

**SÍNTESE DE ÓXIDOS METÁLICOS A BASE DE Zn PELO
MÉTODO SOL-GEL PARA APLICAÇÃO CATALÍTICA EM
REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO DE ÓLEOS VEGETAIS
(SYNTHESIS OF METAL OXIDES BASED ON Zn BY THE SOL-
GEL METHOD FOR CATALYTIC APPLICATION IN A
TRANSESTERIFICATION OF VEGETABLE OILS)**

PEREIRA, N. S¹.; RANGEL, J. H. G².

¹Instituto Federal de Educação Ciência e Tecnologia do Maranhão
Av. Getúlio Vargas - Monte Castelo, São Luís - MA, 65030-005

²Instituto Federal de Educação Ciência e Tecnologia do Maranhão
Av. Getúlio Vargas - Monte Castelo, São Luís - MA, 65030-005
nathalia.sousa@acad.ifma.edu.br

Resumo

No presente trabalho teve como objetivo analisar as propriedades estruturais e ópticas do pó óxido de zinco dopado com CaCO₃, obtidos pelo método sol-gel em solução alcoólica, a síntese do pó foi em forno tratado termicamente nas temperaturas de 500°C, 600°C, 800°C, 900°C e 1000°C. Caracterizados por difração de raio X, microscopia eletrônica de varredura e termogravimetria. Sua aplicação como catalisador heterogêneo na reação de transesterificação do óleo de soja, sendo caracterizados os ésteres formados mediante a reação de transesterificação evidenciados na cromatografia gasosa (CG). Os resultados mostram que o pó ZnO dopado a 2% com CaCO₃, calcinados a 900°C e 1000°C durante 3 horas obtiveram formação de fases cristalina hexagonal do ZnO a partir da dopagem utilizada de 2% do CaCO₃.

Palavras chave: ZnO, Biodiesel, Catálise

Abstract

The objective of the present work was to analyze the structural and optical properties of CaCO₃ doped zinc oxide powder obtained by the sol-gel method in alcoholic solution, the synthesis of the powder was in a heat treated oven at temperatures of 500°C, 600°C, 800°C, 900°C and 1000°C. Characterized by X-ray diffraction, scanning electron microscopy and thermogravimetry. Its application as a heterogeneous catalyst in the reaction of transesterification of soybean, and characterized the esters formed by the transesterification reaction evidenced by gas chromatography (GC). The results that 2% doped ZnO powder with CaCO₃, calcined at 900 ° C and 1000° C for 3 hours gave ZnO hexagonal crystalline phase formation from the doping used of 2% of CaCO₃.

Keywords: ZnO, Biodiesel, Catalysis.

INTRODUÇÃO

Durante as últimas décadas, existe uma forte tendência em tornar diversos processos industriais homogêneos em heterogêneos em função de facilidade operacionais tais como: maior intervalo de temperatura, menor esforço na separação de produtos dos catalisadores sólidos; além de maior seletividade. Os ácidos sólidos apresentam ainda grande vantagem ambiental, devido à maior possibilidade de reutilização, reciclagem ou eliminação dos catalisadores, enquanto para as reações catalisadas em meio líquido os ácidos se tornam um passivo ambiental de maior custo de tratamento [1].

A catálise heterogênea apresenta vantagens econômicas sobre a homogênea por não apresentar limitação de acessibilidade ao catalisador por moléculas grandes no meio líquido, como é usual na produção de fármacos ou no tratamento de hidrocarbonetos pesados. Além disso, uma vez que a tecnologia está comparativamente bem desenvolvida e o valor dos ácidos é geralmente baixo, o custo de implementação de um processo em fase líquida é substancialmente inferior [1].

Embora se observe um crescimento considerável nas pesquisas relacionadas à aplicação de sólidos ácidos com características catalíticas, as limitações de alternativas tecnológicas, economicamente viável, na aplicação da catálise heterogênea ainda é um fator determinante na escolha de processos catalíticos.

