

## OBTENÇÃO NANOPARTÍCULAS DE SnO<sub>2</sub> DOPADAS COM Ni PARA APLICAÇÃO COMO CATALISADOR HETEROGÊNEO NA OBTENÇÃO DE BIODIESEL

Sousa, D. G. de (1), Longo, E. (2), Vasconcelos, J. S. (1), Rangel, J. H.G. (1),  
Figueredo, G. P. (1), Oliveira, M. M. (1)

(1) IFMA – Campus Monte Castelo, (2) LIEC/IQ-UNESP-Araraquara

(1) Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais / Departamento Acadêmico de Química / Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Maranhão – Campus São Luís Monte Castelo – Av. Getúlio Vargas, n. 4 – Monte Castelo – São Luís – MA – CEP 65030-005

(2) CMDMC, LIEC, Instituto de Química, UNESP, C.P. 355, Araraquara, SP 14801-907

marcelo@ifma.edu.br

### RESUMO

*O presente trabalho teve como objetivo sintetizar o SnO<sub>2</sub> dopado com Ni e avaliar sua atividade catalítica na reação de transesterificação do óleo de babaçu para obtenção do biodiesel. O SnO<sub>2</sub> foi sintetizado pela síntese hidrotermal assistida por micro-ondas variando o agente mineralizante (KOH e HNO<sub>3</sub>) e foi caracterizado por difração de raios x, espectroscopia vibracional na região do infravermelho, espectroscopia Raman, e microscopia eletrônica de varredura. As análises de DRX confirmaram a formação da fase cassiterita somente nas sínteses em que o pH foi mantido ácido. Os dados espectroscópicos indicaram a presença dos picos típicos do SnO<sub>2</sub>, sendo que os picos apresentaram-se com o formato alargado, característicos de materiais nanométricos. As imagens de microscopia eletrônica mostraram a formação de aglomerados e o teste catalítico mostrou que o SnO<sub>2</sub> dopado com 3,5% Ni apresentou atividade catalítica na reação de transesterificação do óleo de babaçu.*

Palavras-chave: SnO<sub>2</sub>, catalisadores, Método Hidrotermal Assistido por Micro-ondas, Biodiesel, Catálise Heterogênea.

### INTRODUÇÃO

Vários estudos têm sido realizados buscando-se catalisadores que sejam ativos para a transesterificação de triglicerídeos, pois sua escolha adequada para qualquer tipo de reação é fundamental, podendo viabilizar economicamente um processo industrial [1].

Dessa forma as propriedades apresentadas pelo catalisador empregado no processo de produção irão influenciar diretamente nos custos relativos ao processo de separação e purificação dos produtos e o tratamento dos efluentes gerados [2].

O aumento da razão entre a área e o volume do nanomaterial, os efeitos de superfície se tornam mais importantes conferindo, a esses materiais, características específicas para determinadas aplicações, isso porque nessa escala de tamanho, os materiais apresentam novas propriedades, antes não observadas quando em tamanho micro ou macroscópico, por exemplo, a tolerância à temperatura, a variedade de cores, as alterações da reatividade química, etc. [3]. Por esse motivo os materiais nanométricos são extremamente mais eficientes quando empregados como catalisadores de reações químicas do que materiais em dimensões de bulk.

Na literatura há vários métodos de síntese de materiais nanométricos entre eles um método eficiente e que tem se destacado na síntese de nanopartículas é o hidrotérmal assistido por micro-ondas. Considerado uma evolução na tecnologia de hidrotérmal convencional, esse método possui vantagens como redução de tempo e temperatura de síntese, economia energética, não liberação de gases tóxicos para o ambiente, entre outras características que o tornam uma boa alternativa entre os métodos de síntese de materiais [4].

Um material que pode ter suas propriedades melhoradas quando em escala nanométrica é o SnO<sub>2</sub>. Nanoestruturas desse óxido apresentam elevada área superficial o que pode leva-lo a ter um bom desempenho como catalisador. Como a catálise ocorre na superfície ativa do sólido, uma grande área superficial é essencial na obtenção de uma velocidade de reação significativa. Alguns compostos a base de estanho (IV) são empregados, como precursores catalíticos industriais em reações de esterificação, transesterificação [5].

