

ISSN 2175-8395

Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento

REDE DE NANOTECNOLOGIA APLICADA AO AGRONEGÓCIO

ANAIS DO VI WORKSHOP – 2012

Maria Alice Martins
Morsyleide de Freitas Rosa
Men de Sá Moreira de Souza Filho
Nicodemos Moreira dos Santos Junior
Odílio Benedito Garrido de Assis
Caue Ribeiro
Luiz Henrique Capparelli Mattoso

Editores

Fortaleza, CE
2012

Exemplares desta publicação podem ser adquiridos na:

Embrapa Instrumentação

Rua XV de Novembro, 1452,
CEP 13560-970 – São Carlos, SP
Fone: (16) 2107-2800
Fax: (16) 2107-2902
<http://www.cnpdia.embrapa.br>
E-mail: sac@cnpdia.embrapa.br

Embrapa Agroindústria Tropical

Rua Dra. Sara Mesquita, 2270,
CEP 60511-110 – Fortaleza, CE
Fone: (85) 3391-7100
Fax: (85) 3391-7109
<http://www.cnpat.embrapa.br>
E-mail: sac@cnpat.embrapa.br

**Comitê de Publicações da Embrapa
Instrumentação**

Presidente: João de Mendonça Naime
Membros: Débora Marcondes Bastos Pereira
Milori, Washington Luiz de Barros Melo, Sandra
Protter Gouvêa, Valéria de Fátima Cardoso.
Membro suplente: Paulo Sérgio de Paula
Herrmann Júnior

**Comitê de Publicações da Embrapa
Agroindústria Tropical**

Presidente: Antonio Teixeira Cavalcanti Júnior
Secretário-Executivo: Marcos Antonio Nakayama
Membros: Diva Correia, Marlon Vagner Valentim
Martins, Arthur Cláudio Rodrigues de Souza, Ana
Cristina Portugal Pinto de Carvalho, Adriano
Lincoln Albuquerque Mattos e Carlos Farley
Herbster Moura

Supervisor editorial: Dr. Victor Bertucci Neto

Capa: Mônica Ferreira Laurito, Pedro Hernandes Campaner

Imagens da capa:

Imagem de MEV-FEG de Titanato de potássio – Henrique Aparecido de Jesus Loures
Mourão, Viviane Soares

Imagem de MEV de Eletrodeposição de cobre – Luiza Maria da Silva Nunes, Viviane Soares

Imagem de MEV de Colmo do sorgo – Fabrício Heitor Martelli, Bianca Lovezutti Gomes,
Viviane Soares

Imagem de MEV-FEG de HPMC com nanopartícula de quitosana – Marcos Vinicius Lorevice,
Márcia Regina de Moura Aouada, Viviane Soares

Imagem de MEV-FEG de Vanadato de sódio – Waldir Avansi Junior

Imagem de MEV de Fibra de pupunha – Maria Alice Martins, Viviane Soares

1ª edição

1ª impressão (2012): tiragem 300

Todos os direitos reservados.

A reprodução não-autorizada desta publicação, no todo ou em parte, constitui
violação dos direitos autorais (Lei nº. 9.610).

CIP-Brasil. Catalogação na publicação.

Embrapa Instrumentação

Anais do VI Workshop da rede de nanotecnologia aplicada ao agronegócio 2012 – São
Carlos: Embrapa Instrumentação; Fortaleza: Embrapa Agroindústria Tropical, 2012.

Irregular

ISSN: 2175-8395

1. Nanotecnologia – Evento. I. Martins, Maria Alice. II. Rosa. Morsyleide de
Freitas. III. Souza Filho, Men de Sá Moreira de. IV. Santos Junior, Nicodemos Moreira
dos. V. Assis, Odílio Benedito Garrido de. VI. Ribeiro, Caue. VII. Mattoso, Luiz
Henrique Capparelli. VIII. Embrapa Instrumentação. IX. Embrapa Agroindústria
Tropical.

© Embrapa 2012



AValiação DA ATIVIDADE CATALÍTICA DE ÓXIDOS SEMICONdutoRES PARA A PRODUÇÃO DE BIODIESEL

Gabriela Santilli do Nascimento¹, Giovanni Pimenta Mambrini², Elaine Cristina Paris³, Juliano Aurelio Peres¹, Luis Alberto Colnago³ e Caue Ribeiro³

¹ DQ/UFSCar, Rod. Washington Luís km 235, CEP 13565-905, São Carlos, SP, Brasil.

