

Síntese de nanocatalisador cerâmico a base de SnO_2 pelo método hidrotermal assistido por micro-ondas aplicado a reação de transesterificação do óleo de babaçu

(Microwave hydrothermal synthesis of SnO_2 -based ceramic nanocatalyst applied to the transesterification reaction of babassu oil)

A. M. dos Santos¹, J. S. Vasconcelos¹, J. H. G. Rangel¹, E. Longo², M. M. Oliveira¹

¹IFMA - DAQ - PPGEM, Av. Getúlio Vargas 04, S. Luís, MA, Brazil 65025-001

²CMDMC, LIEC, Instituto de Química, UNESP, C.P. 355, Araraquara, SP, Brazil 14801-907
profalexssan@hotmail.com, jomar@ifma.edu.br, hiltonrangel@ifma.edu.br, marcelo@ifma.edu.br

Resumo

As propriedades físicas e químicas de materiais em escala nanométrica são de imenso interesse e sua importância tem crescido em diversas aplicações tecnológicas. Este trabalho abordou o estudo da influência do método hidrotermal assistido por micro-ondas para obtenção de nanopartículas à base de SnO_2 , com intuito de utilização como catalisadores. O tratamento térmico em elevadas temperaturas produziu materiais com propriedades catalíticas. O pó obtido foi caracterizado por meio da difração de raios X, espectroscopia Raman e microscopia eletrônica de varredura, a fim de verificar a morfologia, que evidencia a formação de SnO_2 . Além disso, o pó foi testado na conversão catalítica de óleo vegetal em biodiesel obtendo rendimento de 90%.

Palavras-chave: micro-ondas hidrotermal, conversão catalítica, SnO_2 .

Abstract

The physical and chemical properties of materials at the nanoscale are of immense interest and have been gaining increasing importance in various technological applications. This paper examines the influence of the microwave-assisted hydrothermal method in the production of SnO_2 nanoparticles for use as catalyst. High-temperature heat treatments led to the formation of material with catalytic properties. The resulting powder was analyzed by X-ray diffraction, Raman spectroscopy and scanning electron microscopy to determine its morphology, which confirmed the formation of SnO_2 . The powder was also tested to check its performance in the catalytic conversion of vegetable oil into biodiesel, which resulted in yield of 90%.

Keywords: hydrothermal microwave synthesis, catalytic conversion, SnO_2 .

INTRODUÇÃO

Considerando as aplicações em catálise, óxidos nanoestruturados ocupam um lugar de destaque, principalmente quando apresentam elevada área de superfície específica [1]. De fato, para catalisadores metálicos que utilizam esses óxidos como suportes, a possibilidade de obtenção de espécies ativas com diferentes reatividades depende das propriedades físico-químicas das partículas que compõem esses óxidos. Sendo assim, nos últimos anos, o intenso interesse despertado pela nanociência tem sido impulsionado pelo desenvolvimento de métodos de síntese capazes de controlar o tamanho das partículas formadas, tendo como destaque os óxidos metálicos, tal como SnO_2 [2].

A utilização do óxido de estanho tem proporcionado várias aplicações no campo tecnológico, desde pigmentos para tintas até sensores de gás. Destacam-se algumas pesquisas como síntese de pós nanométricos à base de SnO_2 - Nb_2O_5 aplicadas a sensores de etanol [3], desenvolvimento de

pigmentos condutores a base de SnO_2 - Sb_2O_3 com aplicações em vidrados semicondutores [4], estudo da influência de molibdênio na obtenção de pigmentos inorgânicos à base de SnO_2 :Cr [5].