No presente trabalho foram obtidos pós nanométricos de SnO<sub>2</sub> puro e dopados com Níquel pelo método hidrotérmal assistido por micro-ondas e testados como catalisadores heterogêneos para a transesterificação do óleo de babaçu para a produção de biodiesel.

## MATERIAIS E MÉTODOS

Foram sintetizadas amostras de SnO<sub>2</sub> puro e dopado com Níquel, nas proporções de 1,0; 1,5; 2,0 e 3,5 em %mol. Inicialmente as amostras foram preparadas em meio aquoso, em que 5 x 10<sup>-3</sup> mol de SnCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O foi adicionado a 40

mL de água destilada, formando assim uma suspensão branca, que ficou sob agitação durante 10 minutos em temperatura ambiente. Logo em seguida, certa quantidade de agente mineralizante, KOH e HNO<sub>3</sub>, foi adicionada a suspensão.

Para a preparação das amostras dopadas foi acrescentada a solução de cloreto de estanho (II) dihidratado, 10 mL de uma solução de nitrato de níquel sob constante agitação para homogeneizá-las.

A solução resultante foi então transferida para um copo reacional de *teflon* e completada com água destilada de modo que 90% do volume do copo fossem preenchidos com o intuito de obter a máxima eficiência de pressão autogerada.

Em todas as sínteses a pressão foi de aproximadamente 3 bar. Os precipitados obtidos nas sínteses foram lavados com água destilada por centrifugação a 3000 rpm até a neutralização do pH, em seguida foi levado a estufa convencional a 50° C por aproximadamente 12 horas até estar completamente seco. Os pós obtidos foram desaglomerados em almofariz de ágata e submetidos a caracterizações estruturais, microestruturais e morfológicas. A Tabela I mostra os códigos das amostras. O tempo de síntese o patamar de temperatura e a razão de aquecimento foram 100 min, 140 °C e 20 °C/min respectivamente.

Tabela I - Código das amostras obtidas.

<b>Código da amostra</b>	<b>Porcentagem de dopante (%Ni)</b>
A-01	SnO <sub>2</sub> puro
A-02	1,0
A-03	1,5
A-04	3,5
A-05	2,0

As análises por difração de raios X foram realizadas por meio de um equipamento RIGAKU, DMAC2500PC, com radiação de cobre K $\alpha$ Cu = 1,5406 Å, passo de varredura de 2°/min com ângulo 2 $\theta$  variando de 5 a 75°, para a identificação de fases cristalinas do material. Os difratogramas obtidos das caracterizações foram comparados com os padrões do banco de dados ICSD ficha padrão nº 9163 para o SnO<sub>2</sub>.

Para a realização das medidas de espectroscopia na região do infravermelho o equipamento utilizado foi um BRUKER modelo EQUINOX/55 operando na faixa de 400 a 4500 cm<sup>-1</sup> com 32 varreduras “scans” e resolução espectral de 4 cm<sup>-1</sup>, usando o acessório para refletância especular em modo “drift”.

Os espectros Raman das amostras analisadas foram obtidos usando um espectrômetro tipo FT- Raman (*Fourier Transform Raman*) Bruker modelo RFS 100S com laser de Nd:YAG de comprimento de onda 1064 nm e potência de 100 mW, 60 scans, com resolução espectral de  $4 \text{ cm}^{-1}$ , para identificar as estruturas moleculares com base nos modos vibracionais.

As amostras de  $\text{SnO}_2$  foram analisadas através de um microscópio eletrônico de varredura com canhão de elétrons por emissão de campo (FEG – MEV, Zeiss modelo Supra 35) equipado com detector “*in lens*” que permite maior resolução.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 1 mostra as medidas de difração de raios X para amostras de  $\text{SnO}_2$  dopadas com diferentes porcentagens de níquel sintetizadas usando o KOH como agente mineralizante.