A acidez de Lewis em sólidos comumente está associada interação com metais, principalmente os metais de transição através de seus orbitais *d* incompletos, capazes de receber elétrons. Frequentemente estes metais formam catalisadores, homogêneos ou heterogêneos, com a habilidade de processar com eficiência diversas reações químicas[1].

Uma das principais dificuldades da utilização de sistemas ácidos heterogêneos é que no meio sólido, usualmente, é necessário um esforço adicional para incrementar e estabilizar a acidez superficial. A superfície da sílica (SiO_2), por exemplo, praticamente não produz sítios ácidos de Lewis, pois forma com facilidade silanóis (Si-OH) que são considerados sítios ácidos de Brønsted, e estes cobrem a superfície interna e externa do sólido. No entanto, em termos de força, a acidez dos silanóis é normalmente fraca ou no máximo moderada [2].

No entanto na preparação de um catalisador, é necessário utilizar alguns métodos e dentre eles o método Sol-Gel é utilizado, onde as moléculas ou partículas coloidais em suspensão, sol, são misturadas com um líquido em suspensão que provoca

a união destes em uma rede tridimensional contínua, chamada gel, com esta polimerização restringindo espetacularmente a difusão e a segregação química [3], onde se apresenta como uma alternativa para aumentar a extensão e ao mesmo tempo modificar as propriedades do conjunto fase ativa/matriz [4], onde tem-se por inicial a fase hidróxido que quando submetido ao processo de calcinação, obtém-se na desidroxilação do material, originando a fase óxido.

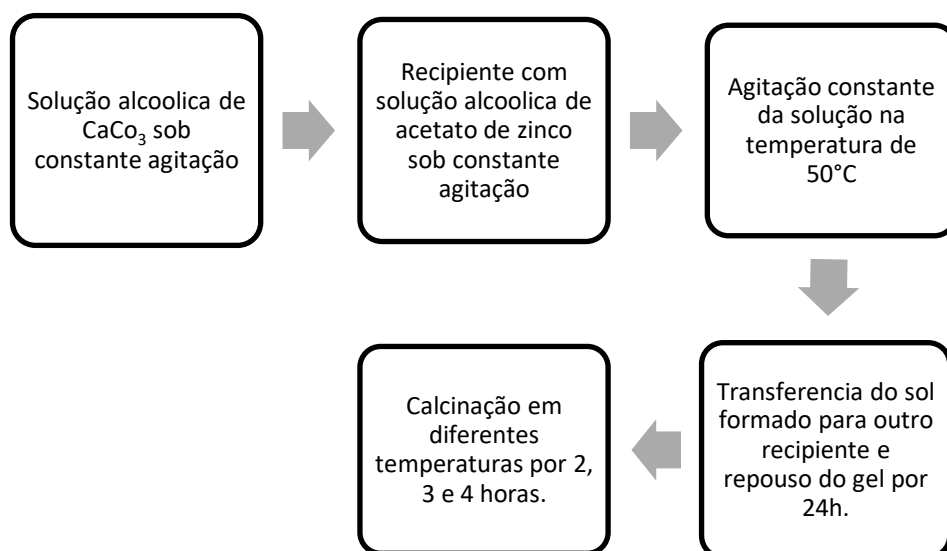
Existe um grande número de reações com hidrocarbonetos catalisados por sólidos ácidos. A determinação da força dos sítios ácidos, bem como a sua distribuição, são condições fundamentais para interpretar a sua atividade e seletividade. Os sítios ácidos de um catalisador são classificados por sua natureza (de Bronsted ou de Lewis), força e densidade. Vários métodos podem ser empregados para determinar a acidez de um sólido, diferindo apenas nos princípios físicos e químicos [5]. A acidez de sólidos mesoporosos é resultante da presença de grupos hidroxila nos canais associados com um metal tetracoordenado ou a presença de um metal octaédrico [6]. Catalisador esse empregado para a formulação do biodiesel um biocombustível obtido de fontes naturais mediante a utilização de óleos vegetais e gorduras animais [7].