Vários procedimentos de síntese de SnO_2 são descritos na literatura, dentre os quais podem ser citados métodos físicos ou químicos tais como sol-gel, condensação em fase gasosa, deposição química em fase vapor, pirólise, microemulsão, oxidação do metal, etc. [6-9]. Dentre os métodos para obtenção do SnO_2 podemos destacar o hidrotermal assistido por micro-ondas. Pesquisas em escala laboratorial demonstram que a síntese hidrotérmica é potencialmente superior para produção de pós cerâmicos de baixo custo [10]. Ele é baseado numa técnica química para formação direta de óxidos complexos e sínteses, como por exemplo na obtenção de ZnO/SnO_2 , BaZrO_3 , BaZrO_3 e SnO [11-15]. Foram obtidas nanopartículas à base de SnO_2 tanto por forno hidrotermal convencional (HC) quanto por hidrotermal assistido por micro-ondas (HM) [16]. Contudo,

o segundo método produziu um rendimento chegando a 100% quando comparado com o hidrotermal convencional. A área superficial da amostra preparada por HM foi 183 m²/g e a da preparada por HC 158 m²/g, mostrando que tal processo é adequado na síntese de nanopartículas de alta área superficial.

O emprego e obtenção de fontes energéticas renováveis tem sido recentemente instrumento de diversas pesquisas, principalmente relacionadas ao biodiesel. A rota de síntese mais utilizada para obtenção do biodiesel é por transesterificação [17, 18], promovendo a obtenção de um combustível com propriedades similares às do óleo diesel. E um dos principais desafios na produção desse biocombustível é o desenvolvimento de catalisadores que sejam eficazes na transesterificação dos triacilglicerídeos e esterificação dos ácidos graxos livres presentes em óleos vegetais [19].

Estudos mostram que SnO₂ possui excelentes propriedades catalíticas devido a sua seletividade. Aproveitando esta característica, a adição de dopantes na rede do SnO₂ pode possibilitar uma melhor atividade catalítica aumentando a área superficial e a seletividade da matriz.

Nessa perspectiva, foram obtidos catalisadores à base de CaO e SnO₂ suportados em cinzas de casca de arroz que foram testados para obtenção de biodiesel [20]. Por apresentar um caráter básico, o SnO₂ suportado na sílica encontrada nas cinzas foi mais eficaz no processo de esterificação do óleo de soja com taxas de conversão catalítica no máximo de 22% e no processo de transesterificação de 5%. Foi também utilizado o SnO₂ suportado em vermiculita [(Mg, Fe, Al)₃(Al, Si)₄O₁₀(OH)₂·4H₂O] para o mesmo fim [21].

Este trabalho teve como objetivo estudar a utilização do SnO₂, sintetizado pelo método hidrotermal assistido por micro-ondas, na transesterificação do óleo de babaçu.

MATERIAIS E MÉTODOS

Processamento do pó: o processo utilizado para a obtenção do SnO₂ puro foi método hidrotermal assistido por micro-ondas. Os materiais utilizados foram tetracloreto de estanho (SnCl₄·5H₂O, Vetec), hidróxido de amônia (NH₄OH, Vetec) e água deionizada. O tetracloreto de estanho foi pesado, 5,92 g, e dissolvido em 10 mL de água deionizada; em seguida foi adicionado mais 70 mL de água a fim de diminuir sua concentração. A solução foi mantida sob agitação constante por 10 min. Após a homogeneização da solução, foi adicionado NH₄OH para que houvesse a formação do Sn(OH)₄, controlando o pH e mantendo-o entre 2 e 3. Em seguida colocou-se a mistura em um copo de teflon com capacidade máxima de 140 mL, e então acoplou-se ao reator hidrotérmico nas condições de 2,98 atm, 140 °C, tempo reacional 120 min e taxa de aquecimento 20 °C/min. Por fim a solução foi retirada do reator, passando por um processo de lavagem do precipitado, a fim de retirar o excesso de cloreto. Após a lavagem, o pó foi levado a uma estufa para a secagem a 80 °C por 12 h.

