

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

**Rede de Nanotecnologia Aplicada ao Agronegócio
Anais do V Workshop 2009**

Odílio Benedito Garrido de Assis
Wilson Tadeu Lopes da Silva
Luiz Henrique Capparelli Mattoso
Editores

Embrapa Instrumentação Agropecuária
São Carlos, SP
2009

Exemplares desta publicação podem ser adquiridos na:

Embrapa Instrumentação Agropecuária

Rua XV de Novembro, 1452
Caixa Postal 741
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

Comitê de Publicações da Unidade

Presidente: Dr. Luiz Henrique Capparelli Mattoso
Membros: Dra. Débora Marcondes Bastos Pereira Milori,
Dr. João de Mendonça Naime,
Dr. Washington Luiz de Barros Melo
Valéria de Fátima Cardoso
Membro Suplente: Dr. Paulo Sérgio de Paula Herrmann Junior

Supervisor editorial: Dr. Victor Bertucci Neto
Normalização bibliográfica: Valéria de Fátima Cardoso
Capa: Manoela Campos e Valentim Monzane
Imagem da Capa: Imagem de AFM de nanofibra de celulose - Rubens Bernardes Filho
Editoração eletrônica: Manoela Campos e Valentim Monzane

1ª edição

1ª impressão (2009): tiragem 200

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 Agropecuária**

Anais do V Workshop da rede de nanotecnologia aplicada ao
agronegócio 2009 - São Carlos: Embrapa Instrumentação
Agropecuária, 2009.

Irregular
ISSN: 2175-8395

1. Nanotecnologia - Evento. I. Assis, Odílio Benedito Garrido de.
II. Silva, Wilson Tadeu Lopes da. III. Mattoso, Luiz Henrique
Capparelli. IV. Embrapa Instrumentação Agropecuária



SÍNTESE DE NANOPARTÍCULAS DE ZNO VIA MÉTODO SOLVOTERMAL E SUA APLICAÇÃO COMO CATALISADOR NA FORMAÇÃO DE BIODIESEL

Giovanni P. Mambrini^{1*}, Gabriela S. do Nascimento², Caue Ribeiro¹ e Luiz A. Colnago¹

¹Embrapa Instrumentação Agropecuária, 13560-970, São Carlos/SP

²Depto. de Química - UFSCar, 13560-905, São Carlos/SP

*gpmambrini@hotmail.com

Projeto Componente: PC 4

Plano de Ação: 01.05.1.01.04.02

Resumo

A busca por combustíveis derivados de produtos agrícolas cresce atualmente devido à necessidade de diminuir a emissão de gases causadores do efeito estufa, provenientes principalmente da queima de combustíveis fósseis. Ésteres provenientes da reação de transesterificação de óleos vegetais são tidos como potenciais substitutos para o óleo diesel, combustível mais utilizado no Brasil. Desta forma, o objetivo deste trabalho é sintetizar e caracterizar nanopartículas de óxido de zinco e testar sua atividade catalítica frente a reação de transesterificação de óleos vegetais, utilizando técnicas de ressonância magnética nuclear na análise dos produtos obtidos.

Palavras-chave: Biodiesel, catálise, nanopartículas, ZnO, RMN.

Introdução

Atualmente, a demanda mundial de energia cresce em torno de 1,7% ao ano, devendo alcançar em 2030 o volume de 15,3 bilhões tep (toneladas equivalentes de petróleo). A maior parte dessa energia é proveniente de combustíveis fósseis como o carvão mineral e o petróleo. As reservas confirmadas destes combustíveis são suficientes para suprir a demanda mundial apenas pelos próximos quarenta anos, sendo que 78% destas reservas estão no sub-solo de países pertencentes à OPEP (Organização dos Países Exportadores de Petróleo).

Com esse cenário, torna-se necessária a busca por fontes alternativas de energia que sejam renováveis e menos poluentes, como por exemplo, a energia solar, eólica, biomassa e também outros derivados agrícolas.

O uso de biomassa e derivados agrícolas para geração de energia é particularmente interessante por serem fontes renováveis e menos poluentes, pois

não aumentam a concentração global de CO₂ atmosférico. Além disso, os combustíveis obtidos emitem menos monóxido de carbono e gases derivados de enxofre (SO_x).

