

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
Miloré, 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 Sa 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.



ESTUDO DA INFLUÊNCIA DO MÉTODO DE SÍNTESE NA ATIVIDADE CATALÍTICA DO ÓXIDO DE ZINCO 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

Nesse trabalho, o comportamento catalítico de nanopartículas de ZnO foi avaliado frente a uma reação de transesterificação. Para isso, este material foi sintetizado por diferentes rotas sintéticas: polimerização de complexos, hidrotermal assistido por micro-ondas e solvotermal, e os resultados obtidos foram confrontados com o ZnO comercial. Os resultados obtidos indicaram que a atividade catalítica desse óxido é pouco influenciada pelo método de síntese empregado e que os óxidos sintetizados obtiveram maior rendimento na conversão do biodiesel do que o comercial.

Palavras-chave: Nanopartículas, óxidos de zinco, biodiesel, catálise heterogênea, método hidrotermal micro-ondas, método solvotermal e método da polimerização de complexos.

Introdução

Devido ao aumento nos preços do petróleo e ao grande problema ambiental causado por este, a busca por combustíveis alternativos vem ganhando uma atenção significativa recentemente [1]. Dentre os diferentes recursos possíveis, o uso do biodiesel se destaca por ser uma energia renovável [2]. O processo convencional da produção de biodiesel é a transesterificação de óleos vegetais com metanol na presença de catalisadores homogêneos básicos, tais como hidróxido de sódio ou de potássio [3]. No entanto, a presença de uma pequena quantidade de água leva à hidrólise dos ésteres e consequentemente a formação de sabão, reduzindo o rendimento do biodiesel [2]. O uso de catalisadores heterogêneos pode ser uma atrativa solução para esse problema, pois além de impedir a

saponificação indesejável, apresentam grande área superficial [3, 4]. Sabe-se que o método de síntese tem influência na área superficial do catalisador [5], por isso, nesse trabalho fez-se uma análise comparativa da atividade catalítica do ZnO obtido por diferentes rotas sintéticas.

Materiais e métodos

A fim de se verificar o efeito do tamanho, forma e distribuição de partículas no comportamento catalítico do ZnO frente a uma reação de transesterificação, este material foi sintetizado por diferentes métodos de síntese: polimerização de complexos (MPC), hidrotermal assistido por micro-ondas (HTMW) e solvotermal (SV), sendo que os resultados obtidos foram confrontados com o do ZnO comercial (CM), Synth PA. O ZnO_{MPC} foi

obtido pela dissolução de ácido cítrico em água, seguido da complexação do cloreto de zinco por este ácido policarboxílico. Após a dissolução completa destes, etilenoglicol foi adicionado e obteve-se uma resina polimérica, que foi tratada termicamente a 350°C por 2 horas. Esse material recebeu um tratamento térmico de 800°C por 2 horas para promover a cristalização do material desejado. Para se obter o ZnO_{HTMW}, uma solução aquosa de acetato de zinco dihidratado foi preparada. Posteriormente, o pH da solução foi mantido em cerca de 14 com a adição de 15,0 mL de uma solução de KOH 6 mol L⁻¹. A suspensão foi transferida para uma autoclave de teflon de 100 mL, que foi fechada e colocada no sistema HTMW, utilizando radiação de microondas 2,45 GHz com 800 W de potência. O sistema foi aquecido a 160°C e mantido por 10 minutos, aplicando-se uma taxa de aquecimento de 160°C min⁻¹ sob pressão constante (3,0 bar). Após o tempo de tratamento, a autoclave foi naturalmente resfriada até temperatura ambiente. O produto resultante foi lavado com água deionizada até se obter o pH neutro, e seco em estufa. O ZnO_{SV} foi obtido de acordo com NIEDERBERGER *et al.* [6]. O acetato de zinco dihidratado foi dissolvido em álcool benzílico (0,03 mol L⁻¹). A solução foi aquecida a 120°C e mantida sob agitação magnética por 24 horas. Formou-se uma suspensão coloidal que foi separada por centrifugação. O pó resultante foi lavado com tetrahydrofurano por três vezes e seco em placa de aquecimento a 35-40°C. Os óxidos foram caracterizados por difração de raios X (DRX), Microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e por medidas da área superficial pelo método de fisssorção 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 do biodiesel obtido.