A estrutura cristalina e a formação da fase foi verificada

por meio da difração de raios X (DRX) em um difratômetro Philips X'Pert MPD, com tubo de cobre, filtro de níquel e um detector proporcional PW 3011/10, com passo 0,05°, tempo 1 s e fendas de 1/2°. Para análise dos difratogramas utilizou-se o programa Crystallographica Search-Match. Foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura Zeiss Supra 35 a fim de se obter informações sobre a morfologia da amostra. O espectro Raman foi obtido em um espectrofotômetro Raman PeakSeeker 785 RAM-PRO-785 Agiltron com fonte de excitação laser em 785 nm. As análises foram feitas com potência de saída 300 mW, com tempo de integração 15 s e resolução de 6 cm⁻¹ na região 10-1000 cm⁻¹. A técnica de absorção na região do infravermelho foi utilizada para identificar as unidades estruturais dos compostos com espectrômetro de infravermelho com transformada de Fourier Shimadzu na faixa espectral 4000-500 cm⁻¹.

Obtenção de biodiesel via metanol: O SnO₂ obtido na forma de pó foi ativado a 200 °C para proporcionar um aumento na energia cinética médias das moléculas e com isso obter maior probabilidade destas moléculas atingirem uma energia igual à energia de ativação da reação, produzindo uma maior quantidade de produtos em menor tempo. O catalisador foi então adicionado à mistura óleo vegetal:metanol (1:11), sob agitação constante e temperatura controlada. O ponto ótimo de conversão catalítica foi definido em 16 h. O procedimento reacional foi realizado utilizando um reator Parr 4848, a 1bar e 120 °C. O rendimento obtido no processo reacional foi calculado por meio da relação mássica entre o óleo e o biodiesel formado. Para tal resultado utilizou-se a equação A.

$$R_m = 100.m_b/m_o \quad (A)$$

na qual R_m é o rendimento mássico, m_b a massa de biodiesel formado e m_o a massa de óleo de babaçu.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Fig. 1 ilustra o difratograma do SnO₂, na qual a parte inferior indica o arquivo JCPDS 77-451 referente à fase tetraédrica do óxido de estanho e na parte superior o material obtido. Observa-se total correspondência entre os planos da amostra e os do arquivo. O resultado mostra ainda que o material obtido possui uma menor intensidade, em relação ao pico de maior intensidade localizado no ponto reflexão 26,5°, correspondente ao plano (110). Há também um alargamento nos picos, que está associado a formação de partículas de tamanho médio inferior a 1 μm, ou seja, da ordem de nanômetros [22, 23].

A Fig. 2 ilustra a morfologia do SnO₂ obtido, podendo observar aglomerados. Essa aglomeração tem sido atribuída à redução da energia superficial das partículas primárias que tem a tendência de formar pequenos agregados e por apresentar uma forma esferoidal [24].

Os modos vibracionais E_g, em 479 cm⁻¹, e A_{1g}, 631 cm⁻¹, são característicos das contrações e expansões da ligação

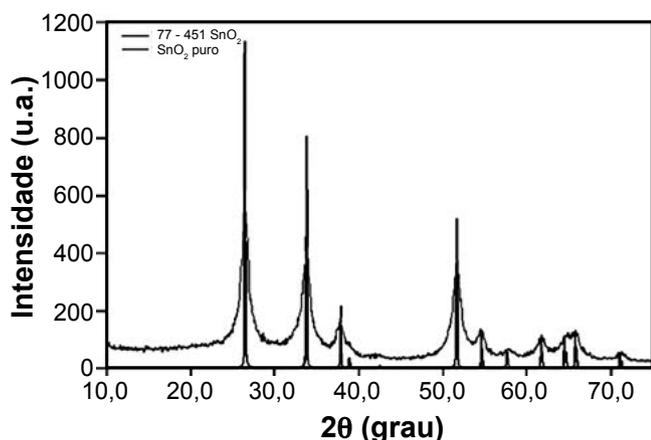


Figura 1: Difratomogramas de raios X da amostra do SnO₂ obtido (parte superior) e do arquivo JCPDS 77-450 referente à fase tetraédrica do óxido de estanho (parte inferior).