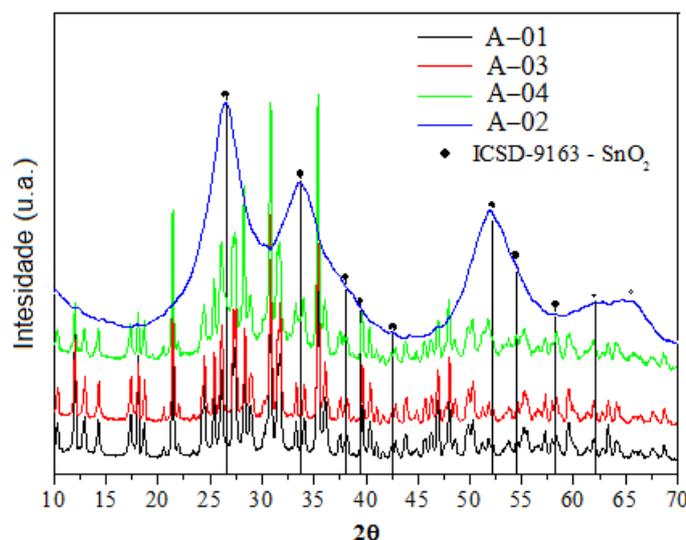


Figura 1: Difratograma das amostras obtidos com agente mineralizante básico e dopadas com diferentes porcentagens de níquel.

Comparando o DRX acima com o padrão da estrutura cassiterita (ICDS-9163) é possível perceber que as amostras 1, 3, 4 não formam fase única. No entanto é notório que a amostra 2 apresenta os picos principais (110), (101), (211) dessa fase, corroboram com dados da cassiterita.

Os difratogramas das amostras obtidas com o ácido nítrico sendo o agente mineralizante são ilustrados na Figura 2.

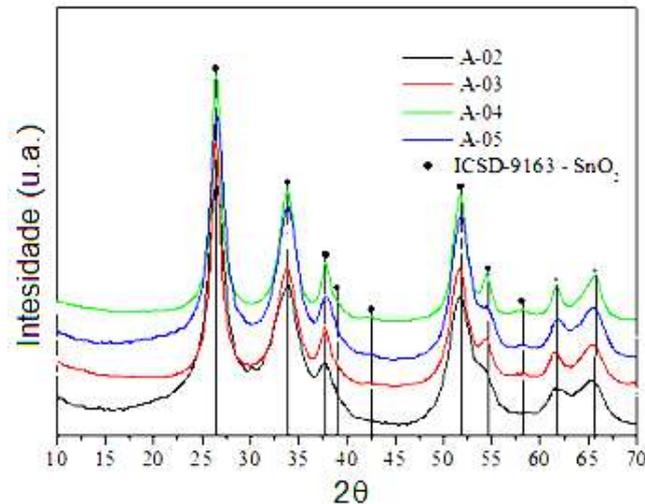
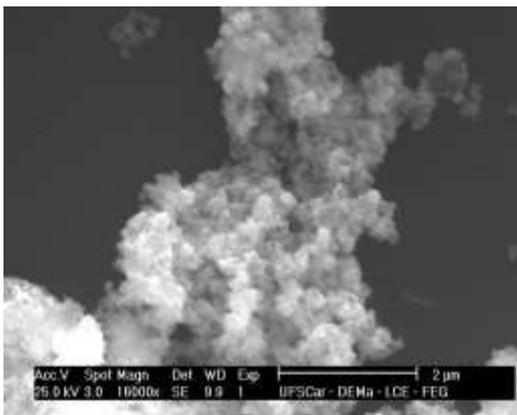


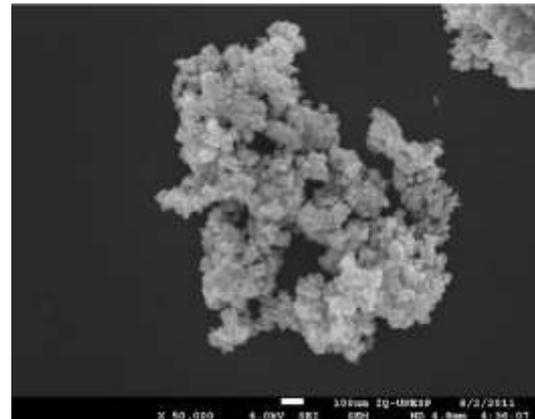
Figura 2: Difratograma das amostras obtidos com agente mineralizante ácido e dopadas com diferentes porcentagens de níquel.

Todas as amostras são compatíveis com a fase cassiterita, a adição de níquel nas diferentes concentrações estudadas não resultou em formação de fases secundárias no material. Em todos os difratogramas a fase tetragonal rútilica foi observada, com os picos em boa concordância com ICSD ficha padrão nº 9163.