Resultados e discussão

Pelas imagens de MEV (Fig. 1), pode-se verificar forte aglomeração das partículas para todos os métodos e também suas diferentes formas, distribuição e tamanhos, que variam de 44 a 540 nm. Deste modo, é possível visualizar que as formas das partículas são totalmente dependentes do método de

síntese empregado. Os valores da AS para as amostras foram ZnO_{CM} 6,4 m²g⁻¹, ZnO_{SV} 10,6 m²g⁻¹, ZnO_{HTMW} 6,0 m²g⁻¹ e ZnO_{MPC} 3,7 m²g⁻¹. Como esperado, a correlação das imagens de MEV com a AS indicou que o ZnO_{SV} apresentou o maior valor de AS e o ZnO_{MPC} o menor valor.

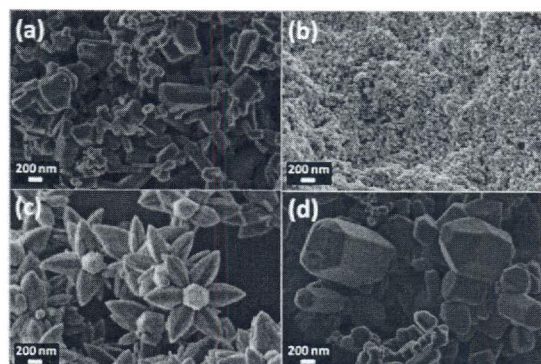


Fig. 1. Imagens de microscopia eletrônica de varredura dos óxidos: (a) ZnO_{CM}, (b) ZnO_{SV}, (c) ZnO_{HTMW} e (d) ZnO_{MPC}.

Nas análises dos difratogramas de raios X (Fig. 2), pode-se observar que somente o ZnO monofásico foi obtido para todas as rotas empregadas.

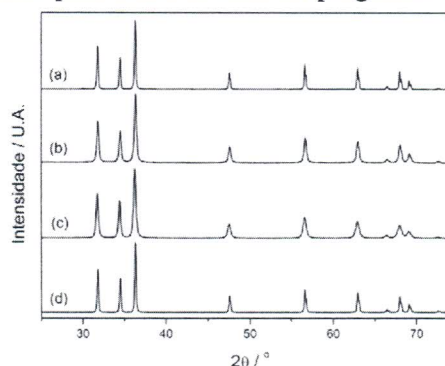


Fig. 2. Difratogramas de raios X das amostras: (a) ZnO_{CM}, (b) ZnO_{SV}, (c) ZnO_{HTMW} e (d) ZnO_{MPC}.

Verifica-se nos espectros vibracionais de FTIR (Fig. 3), que todas as amostras de ZnO apresentaram a banda característica do Zn-O, entre 520 e 550 cm⁻¹ (#1) [7]. Em todos os casos são observadas as bandas na região de 3650 a 3300 cm⁻¹ (#5) e 1630 cm⁻¹ (#3) correspondentes ao grupo O-H e HOH, respectivamente [8]. Esse fato se deve ao caráter anfótero do ZnO que facilita a adsorção deste grupo na superfície das partículas, que é uma característica importante, devido ao fornecimento de sítios básicos que favorecem no processo catalítico. O ZnO_{SV} é o único que apresenta bandas além das observadas nos demais espectros, na região entre 2970 a 2840 cm⁻¹ (#4) e em 1420 cm⁻¹ (#2), decorrentes do C-H metileno do álcool benzílico [8] e do grupo COO do acetato de zinco [9], respectivamente.

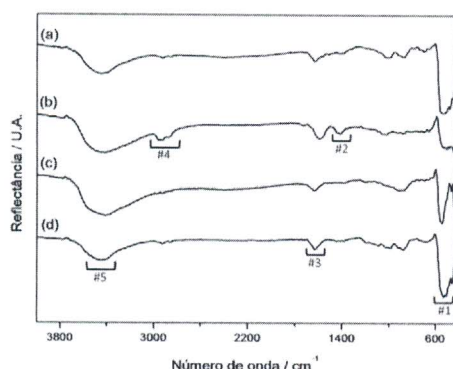


Fig. 3. Espectros de FTIR das amostras (a) ZnO_{CM} , (b) ZnO_{SV} , (c) ZnO_{HTMW} e (d) ZnO_{MPC} .