² DQ/UFV, Av. Peter Henry Rolfs, s/n, Campus Universitário, CEP 36570-000, Viçosa, MG, Brasil.

³ CNPDIA/EMBRAPA, R. XV de Novembro 1452, CEP 13560-970, São Carlos, SP, Brazil.
gabsantilli@hotmail.com

Projeto Componente: PC5

Plano de Ação: PA4

Resumo

As atividades catalíticas das nanopartículas de CaO, CaTiO₃, ZnO, TiO₂ e SnO₂ produzidas pelo método da polimerização de complexos (MPC) foram avaliadas na conversão do biodiesel através do óleo de milho e metanol. A basicidade/acidez dos óxidos e a área superficial (AS) foram levadas em consideração para se analisar a atividade catalítica na reação de esterificação. Observou-se um rendimento superior a 89% na conversão para biodiesel para os catalisadores CaO e ZnO a 70 e 150°C, respectivamente. Os resultados obtidos indicaram que o efeito da basicidade de superfície dos óxidos supera o efeito da AS na reação de transesterificação para os óxidos obtidos pelo MPC.

Palavras-chave: Nanopartículas, óxidos metálicos, biodiesel, catálise heterogênea e método da polimerização de complexos.

Publicações relacionadas

· Anais da I Jornada Científica Embrapa, São Carlos, 2009 · Anais da 11th ICAM e VIII SBPMat, Rio de Janeiro, 2009 · Anais da II Jornada Científica Embrapa, São Carlos, 2010 · Anais do IX SBPMat, Ouro Preto, 2010 · Anais do NANOAGRI, São Pedro, 2010.

Introdução

A necessidade do desenvolvimento de fontes de energia renovável tem crescido exponencialmente nos últimos anos devido ao grande problema ambiental que os combustíveis fósseis têm gerado [1, 2]. A transesterificação de óleos vegetais pode produzir um substituto para o diesel, com todas as vantagens da utilização de combustíveis renováveis [3, 4]. O reagente chave neste sistema de reação é o catalisador, necessário para promover a formação de biodiesel. Geralmente, os hidróxidos de sódio ou potássio são usados, mas a presença de pequenas quantidades de água promove a reação de

saponificação e se faz impraticável o uso deste produto [5]. Assim, novos catalisadores são necessários a fim de permitir a fabricação de biodiesel em grandes escalas. Nanopartículas de óxido são promissores substitutos dos hidróxidos, porque eles apresentam uma grande superfície de área e também previnem a ocorrência da reação de saponificação, desde que o sódio não esteja presente no meio reacional [6].

Materiais e métodos

Nesse trabalho, foi feito um estudo comparativo entre CaO, CaTiO₃, ZnO, TiO₂ e SnO₂, sintetizados

pelo método da polimerização dos complexos (MPC) a fim de se avaliar suas atividades catalíticas em uma reação de transesterificação. O MPC consiste na dissolução de ácido cítrico em água, seguido da complexação dos cátions metálico por este ácido policarboxílico. Carbonato de cálcio, cloreto de zinco, isopropóxido de titânio e cloreto de estanho, foram utilizados como precursores. Após a dissolução completa destes, etilenoglicol foi adicionado e obteve-se uma resina polimérica, que foi tratada termicamente a 350°C por 2 horas para promover a formação do polímero pirolisado e a eliminação das matérias orgânicas. Os materiais receberam um tratamento térmico entre 430 e 1000°C no período de 1 ou 2 horas, dependendo do óxido, para promover a cristalização da fase desejada. Os óxidos foram caracterizados por difração de raios X (DRX), Microscopia eletrônica de varredura (MEV), Potencial Zeta e por medidas da área superficial pelo método de fisissorção de N₂ utilizando a isoterma de BET. Do pó obtido, 5% em peso foi adicionado a uma razão molar de 30:1, metanol:óleo de milho, e a mistura resultante foi aquecida em tubos fechados a 70 e 150°C por 2 horas. O produto final foi analisado por Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (RMN ¹H), a fim de se determinar a conversão química para biodiesel.