As Figuras 3(a) e (b) ilustram a formação de aglomerados. Esses aglomerados são determinados pela minimização da energia superficial mais elevada. Quando as nanopartículas se aproximam, elas são atraídas por forças de Van der Waals e podem se rearranjar e encontrar uma configuração de menor energia.



(a)



(b)

Figura 3: Micrografias obtidas por MEV: (a) a amostra A-05 (SnO<sub>2</sub> dopado com 2% de Ni) e (b) amostra A-04 (SnO<sub>2</sub> dopado com 3,5% de Ni).

Analisando os espectros Raman nas regiões compreendidas entre 400 e 800  $\text{cm}^{-1}$  identificou-se modos vibracionais consistentes com a estrutura cristalina tetragonal de  $\text{SnO}_2$  (Figura 4).

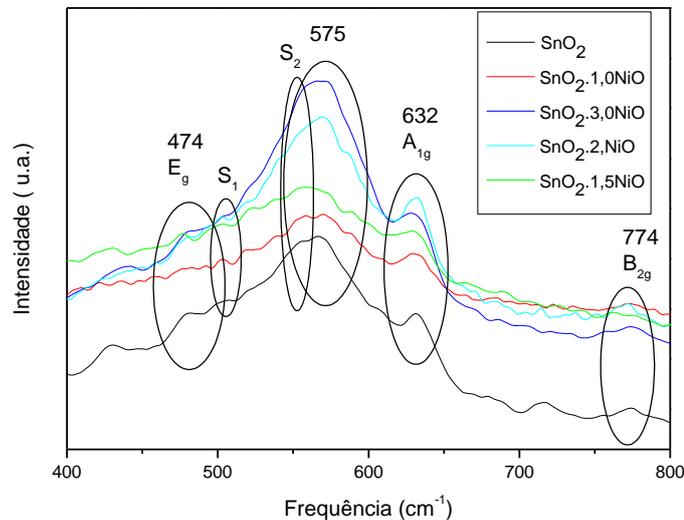


Figura 4: Espectro Raman para nanopartículas de  $\text{SnO}_2$  e dopadas com níquel.

Nas amostras em estudo, o modo localizado em  $632 \text{ cm}^{-1}$  foi identificado com o modo  $A_{1g}$ , o localizado em  $774 \text{ cm}^{-1}$  com o modo  $B_{2g}$ , o localizado em  $474 \text{ cm}^{-1}$  com o modo  $E_g$ , esses modos são característico das contrações e expansões das ligações Sn – O. Também foram identificados duas outras bandas,  $S_1$  e  $S_2$  por volta de  $500$  e  $550 \text{ cm}^{-1}$  respectivamente, as quais foram associadas a modos vibracionais ativados pela desordem introduzido devido a quebra de ligações químicas dos átomos na superfície das nanopartículas, cuja influência é maior quanto menor for a nanopartícula [6]. Essa hipótese é corroborada por Aragón [7] ao submeter uma amostra a um tratamento térmico de  $600^\circ \text{C}$  por 8h, mantendo a fase cristalina e aumentando o tamanho médio das nanopartículas de 13 nm para 56 nm, os espectros raman dessas amostras mostraram que as bandas associadas à desordem  $S_1$  e  $S_2$  praticamente desapareceu, o que confirma a natureza dessas bandas.

Devido as vibrações de grupos -OH, Sn-O e Sn-O-Sn materiais cerâmicos baseados em  $\text{SnO}_2$  apresentam varias bandas na região do infravermelho geralmente na faixa de  $4000$  a  $500 \text{ cm}^{-1}$ . A Figura 5 mostra os espectros de absorção na região do infravermelho das amostras de  $\text{SnO}_2$  puro e dopadas com Ni.