MATERIAIS E MÉTODOS

Obtenção do Óxido de Zinco

O ZnO puro e dopado com 2% de CaCO₃ foram preparados pelo método sol-gel usando acetato de zinco (ALDRICH) e carbonato de cálcio (MERCK) utilizando álcool etílico como solvente. Após obtenção do gel, a etapa de calcinação foi conduzida em diferentes condições de temperaturas (500°C, 600°C, 900°C e 1000°C) com tempo entre 2 e 3 horas. O fluxograma abaixo mostra a etapa de preparação do óxido de zinco

Figura 1: Fluxograma da obtenção do pó óxido de zinco.



TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

Difração de Raio X – DRX

Após a calcinação os óxidos foram submetidos a uma análise do DRX, para verificação de fases cristalinas. Foi utilizado um equipamento marca SHIMADZU, modelo XRD 6000, com tubo de cobre ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$), voltagem de 40kV, fenda de 0,3mm, varredura de 10 a 80° e velocidade de varredura de 2 graus/minuto

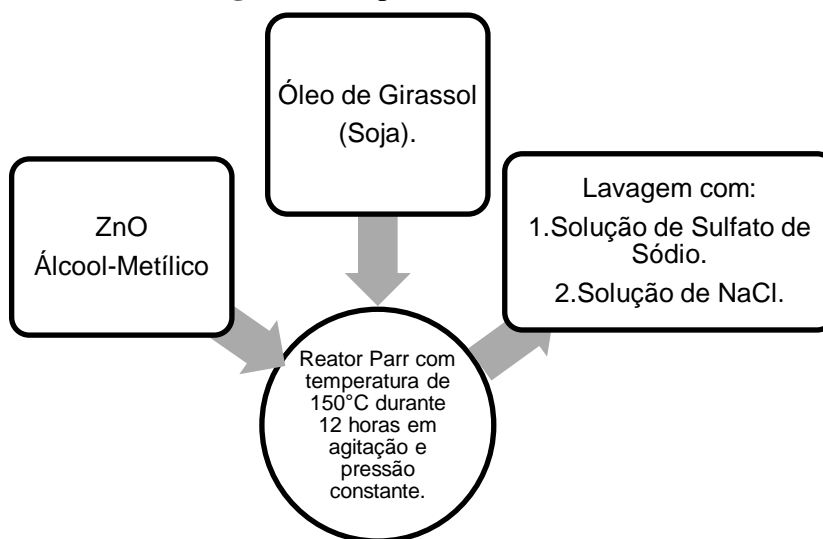
Microscopia eletrônica de varredura – MEV

Os pós obtidos foram analisados, quanto a morfologia, por microscopia eletrônica de varredura (MEV), para verificação dos aspectos superficiais.

Teste catalítico – Reação de Transesterificação

Após caracterização dos óxidos, foi realizado teste de constatação no processo de formulação de biodiesel, utilizando o óleo de girassol, onde foi adicionado no meio o álcool metílico e o óxido de zinco no reator de Parr modelo 4848, conforme descrito na Figura 2.

Figura 2: Preparo do Biodiesel.



Fonte: Próprio autor

Cromatografia Gasosa – CG

Os teores de conversão das reações de transesterificação dos óleos vegetais foram analisados por cromatografia gasosa utilizando um equipamento VARIAN, modelo 450-GC, acoplado com um detector de ionização de chama FID. As dimensões da coluna capilar DB-5 (Agilent J&W) foram: 20 m de comprimento, diâmetro interno de 0,180 mm e 0,40 μm de espessura do filme líquido. Utilizou-se como referencia uma