[Figure 1: X-ray diffraction patterns of pure SnO₂ (top) and JCPDS file 77-450 of the tetrahedral SnO₂ phase (bottom).]

Sn-O, e os modos vibracionais observados em 560 cm⁻¹, 426 cm⁻¹ e 354 cm⁻¹ são, respectivamente, B_{1u}, A_{2g} e E_u [25]. Foram identificados por meio da espectroscopia Raman os picos de vibração Sn-O característicos do SnO₂ em torno de 631-638 cm⁻¹, referente ao modo de simetria (A_{1g}) e os em torno de 678-780 cm⁻¹, referentes ao modo de simetria (A_{2u}) [26]. Sendo assim, todos os picos de vibração analisados no espectro do SnO₂ obtido estão de acordo com os valores reportados, Fig. 3.

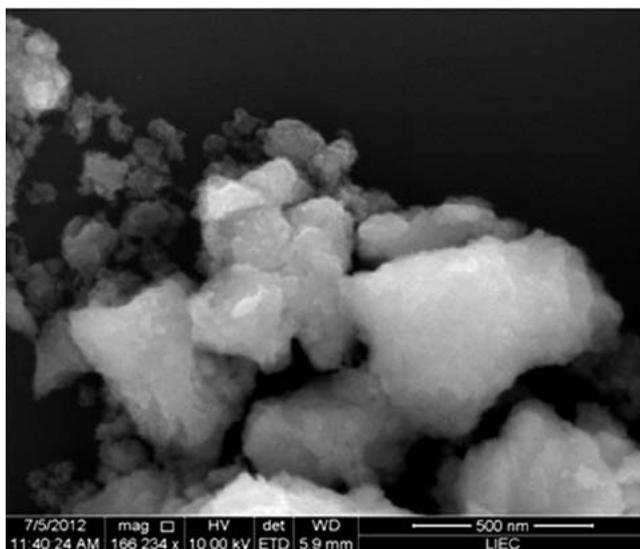


Figura 2: Micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura do SnO₂.

[Figure 2: Scanning electron microscopy micrograph of SnO₂.]

A Fig. 4 apresenta o espectro da análise de infravermelho do pó obtido com intuito de corroborar a obtenção do SnO₂. As bandas largas compreendidas entre 3500 cm⁻¹ e 3400 cm⁻¹ estão relacionadas ao estiramento O-H da água nos catalisadores. Já as vibrações devido ao estiramento da ligação Sn-O são observadas entorno de 500-650 cm⁻¹, bem

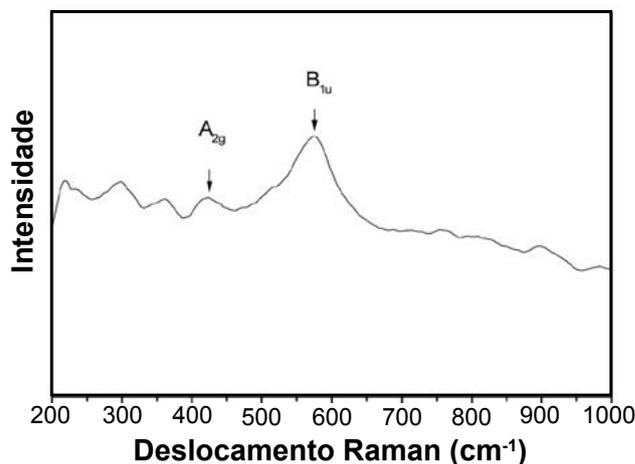


Figura 3: Espectro Raman do SnO₂ obtido.

[Figure 3: Raman spectrum of SnO₂.]