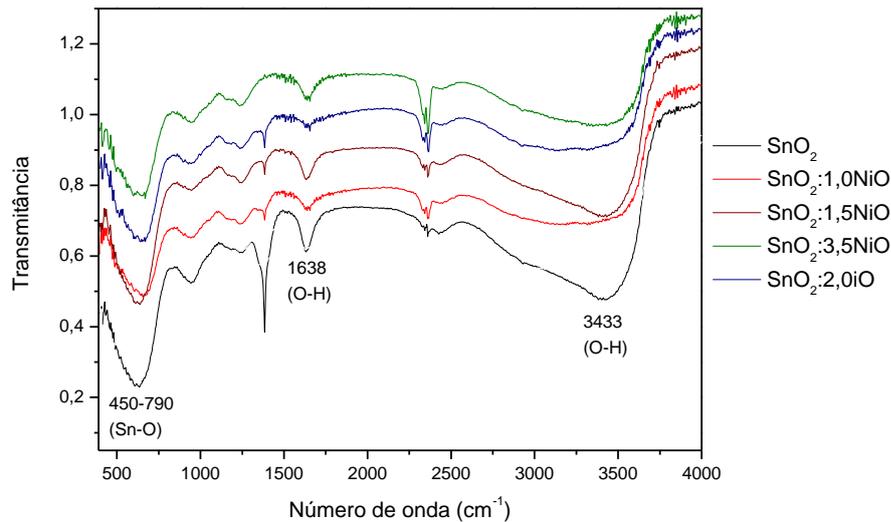


Figura 5: Espectros na região do infravermelho das amostras de SnO<sub>2</sub> pura e dopadas.

A análise dos espectros de infravermelho mostra que o aumento da concentração dos dopantes influenciou provocando um alargamento das bandas. Esse fato pode estar juntamente associado a uma maior dificuldade de organização do sistema quando o Ni<sup>2+</sup> é adicionado na rede do SnO<sub>2</sub>.

Foram realizados dois testes catalíticos com o SnO<sub>2</sub> dopado com 3,5% de Ni. Essa amostra foi escolhido devido o maior teor de Ni. O primeiro teste ocorreu em condições mais extremas com uma temperatura alta (180°C) e um maior tempo de reação (16 horas) para avaliar se o catalisador testado tinha atividade catalítica na transesterificação e o segundo a uma temperatura menor (80°C) e um menor tempo de reação (4 horas). Tal teste foi realizado com amostras diferentes e a proporção foi de 50g de óleo para 1g de catalisador.

A técnica de cromatografia de camada delgada foi usada para verificar se houve a conversão do óleo de babaçu em biodiesel. A Figura 6 mostra a análise cromatográfica do óleo de babaçu e da mistura reacional, em que é possível observar que houve conversão do óleo de babaçu em biodiesel.

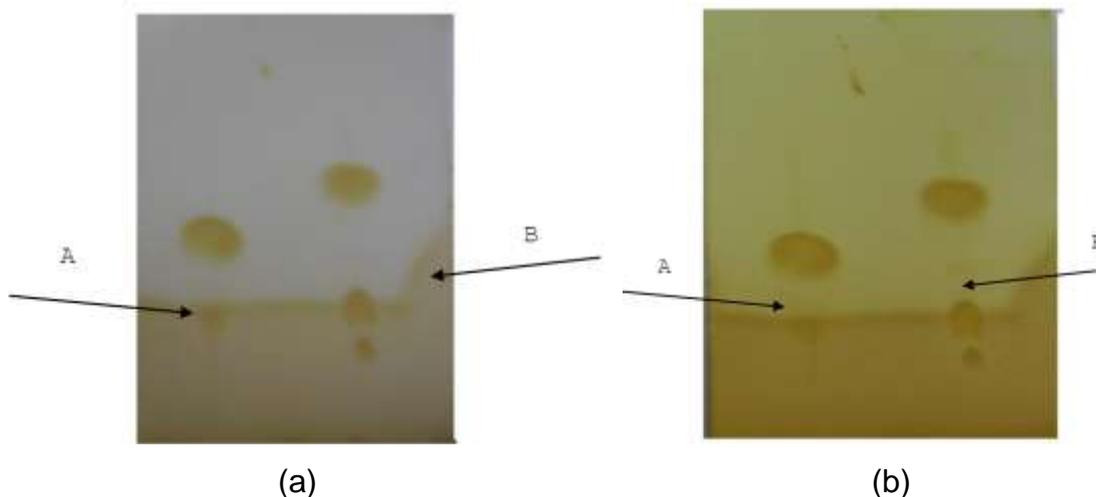


Figura 6: Análise cromatográfica do óleo de babaçu e da mistura reacional. Sendo **A** o óleo de babaçu e **B** o biodiesel: (a) 180 °C e 16 horas e (b) 80 °C e 4 horas.