A reação de transesterificação de óleos vegetais com álcoois leva à formação de ésteres e glicerina. Estes ésteres possuem características adequadas para substituir o óleo diesel proveniente de petróleo. O grande obstáculo para o uso em larga escala deste biocombustível ainda é a ausência de metodologias sintéticas que permitam a fabricação de grandes quantidades a preços compensadores.

Faz-se então necessária a busca por novos catalisadores para a produção do biodiesel. Cabe aqui ressaltar que este é um dos tópicos previstos no Plano Nacional de Agroenergia 2006-2011, publicado pelo Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento.

O óxido de zinco vem sendo apontado como um potencial catalisador para o preparo de biodiesel a partir da reação de transesterificação de óleos vegetais. Porém, nestes trabalhos são utilizadas

amostras de ZnO comerciais, sem qualquer especificação quanto a tamanho de partícula. Sabe-se que nanopartículas têm uma maior atividade catalítica devido à sua elevada área superficial específica. Desta forma, a utilização de nanopartículas de ZnO parece ser uma boa opção para a síntese de biodiesel a partir de óleos vegetais. Desta forma, o objetivo principal deste trabalho foi sintetizar nanopartículas de ZnO via método solvotermal e testar sua atividade catalítica frente à reação de transesterificação de óleo de milho.

Materiais e métodos

Nanopartículas de ZnO foram preparadas a partir de um método semelhante àquele apresentado por Niederberger et al. para o preparo de nanopartículas de TiO₂ (5). Em resumo, dissolveu-se acetato de zinco em benzil álcool, cuja concentração foi de 30mmol L⁻¹. Após a completa dissolução, transferiu-se a solução para um frasco fechado que foi colocado em estufa à 120°C por 48h. Após este intervalo de tempo, a suspensão coloidal obtida foi separada por centrifugação. Lavou-se então o pó obtido com tetra-hidro-furano e por, secou-se em placa aquecida à 50°C por 10min. Este pó foi então caracterizado por difratometria de raios X, utilizando-se um difratômetro Rigaku modelo D/Max 2500PC.

Após a caracterização do óxido, o mesmo foi utilizado como catalisador para a reação de transesterificação de óleo de milho. Neste ensaio, aqueceu-se uma alíquota de óleo a 70°C, adicionou-se então o equivalente a 5 % em massa de óleo de catalisador. Seguiu-se então a adição de metanol, cuja massa foi igual à massa de óleo. O sistema foi mantido sob agitação na mesma temperatura por duas horas.

Após este intervalo de tempo, uma alíquota de 20µL da solução foi dissolvida em 0,5 mL de clorofórmio deuterado e resfriado, a fim de conter a reação. Analisou-se então o resultado da reação pela técnica de ressonância magnética nuclear. Utilizou-se nestes ensaios um espectrômetro Varian modelo Inova 400, com campo magnético de 9,4T, equivalente a 400MHz para o ¹H.

Resultados e discussão

A Figura 1 mostra os resultados de difratometria de raios X da amostra de óxido de zinco sintetizada a partir do método descrito anteriormente.

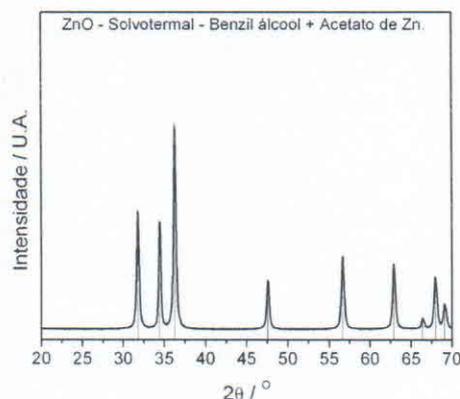


Fig. 1. Difratograma da amostra de ZnO.

Como pode ser visto na Figura 1, o material formado é cristalino. As linhas verticais mostram as posições esperadas para os picos de difração referentes ao óxido de zinco, de acordo com a ficha cristalográfica JCPDS de número 36-1451. Desta forma, verificou-se que a amostra é constituída de ZnO puro. A partir da equação de Scherrer, calculou-se o tamanho médio de cristalito, cujo valor obtido foi de 50nm. Os resultados de DRX nos mostram então a formação de óxido de zinco monofásico e nanoestruturado.

Na Figura 2 são mostrados espectros de ressonância magnética nuclear de hidrogênio (¹H-RMN) do óleo de milho utilizado na reação de transesterificação e de uma amostra de biodiesel padrão.