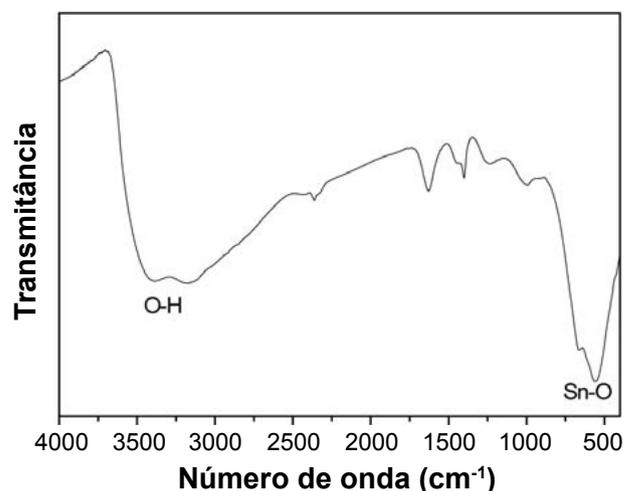


Figura 4: Espectro de infravermelho do SnO₂.

[Figure 4: Infrared spectrum of SnO₂.]

como as vibrações do grupo estanato (SnO₃²⁻) em 659 cm⁻¹ [27, 28].

Após a caracterização do pó, realizou-se o teste catalítico, no qual obteve-se um rendimento mássico de ~ 90% para o processo reacional de transesterificação do óleo. Esse alto rendimento está associado ao SnO₂, que apresenta defeitos estruturais superficiais, tais como Sn⁴⁺ e O²⁻ na superfície, facilitando a formação de grupos alcóxidos, espécie ativa, sendo de muita importância para a etapa de transesterificação do óleo [21, 30-34].

A técnica de espectroscopia no infravermelho foi utilizada para verificar a transesterificação do óleo de babaçu após a utilização do catalisador heterogêneo. A Fig. 5a apresenta o espectro do óleo de babaçu, no qual pode-se observar bandas de absorção características dos específicos grupos funcionais do óleo. Os na região de 2912 a 2984 cm⁻¹ são atribuídos às deformações axiais das ligações saturadas de C-H. Notam-se também bandas de absorção intensas referentes ao estiramento da ligação C=O na região de 1597 cm⁻¹ e ao grupo funcional dos ésteres em 1196 cm⁻¹ [29], de acordo com a Ref. [30]. Por meio da análise dos espectros de infravermelho,