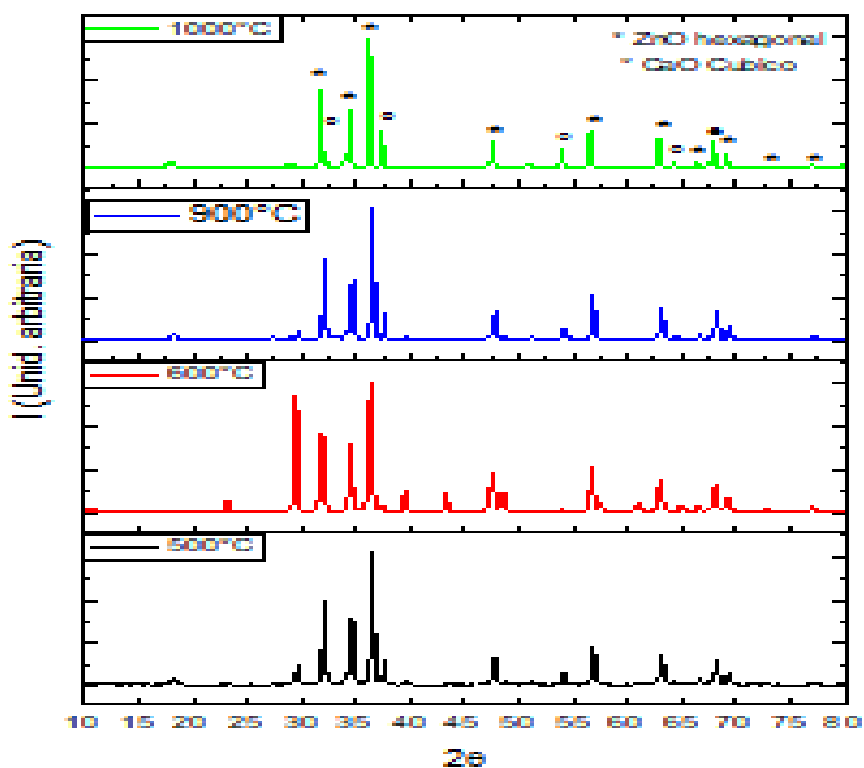
solução padrão de n-heptadecanoato de metila (Aldrich). As análises foram realizadas segundo norma EN14103, para determinação do teor de éster nas amostras.

RESULTADO E DISCUSSÃO

Difração de Raio-X

O resultado da análise por DRX, como mostra a Figura 3, revela a presença da fase cristalina hexagonal do ZnO, ficha ICSD 01-075-0576, com pequeno deslocamento dos picos para maiores ângulos, o que pode ser atribuído às distorções provocadas pela presença do dopante na rede e a presença da fase cúbica do CaO, ficha ICSD 00-037-1497.

Figura 3: DRX do ZnO-2%Ca em distintas temperaturas de calcinação.



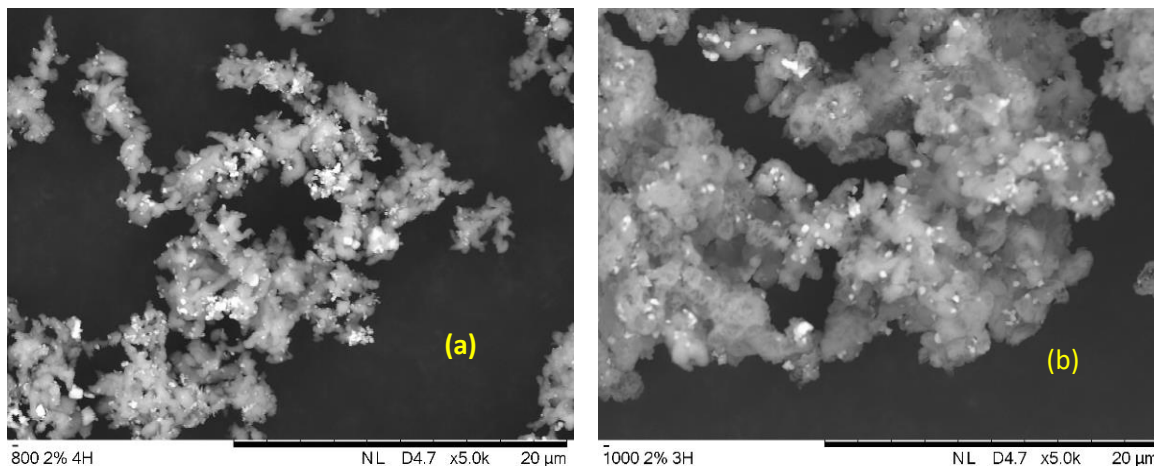
Fonte: Próprio autor

Microscopia Eletrônica de Varredura-MEV

Os resultados da microscopia eletrônica de varredura revelam a formação de estruturas manométricas do ZnO e o crescimento no tamanho das partículas e na

formação de aglomerados com a elevação da temperatura de calcinação e do percentual de dopagem com Ca.