Resultados e discussão

A análise estrutural por DRX (Fig. 1) confirmou a presença das fases desejadas em todas as amostras, com uma pequena porcentagem da fase minoritária CaCO₃ nas amostras de CaO e CaTiO₃ (Fig. 1d-e).

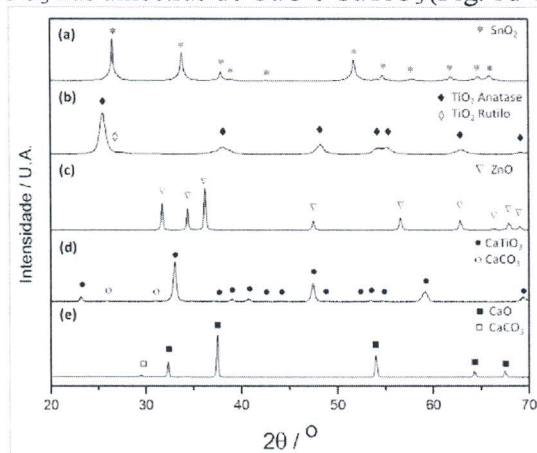


Fig. 1. Difratogramas de raios x das amostras: (a) SnO₂, (b) TiO₂, (c) ZnO, (d) CaTiO₃ e (e) CaO.

Pelas imagens de MEV (Fig. 2) observou-se nanopartículas com morfologias semelhantes para todos os pós, em torno de 30-60nm, exceto para o

ZnO. Pela Fig 2, notou-se também a aglomeração dos pós, que foi confirmada pelos valores da área superficial da Tab. 1.

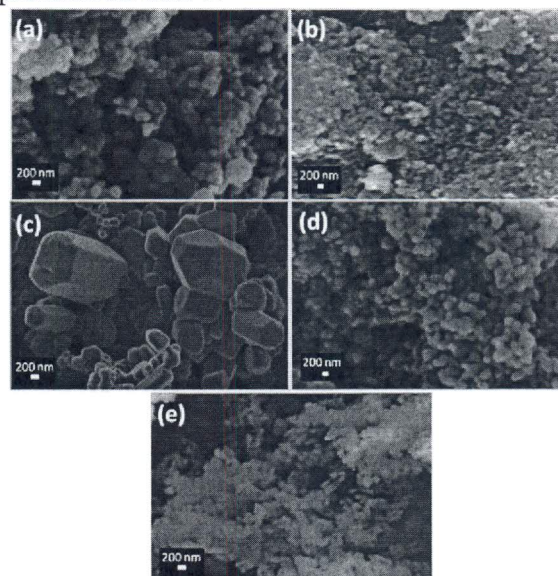


Fig. 2. Imagens de microscopia eletrônica de varredura dos óxidos: (a) SnO₂, (b) TiO₂, (c) ZnO, (d) CaTiO₃ e (e) CaO.

O potencial Zeta para cada sistema analisado, mostra uma seqüência correlacionada para a esperada basicidade dos óxidos (Tab.1), do CaO (superior) para o SnO₂ (inferior).

Tab. 1. Valores da área superficial e do potencial zeta dos óxidos e do metanol.

Catalisadores	SnO ₂	TiO ₂	ZnO	CaTiO ₃	CaO	Metanol
Potencial Zeta (mV)	-39,8	-12,9	-4,0	24,9	45,6	5,7
AS (m ² /g)	10,1	41,2	3,7	27,3	18,3	—

A Fig. 3 mostra os espectros de RMN ¹H típicos do óleo de milho e de seu biodiesel. A única diferença significativa observada nos espectros é na região entre 3,6 e 4,5 ppm, que está em destaque, sendo esta a região que permite diferenciar a amostra do triacilglicerol da do éster metílico.

Os cálculos da porcentagem de conversão do triacilglicerol a éster metílico, foram feitos com base no trabalho de GUESTI *et AL* [7].

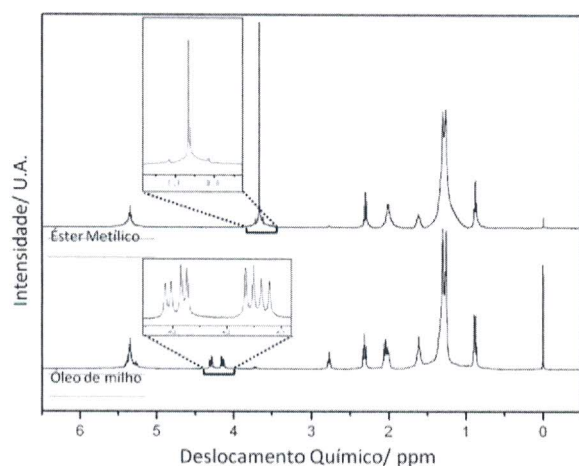


Fig. 3. Espectros do triacilglicerol (TGL) e do éster metílico com ampliação da região de diferenciação na formação do biodiesel.