A Fig. 4 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* [10].

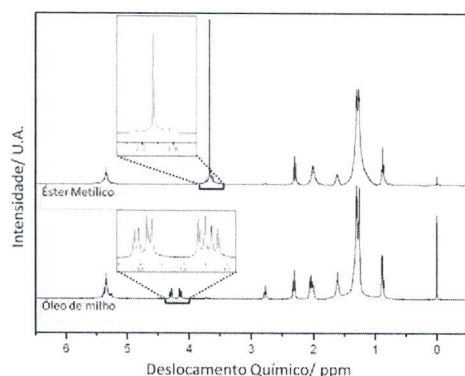


Fig. 4. Espectros do triacilglicerol (TGL) e do éster metílico com ampliação da região de diferenciação na formação do biodiesel.

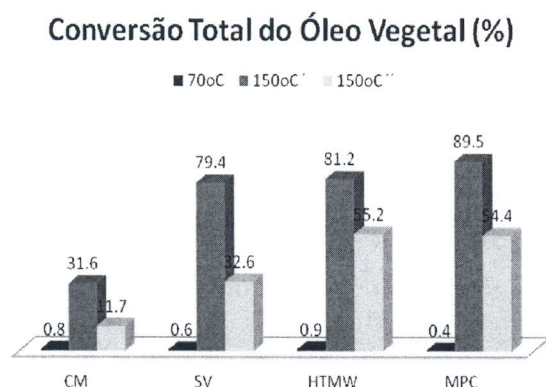


Fig. 4. Gráfico em barras da porcentagem da conversão do triacilglicerol a 70 e 150°C para os catalisadores.

Dessa maneira, verificou-se que os óxidos sintetizados, ZnO_{MPC} , ZnO_{SV} e ZnO_{HTMW} , apresentaram eficácia na conversão do TAG com uma atividade catalítica superior à ZnO_{CM} . O menor valor de conversão atribuído ao ZnO_{SV} se deve, possivelmente, ao resíduo de material orgânico em sua superfície como verificado pelos resultados de FTIR (Fig. 3).

Conclusões

Na análise comparativa do ZnO , obtido por diferentes rotas de síntese, observou-se que os óxidos de zinco sintetizados, ZnO_{MPC} , ZnO_{SV} e ZnO_{HTMW} , apresentam atividade catalítica superior ao ZnO_{CM} na conversão do óleo vegetal pela transesterificação e que a atividade catalítica do ZnO é pouco influenciada pelo método de síntese empregado.

Agradecimentos

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

Referências

1. J. Jitputti; B. Kitiyanan; P. Rangsunvigit; K. Bunyakiat; L. Attanatho; P. Jenvanitpanjakul *Chem. Eng. J.* 2006, 116, 61.
2. B.H. Hameed; L.F. Lai; L.H. Chin *Fuel Process. Technol.* 2009, 90, 606.
3. W.M. Antunes; C.O. Veloso; C.A. Henriques *Catal. Today* 2008, 133-135, 548.
4. M.D. Serio; R. Tesser; L. Pengmei; E. Santacesaria *Energ. Fuel.* 2008, 22, 207.
5. S. Bancquart; C. Vanhove; Y. Pouilloux; J. Barrault *Appl. Catal. A-Gen.* 2001, 218, 1.
6. M. Niederberger *Acc. Chem. Res.* 2007, 40, 793.
7. T.R. Giraldi; G.V.F. Santos; V.R. Mendonça; C. Ribeiro; I.T. Weber *J. Nanosci. Nanotechnol* 2011, 11, 1.
8. R.M. Silverstein; F.X. Webster; D.J. Kiemle in *Spectrometric Identification of Organic Compounds*, R.B. Alencastro, Ed. Guanabara koogan s.a., Rio de Janeiro, 1994; 5ª ed., cap 3.
9. K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds - Part B*, Wiley, New Jersey, 2009.
10. G.F. Ghesti; J.L. Macedo; I.S. Resck; J.A. Dias; S.C.L. Dias *Energ. Fuel.* 2007, 21(5), 2476.