Figura 4: ZnO dopado com 2% de Ca e calcinado nas temperaturas de (a) 900 e (b) 1000°C durante 3 e 4 horas.

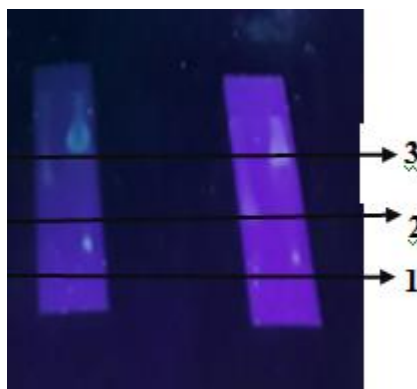


Fonte: Próprio autor

Cromatografia em camada delgada - CCD

Foi realizada análise na amostra que obteve melhor eficiência na formulação do biodiesel. A amostra é referente ao óleo de soja bruto utilizado como referencial padrão, após o processo de transesterificação onde adicionou no sistema metanol e o catalisador ZnO dopado com 2% de Ca e calcinado a temperatura de 900°C. Na amostra 1 óleo de soja e metanol (1:27) adicionando 1,5% do catalisador ZnO calcinado a temperatura de 900°C e 1000°C. Na amostra 2 utilizou o óleo de soja da amostra 2, onde adicionou 1,5% do catalisador ZnO calcinado a temperatura de 1000°C.

Figura5:Revelação das placas CCD em câmera escura com radiação UV.



Fonte: Próprio autor

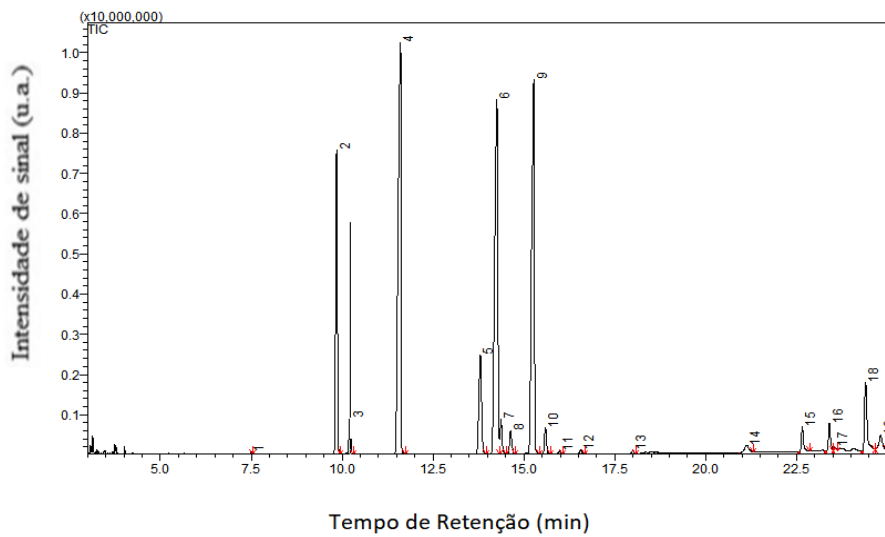
Figura 6: Identificação da figura 5.

3	Ésteres Metílicos
2	Triglicerídeos do óleo
1	Aplicação da amostra

Fonte: Próprio autor

Cromatografia Gasosa-CG

Figura 7: Cromatograma perfil cromatográfico do biodiesel metílico do óleo de soja-girassol - purificado.



Fonte: Próprio autor

Tabela8: Identificação dos ésteres.