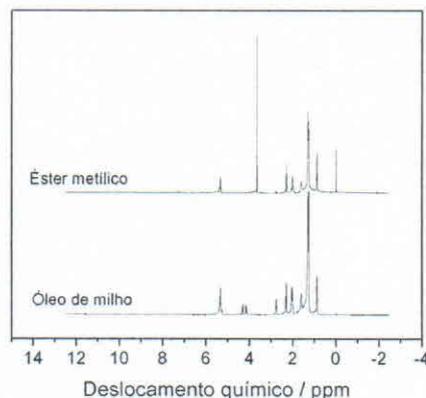


Fig. 2. ¹H-RMN do óleo e dos respectivos ésteres metílicos.

Observou-se que os espectros de ¹H-RMN do óleo de milho e de seus respectivos ésteres metílicos são bastante parecidos. Porém, notou-se uma clara diferença na região entre 3,5 e 4,5 ppm. No espectro do óleo, aparecem nesta região sinais devido aos átomos de hidrogênio ligados ao grupo glicerol, enquanto no espectro do produto da transesterificação aparece um singleto em 3,6 ppm, relacionado com o grupo metoxila do éster metílico

do biodiesel. Ester dois sinais foram utilizados na quantificação de biodiesel após a reação utilizando nanopartículas de ZnO como catalisador. Estes resultados são mostrados na Figura 3.

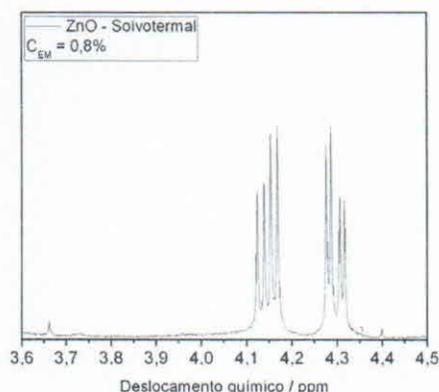


Fig. 3. ¹H-RMN da mistura reacional após 2h a 70°C.

A partir da integração dos dois sinais mostrados na Figura 3, verificou-se que a conversão de óleo em biodiesel foi de apenas 0,8%.

Este resultado está muito aquém do esperado e também do observado na literatura. Por outro lado, observou-se nos trabalhos de referência que tempos mais longos de reação e também temperaturas mais altas foram utilizadas.

Desta forma, verificou-se que a espectroscopia de ¹H-RMN é uma boa ferramenta para a análise da reação de transesterificação, permitindo uma análise rápida e acurada do produto da reação. Novos teste devem ainda ser realizados a fim de obter maiores rendimentos na reação de transesterificação de óleos vegetais.

Conclusões

O método solvotermal resultou em amostras de óxido de zinco nanoparticulados e com pureza de fase, como mostrados pelos resultados de difratometria de raios X. A espectroscopia ¹H-RMN é adequada para a análise tanto qualitativa quanto quantitativa da mistura entre óleo vegetal e seus respectivos ésteres metílicos. O ZnO não mostrou uma atividade catalítica satisfatória nas condições experimentais utilizadas neste trabalho. Desta forma, novos testes serão realizados a fim de buscar as condições ótimas de síntese de biodiesel a partir de óleos vegetais.

Agradecimentos

CNPq, CAPES, FAPESP, FINEP/MCT, EMBRAPA

Referências

- OLIVEIRA, A. J.; RAMALHO, J. (Coord.). **Plano nacional de agroenergia 2006-2011**. 2nd ed. Brasília, DF: MAPA, 2006.
- FUKUDA, H.; KONDO, A.; NODA, H. **Journal of Bioscience and Bioengineering**, Osaka, v. 92, p. 405, 2001.
- JITPUTTI, J.; KITTYANAN, B.; RANGSUNVIGIT, P.; BUNYAKIAT, K.; ATTANATHO, L.; JENVANITPANJAKUL, P. **Chemical Engineering Journal**, Lausanne, v. 116, p. 61, 2006.
- GRYGLEWICZ, S. **Bioresource Technology**, Essex, v. 70, p. 249, 1999.
- NIEDERBERGER, M.; BARTL, M. H.; STUCKY, G. D. **Chem. Mater.**, Washington, v. 14, p. 4364, 2002.