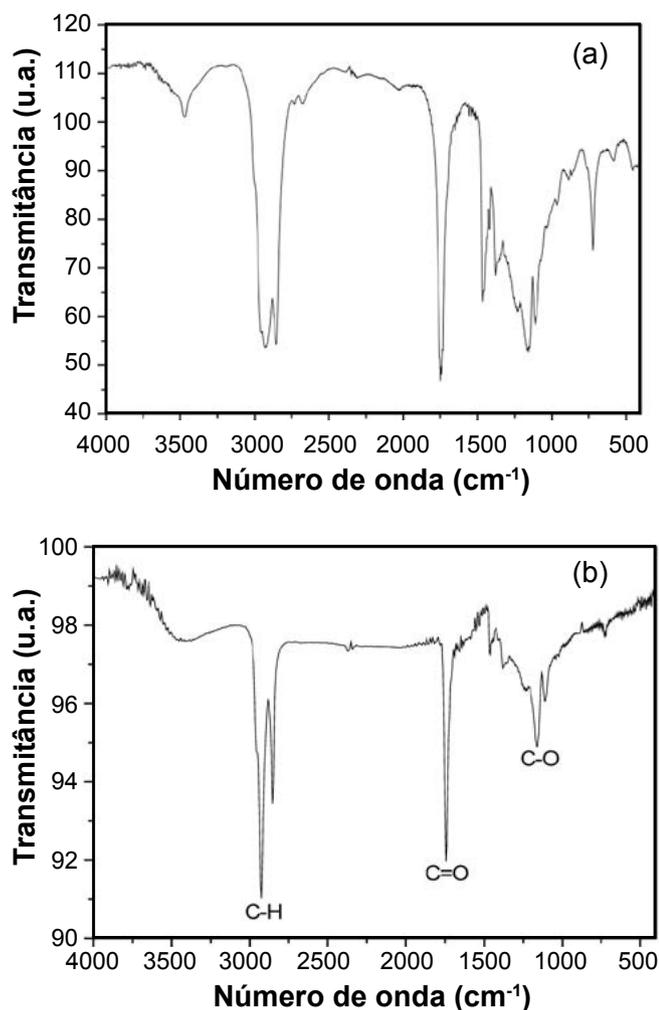


Figura 5: Espectros de infravermelho do óleo de babaçu (a) e do biodiesel metílico (b).

[Figure 5: (a) Infrared spectra of babassu oil (a) and of methyl biodiesel (b).]

pode-se identificar as absorções características dos grupos funcionais nos ésteres. No espectro do biodiesel obtido, Fig. 5b, foi observada na região de 1743 cm⁻¹ a banda de absorção relacionada à deformação axial intensa do grupo carbonila (C=O) e uma absorção axial média do éster (C-O) em 1226 cm⁻¹. Foram confirmadas nas regiões de 2924 cm⁻¹ e 720 cm⁻¹ os grupos metilênicos (CH₂)_n presentes na cadeia carbônica dos ésteres, referentes aos movimentos vibracionais de deformações axiais e angulares das ligações C-H [29, 30].

CONCLUSÕES

SnO₂ nanométrico foi preparado pelo método hidrotermal assistido por micro-ondas. As análises de difração de raios X mostraram reflexões relativas à fase tetraédrica da cassiterita referente ao SnO₂. O espectro Raman e as análises de infravermelho mostraram os resultados esperados para o SnO₂. A micrografia do SnO₂ possibilitou uma análise morfológica dos grãos, que apresentaram partículas aglomeradas características de estruturas nanométricas.

Obteve-se por meio do teste catalítico um rendimento mássico de aproximadamente 90% na transesterificação do óleo de babaçu, confirmado pela análise de infravermelho.