PICO	TR(min)	ÁREA	%ÁREA	ALTURA	%ALTURA	COMPOSTO DE ACORDO COM A NIST08
1	7.493	117406	0.05	67036	0.15	Myristic acid, methyl ester
2	9.855	24542738	10.99	7559274	16.74	Palmitic acid, methyl ester
3	10.214	2916335	1.31	879569	1.95	Palmitoleic acid, methyl ester
4	11.608	55668780	24.94	10230002	22.67	Margaric acid methyl ester
5	13.806	12806397	5.73	2465100	5.46	Stearic acid, methyl ester
6	14.261	51676821	23.13	8776873	19.44	Oleic acid, methyl ester (Z)
7	14.377	3055898	1.37	850390	1.88	Oleic acid, methyl ester (E)
8	14.638	2348733	1.05	551180	1.22	9-Octadecenoic acid, (E)
9	15.273	49304366	22.07	9295369	20.59	Linoleic acid, methyl ester
10	15.597	2394273	1.07	637066	1.41	9,12-Octadecadienoic acid (Z,Z)
11	15.981	247467	0.11	65324	0.14	Nonadecanoic acid, methyl ester
12	16.566	341563	0.15	100201	0.22	Linolenic acid, methyl ester
13	18.000	313429	0.14	85169	0.19	Arachidic acid methyl ester
14	21.130	1459771	0.65	171994	0.38	Linoleic acid
15	22.660	2309521	1.03	593565	1.31	Palmitic acid
16	23.407	2757998	1.23	679176	1.50	8-Octadecenoic acid, methyl ester
17	23.555	480062	0.21	94368	0.21	7-Octadecenoic acid, methyl este
18	24.403	8210964	3.68	1693527	3.75	Stearic acid
19	24.819	2432414	1.09	354770	0.79	Octadecanoic acid, 9,10-dihydroxy-, methyl ester

Fonte: Próprio autor

CONCLUSÃO

A síntese do óxido de zinco com cálcio pelo método sol-gel mostrou-se eficiente para os percentuais de dopagem empregados com formação de fase cristalina hexagonal do ZnO, embora haja presença de fase secundária do CaO.

O ZnO dopado com Ca mostrou-se eficiente como catalisador na reação de transesterificação dos óleos de soja e girassol, com versão na ordem de 1:27 quando utilizando o ZnO a 1,5% dopado a 2% com CaCO₃ calcinado na temperatura de 900°C e 1000°C com tempo de sintetização entre 3 e 4 horas.

REFERÊNCIAS

- [6] CASTRO, K.K.V. **Síntese, caracterização e Aplicação do MCM-41 e Al-MCM-41 na pirolise do resíduo atmosférico do petróleo**, 2009, 142p. Dissertação de Mestrado (Programa de Pós-Graduação em Química), Universidade Federal do Rio Grande do Norte, UFRN, Natal, 2009.
- [2] CRÉPEAU, G.; MONTOUILLOUT, V.; VIMONT, A.; MARIEY, L.; CSERI, T.; MAUGÉ, F.; **J. Phys. Chem. B**, v. 110, p. 15172, 2006.
- [5] FIGUEIREDO, J.L.; RIBEIRO, F.R. **Catálise Heterogênea**, Fundação Calouste Gulbenkian, p. 548, 2007.
- [1] MORENO, E.L. E RAJAGOPAL, K. Desafios da acidez na catálise em estado sólido, **Quim. Nova**, Vol. 32, No. 2, 538-542, 2009.
- [7] YUSUP, S., KHAN, M.A. Base catalyzed transesterification of acid treated vegetable oil blend for biodiesel production. **Biomass and Bioenergy**, v. 34, n. 10, p. 1500-1504, 2010.
- [3] REED, J.S., **Principles of ceramics processing**, 2ª edição, Jonh Wiley & Sons, INC., New York, 1995.
- [4] SCHNEIDER, M.; DUFF, D.G.; WILDBERGER, M.; BAIKER, A. High surface area platinum-titania aerogels: preparation, structural properties, and hydrogenation activity, *Journal of Catalysis*, Zwitterland, v. 147, 500-514, 1994.