## CONCLUSÕES

As análises de DRX mostrou a presença da fase cassiterita com estrutura rutilo e um alargamento dos picos indicando o tamanho nanométrico do material. A espectroscopia Raman identificou-se modos vibracionais consistentes com a estrutura cristalina tetragonal de SnO<sub>2</sub>, que devido ao tamanho nanométrico das partículas apresentou as bandas S<sub>1</sub> e S<sub>2</sub>. Por meio da técnica de espectroscopia na região do infravermelho verificou-se um alargamento nas bandas com o aumento na concentração de dopantes. As micrografias MEV mostraram a formação de aglomerados e por meio do teste catalítico foi verificado que o SnO<sub>2</sub> dopado com Ni<sup>2+</sup> em 3,5 mol% apresentou atividade catalítica na reação de transesterificação, em condições amenas de reação e com uma pequena quantidade de catalisador, convertendo o óleo de babaçu em biodiesel

## AGRADECIMENTOS

À FAPEMA pela concessão dos recursos para realização deste projeto (UNIVERSAL APP-00822/09), a CAPES pela bolsa de mestrado, ao CNPq pelo suporte financeiro e ao CMDMC/LIEC pela realização das caracterizações específicas.

## REFERÊNCIAS

[1] GHESTI, G. F. Estudo de catalisadores para obtenção de biodiesel por transesterificação e determinação do rendimento por espectroscopia raman. Brasília, 2006. xi, 119 f., il. Dissertação (Mestrado em Química)-Universidade de Brasília, Brasília, 2006.

[2] CORDEIRO, C. S.; SILVA F. R.; WYPYCH, F.; RAMOS, L. P. Catalisadores heterogêneos para a produção de monoésteres graxos (biodiesel). *Quím. Nova*, v. 34, n. 3, p. 477-486, 2011.

[3] FERREIRA, H. A; RANGEL, M. C; Nanotecnologia: aspectos gerais e potencial de aplicação em catálise. *Quim. Nova*, v. 32, p. 1860-1870, 2009.

[4] ZINATO, J. R.; ZAGHETE, M. A.; TEXEIRA, G. F.; Síntese e caracterização de cerâmica PMN,  $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$  via síntese hidrotérmica assistida por micro-ondas. Instituto de química, Campus de Araraquara. Disponível em: <[http://prope.unesp.br/xxi\\_cic/27\\_31302069810.pdf](http://prope.unesp.br/xxi_cic/27_31302069810.pdf)>. Acesso em: 10 dez. 2012.

[5] SERRA, T. M. Desenvolvimento de catalisadores a base de estanho (IV), para produção de ésteres metílicos de ácidos graxos, via transesterificação e esterificação. 62f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Alagoas. Centro de Tecnologia Maceió, 2010.

[6] DIÉGUEZ, A., ROMANO, A., VILÁ, A., MORANTE, J. The complete Raman spectrum of nanometric  $SnO_2$  particles. *J. Appl. Phys.*, v. 90, n. 3, p. 1550-1557, 2001.

[7] HERRERA ARAGÓN, F. F. Estudo das propriedades estruturais e magnéticas de nanopartículas de  $SnO_2$  dopadas com Ni, Co e Cr. Brasília, DF, 2010. xiii, 109 f., il. Dissertação (Mestrado em Física)-Universidade de Brasília, Brasília, 2010.

## **SYNTHESIS OF Ni-DOPED $SnO_2$ NANOPARTICLES FOR APPLICATION AS A HETEROGENEOUS CATALYST IN BIODIESEL PRODUCTION**

### **ABSTRACT**

The purpose of this study was to synthesize Ni-doped  $SnO_2$  and evaluate its catalytic activity in the transesterification reaction of babassu oil to obtain biodiesel. The  $SnO_2$  was subjected to microwave-assisted hydrothermal synthesis, using two different mineralizing agents (KOH and  $HNO_3$ ), and analyzed by X-ray diffraction (XRD), infrared vibrational spectroscopy, Raman spectroscopy, and scanning electron microscopy (SEM). The XRD patterns confirmed that cassiterite phase was formed only in the experiments in which the pH was kept acid. The spectroscopic data revealed the presence of peaks typical of  $SnO_2$ , whose width is characteristic of nanomaterials. The SEM images showed the formation of agglomerates, and the catalytic test indicated that  $SnO_2$  doped with 3.5% of Ni presented catalytic activity in the transesterification reaction of babassu oil.

**Keywords:**  $SnO_2$ , microwave-assisted hydrothermal method, biodiesel, heterogeneous catalyst.