REFERÊNCIAS

- [1] H. S. Ferreira, M. C. Rangel, *Quím. Nova.* **32**, 7 (2009) 1860.
- [2] D. G. Stroppa, L. A. Montolo, A. B. Beltran, T. G. Conti, R. O. Silva, J. A. Andres, E. R. Leite, A. J. R. Londono, *Chem. Commun.* **47**, 11 (2011) 3117.
- [3] I. T. Weber, E. R. Leite, E. Longo, J. A. Varela, *Cerâmica* **46**, 299 (2000) 156.
- [4] R. Aguiar, C. A. Paskocimas, E. R. Leite, E. Longo, M. R. D. Maurício, *Cerâmica* **50**, 314 (2004) 134.
- [5] R. F. L. Silva, Diss. Mestrado, Química, Universidade Federal da Paraíba, PB (2008).
- [6] H. Q. Cao, X. Q. Qiu, Y. Liang, L. Zhang, M. J. Zhao, Q. M. Zhu, *Chem. Phys. Chem.* **7** (2006) 497.
- [7] Y. K. Liu, C. L. Zheng, W. Z. Wang, Y. J. Zhan, G. H. Wang, *J. Cryst. Growth* **233** (2001) 8.
- [8] J. Q. Hu, Y. Bando, D. Golberg, *Chem. Phys. Lett.* **372**, 5-6 (2003) 758.
- [9] J. Del Castillo, V. D. Rodriguez, A. C. Yanes, J. Mendez-Ramos, M. E. Torres, *Nanotechnology* **16**, 5 (2005) S300-3.
- [10] J. de S. Gonçalves, D. M. de Brito, E. de B. Sá, S. H. B. S. Leal, V. dos Santos, M. R. M. C. Santos, L. S. Cavalcante, E. Longo, J. M. E. Matos, *Anais 31ª Reunião Anual SBQ, Águas de Lindóia, SP* (2008).
- [11] K. Osseo-Asare, F. J. Arriagada, J. H. Adair, *J. Am. Ceram. Soc.* **1** (1988) 47.
- [12] A. A. Firooz, A. R. Mahjoub, A. A. Khodadadi, *World Academy of Science, Eng. Technology* **52** (2011) 125-127.
- [13] F. J. L. Lima, Diss. Mestrado, Química, Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita - UNESP, SP (2008).
- [14] M. L. Moreira, J. Andrés, J. A. Varela, E. Longo, *Cryst. Growth Des.* **9**, 2 (2009) 833.
- [15] A. L. M. Oliveira, Diss. Mestrado, Química, Universidade Federal da Paraíba, PB (2009).
- [16] M. Krishna, S. Komarneni, *Ceram. Int.* **35**, 8 (2009) 3375.
- [17] A. C. Pinto, L. L. N. Guarieiro, M. J. C. Rezende, N. M. Ribeiro, E. A. Torres, W. A. Lopes, P. A. de P. Pereira, J. B. de Andrade, *J. Braz. Chem. Soc.* **16** (2005) 1313.
- [18] A. S. Ramadhas, S. Jayara, C. Muraleedharan, *Fuel* **84** (2005) 335.
- [19] A. Kawashima, K. Matsubara, K. Honda, *Bioresour. Technol.* **99** (2008) 3439.
- [20] A. B. Soares, A. M. Stumbo, P. R. N. da Silva, J. C. C. Freitas, *Quim. Nova* **35**, 2 (2012) 268.
- [21] H. B. Sales, Diss. Mestrado, Química, Universidade Federal da Paraíba, PB (2009).
- [22] G. M. Lima, Tese Dr., Universidade Federal de Minas Gerais, MG (2008).
- [23] D. G. Sousa, M. M. Oliveira, *Anais 51º Cong. Bras. Química, S. Luís, MA* (2011).
- [24] F. Gervais, W. Kress, *Phys. Rev. B - Condens.*

Matter. **31**, 8 (1985) 4809.

[25] P. G. Mendes, M. L. Moreira, S. M. Tebcherani, M. O. Orlandi, J. Andrés, M. S. Li, N. Diaz-Mora, J. A. Varela, E. Longo, J. Nanopart. Res. **14**, 750 (2012) 1.

[26] L. Abello, B. Bochu, A. Gaskov, J. Solid State Chem. **35** (1998) 78.

[27] R. A. Nyquist, R. O. Kagel, *Infrared Spectra of Inorganic Compounds (3800-45 cm⁻¹)*, Acad. Press. Inc., New York, EUA (1971).

[28] D. Almalric-Popescu, F. Bozon-Verduraz, Catal. Today **70**, 1-3 (2001) 139.

[29] R. M. Silverstein, F. X. Webster, D. J. Kiemle,

Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos, 7^a Ed., Editora LTC, Rio de Janeiro, RJ (2007).

[30] J. R. J. Santos, Tese Dr., Universidade Federal da Paraíba, PB (2008).

[31] C. Kiliç, A. Zunger, Phys. Rev. Lett. **88** (2002) 095501.

[32] A. K. Singh, A. Janotti, M. Scheffler, C. G. V. Walle, Phys. Rev. Lett. **101**, 5 (2008) 055502.

[33] K. G. Godinho, A. Walsh, G. W. Watson, J. Phys. Chem. C **113** (2009) 439.

[34] X. Liu, X. Piao, Y. Wang, S. Zhu, H. He, Fuel. **87** (2008) 1076.

(Rec. 29/07/2013, Rev. 20/04/2014, Ac. 25/04/2014)