **1999**, *50*, 353.
- [55] Lundberg, M.; Shårman, B.; Wallenberg, L. R.; *Micropor. Mesopor. Mater.* **2004**, *69*, 187.
- [56] Rao, G. R.; Fornasiero, P.; Monte, R. D.; Kaspar, J.; Vlaic, G.; Balducci, Meriani, S.; Gubitosa, G.; Cremona, A.; Graziani, M.; *J. Catal.*, **1996**, *162*, 1.
- [57] Xu, J.; Overbury, S. H.; *J. Catal.* **2004**, *222*, 167.
- [58] Hilaire, S.; Wang, X.; Luo, T.; Gorte, R. J.; Wagner J.; *Appl. Catal. A-General* **2004**, *258*, 271.
- [59] Ozawa, M.; *J. Alloys Comp.* **1998**, *275*, 886.

- [60] Jung, H.; Kittelson, D. B.; Zachariah, *Combust. Flame* **2005**, *142*, 276.
- [61] Summers, J. C.; Houtte, S. V.; Psaras, D.; *Appl. Catal. B-Environ.* **1996**, *10*, 139.
- [62] <http://www.psa-peugeot-citroen.com>, acessado em Abril de 2008.
- [63] Morrison, G. H.; Freiser, H. *Solvent Extraction in Analytical Chemistry*. John Wiley and Sons, Nova Iorque, 1966, Parte 1, Capítulo 12.
- [64] Rydberg, J.; Musikas, C.; Choppin, G. R. *Practices Of Solvent Extraction*. Marcel Dekker. Nova Iorque, 1992, Parte 1, Capítulo 6.
- [65] Amin, A. S.; Moustafa, M. M.; Issa, R. M.; *Talanta* **1997**, *44*, 311.
- [66] Andersen, W. C.; Noll, B. C.; Sellers, S. P.; Whildin, L. L.; Sievers, R. E.; *Inorg. Chim. Acta* **2002**, *336*, 105.
- [67] Becht, M.; Dahmen, K. H.; Gramlich, V.; Marteletti, A.; *Inorg. Chim. Acta* **1996**, *248*, 27.
- [68] Urbanski, T. S.; Fornari, P.; Abbruzzese, C.; *Hydrometallurgy* **1996**, *40*, 169.
- [69] Charles, R. G. *Org. Synth. Coll.* **1963**, *4*, 869.
- [70] Cativeira, C.; Serrano, J. L.; Zurbano, M. M. *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 3074.
- [71] Ribeiro, A. O.; Calefi, P. S.; Pires, A. M.; Serra, O. A. *J. Alloys Compd.* **2004**, *374*, 151.
- [72] Sabbatini, N.; Guardigli, M. *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *123*, 201.
- [73] Lyle, S. J.; Rahman, M. M. *Talanta* **1963**, *10*, 1177.
- [74] Brunauer, S.; Emmett, P.; Teller, E. *J. Amer. Chem. Soc.* **1938**, *60*, 309.
- [75] Pereira, C. L.; Dissertação de Mestrado, Universidade de São Paulo, Brasil, 2008.
- [76] Pavia, D.; Lampman, G.; Kriz, G. *Introduction to Spectroscopy*, 3^a ed., Thomson Learning, Toronto, 2001, Capítulo 2.

- [77] Binnemans, K. in: Gschneidner Jr., K. A., Bünzli, J.-C. G., Pecharsky, V. K. (Eds.), *Handbook on the Physics and Chemistry of the Rare Earths*, Elsevier, Amsterdam, 2005, Capítulo 6.
- [78] Nakamoto, K. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds* 4^a ed., John Wiley & Sons, Nova Iorque, 1986, Parte III.
- [79] Blasse, G.; Grammaier, B. C. *Luminescent Materials*, Springer-Verlag, Berlin, 1994, Capítulo 3 e 4.
- [80] Bünzli, J. -C. G. in: Bünzli, J.-C. G. and Choppin, G. R. (Eds.), *Lanthanide Probes in Life, Chemical and Earth Sciences*, Elsevier, Amsterdam, 1989, Capítulo 7.
- [81] Supkowski, R. M.; Horrocks, W. D. Jr. *Inorg. Chim. Acta.* **2002**, 340, 44.
- [82] Brasil, Agência Nacional do Petróleo – ANP, 2006, Portaria nº 15.
- [83] Braga, V. S.; Garcia, F. A. C.; Dias, J. A.; Dias, S. C. L. *J. Catalysis* **2007**, 247, 68.
- [84] Cousin, R.; Capelle, S.; Abi-Aad, E.; Courcot, D.; Aboukais, A. *Appl. Catal B* **2007**, 70, 247.
- [85] Doorn, J.; Varlout, J.; Mériaudeau, P.; Perrchon, V.; Chevrier, M.; Gauthier, C. *Appl. Catal B* **1992**, 1, 117.
- [86] <http://lqes.iqm.unicamp.br>, acessado em Abril de 2008.
- [87] Oliveira, A. S.; Fernandes, M. B.; Moreira, J. C.; Ferreira, L. F. V. *J. Braz. Chem. Soc.* **2002**, 13, 245.
- [88] Matias, F. A. A.; Tese de Doutorado, Universidade Estadual de Campinas, Brasil, 1999.
- [89] Gomes, L. F.; Pires, A. M.; Serra, O. A. in: 29^a RASBQ, 19-22 de Maio, 2006, Águas de Lindóia - SP, AB-071, p. 52.

- [90] Gomes, L. F.; de Oliveira, K. T.; Néri, C. R.; Sousa Filho, P. C.; Dal Bianco, M. J.; Ramos, A. P.; Zaniquelli, M. E. D.; Serra, O. A. *J. Lumin.* **2008**, *128*, 1339.

ANEXO

Após a divulgação da Chamada Pública MCT/FINEP 07/2005, a SUPERA, incubadora de empresas de base tecnológica situada no campus da USP em Ribeirão Preto, candidatou-se a ela. O edital era voltado a incubadoras e instituições científicas e objetivava selecionar propostas para a concessão de apoio financeiro que promovessem o fortalecimento dos sistemas locais de inovação tecnologia e empreendedorismo.

Na ocasião, a SUPERA propunha a criação de um Hotel de Projetos, onde seria dado apoio a futuros empresários na realização de um Plano de Negócios – numa fase em que ele ainda está desenvolvendo seu produto e precisando realizar testes para concluir o protótipo. O objetivo era que no período de hospedagem o empreendedor pudesse levantar a viabilidade técnica e as reais possibilidades de sucesso econômico do seu produto, criar uma rede de contatos e capacitar-se como empresário.

A partir daí, o aluno de doutorado Luciano Ferroni Gomes propôs o estudo de viabilidade econômica e mercadologia de um novo aditivo a base de cério na redução de fuligem de motores a diesel. Após ter sido aceito, hospedou o projeto durante o ano de 2006 e, junto com o escritório de consultoria financeira Juns S/A, levantou informações que pudessem caracterizar a cenário econômico do novo produto. O resultado desse trabalho encontra-se sintetizado no DVD anexado, a quem possa interessar.