Exceto para o CaO, as conversões a 70°C foram insignificantes, e os materiais por esta análise não poderiam ser relatados como catalisadores para essa reação. No entanto, os ensaios a 150°C apresentaram atividade catalítica para todas as amostras, com exceção do SnO₂, o qual apresentou um valor de conversão próximo ao da reação na ausência de catalisador. Como a basicidade de superfície esperada desses materiais é SnO₂ < TiO₂ < ZnO < CaTiO₃ < CaO, de acordo com o comportamento observado pelo potencial Zeta (Tab.1), pode-se afirmar que esta linha também coincide com a maior atividade do CaO, no entanto não explica o fato de o CaTiO₃ apresentar atividade praticamente nula, ainda que tenha caráter básico.

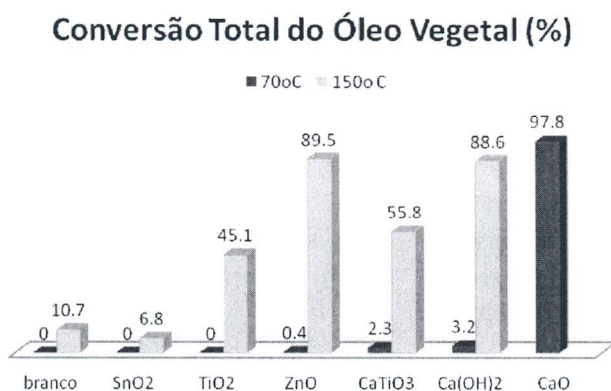


Fig. 4. Gráfico em barras da porcentagem da conversão do triacilglicerol a 70 e 150°C para os catalisadores.

Conclusões

Na conversão do óleo vegetal pela reação de transesterificação, a basicidade da superfície dos materiais influencia no processo catalítico, já que, o óxido de caráter mais básico, CaO, foi o único que apresentou atividade catalítica a 70°C (97,8%), e o SnO₂, o de caráter mais ácido, apresentou atividade catalítica insignificante mesmo a 150°C (6,8%). Porém, o CaTiO₃ que possui um caráter mais básico que os demais catalisadores (exceto o CaO), mostrou uma atividade catalítica a 150°C próxima à do TiO₂ (55,8 e 45,1%, respectivamente) e inferior à do ZnO (89,5%). Como estes materiais apresentam estruturas diferentes, sendo o CaTiO₃ constituído pelo ânion (TiO₃)²⁻ e os demais óxidos por ânions O²⁻, a natureza do ânion pode estar influenciando na catálise; além da superfície dos catalisadores.

Agradecimentos

CNPq, FINEP, EMBRAPA, Capes, UFSCar/DQ e LIEC.

Referências

1. D.N. Nguyen; H. Ishida; M. Shioji *Energ. Fuel*. 2009, 24(4), 365.
2. R. Banos; F. Manzano-Agugliaro; F.G. Montoya; C. Gil; A. Alcayde; J. Gómez *Renew. Sust. Energ. Ver.* 2011, 15(4), 1753.
3. X. Liu; H. He; Y. Wang; S. Zhu; X. Piao *Fuel* 2008, 87, 216.
4. S.J. Yoo; H. Lee; B. Veriansyah; J. Kim; J.D. Kim; Y.W. Lee *Bioresource Technol.*, 2010, 101, 8686.
5. X. Lang; A.K. Dalai; N.N. Bakhshi; M.J. Reaney; P.B. Hertz *Bioresource Technol.* 2001, 80, 53.
6. X. Liu; X. Piao; Y. Wang; S. Zhu; H. He *Fuel*, 2008, 87, 1076.
7. G.F. Ghesti; J.L. Macedo; I.S. Resck; J.A. Dias; S.C.L. Dias *Energ. Fuel*. 2007, 21(5), 2476.