



HOLOS

ISSN: 1518-1634

holos@ifrn.edu.br

Instituto Federal de Educação, Ciência e

Tecnologia do Rio Grande do Norte

Brasil

DE SOUSA, D. G.; OLIVEIRA, M. M.; RANGEL, J. H. G.; VASCONCELO, J. S.; LONGO, E.

SÍNTSESE DE NANOPARTÍCULAS DE SnO DOPADAS COM NÍQUEL PELO MÉTODO  
HIDROTERMAL ASSISTIDO POR MICROONDAS E SUA UTILIZAÇÃO COMO  
CATALIZADORES NA OBTENÇÃO DE BIODIESEL

HOLOS, vol. 5, 2017, pp. 55-66

Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Rio Grande do Norte  
Natal, Brasil

Disponível em: <http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=481554850006>

- ▶ Como citar este artigo
- ▶ Número completo
- ▶ Mais artigos
- ▶ Home da revista no Redalyc

# SÍNTSE DE NANOPARTÍCULAS DE SnO<sub>2</sub> DOPADAS COM NÍQUEL PELO MÉTODO HIDROTERMAL ASSISTIDO POR MICRO-ONDAS E SUA UTILIZAÇÃO COMO CATALIZADORES NA OBTENÇÃO DE BIODIESEL

D. G. DE SOUSA<sup>1</sup>, M. M. OLIVEIRA<sup>1,2,3\*</sup>, J. H. G. RANGEL<sup>2,3</sup>, J. S. VASCONCELOS<sup>2,3</sup> e E. LONGO<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Programa de Pós-Graduação de Engenharia de Materiais, <sup>2</sup>Programa de Pós-Graduação em Química, <sup>3</sup>Instituto Federal do Maranhão, <sup>4</sup>Universidade Estadual de São Paulo – IQ UNESP Araraquara  
marcelo@ifrma.edu.br\*

Submetido 09/09/2016 - Aceito 26/07/2017

DOI: 10.15628/holos.2017.5072

## RESUMO

O dióxido de estanho apresenta alta estabilidade química e baixo custo, sendo bastante citado na literatura para a síntese hidrotérmica associada a micro-ondas. A utilização de catalizadores heterogêneos, na síntese de biodiesel, vem se mostrando bastante promissor, com taxas de conversão acima de 80 %. Este trabalho teve o objetivo de sintetizar o SnO<sub>2</sub> dopado com níquel visando sua aplicação como catalisador heterogêneo na transesterificação de óleos vegetais. Os pós obtidos foram caracterizados por difração de raios

X, espectroscopia Raman, microscopia eletrônica de varredura e adsorção/dissorção de N<sub>2</sub>(g) utilizando o método de Brunauer-Emmet-Teller (BET). Os resultados mostraram pós com aglomerados nanométricos e alta área superficial. Os testes catalíticos mostraram um fator de retenção de 80 % e redução da viscosidade do óleo babaçu de 30,27 mm<sup>2</sup>s<sup>-1</sup> para 6,91 mm<sup>2</sup>s<sup>-1</sup>, indicando que o catalizador sintetizado pode ser utilizador na transesterificação de óleos vegetais.

**PALAVRAS-CHAVE:** SnO<sub>2</sub>, método hidrotermal assistido por micro-ondas, catalisadores, biodiesel.

## MICROWAVE-ASSISTED HYDROTHERMAL SYNTHESIS OF Ni-DOPED SnO<sub>2</sub> NANOPARTICLES AND THEIR USE AS CATALYSTS IN BIODIESEL PRODUCTION

## ABSTRACT

The high chemical stability and low cost of tin dioxide has been widely reported in the literature, as has its microwave-assisted hydrothermal synthesis. The use of heterogeneous catalysts in biodiesel synthesis has proved very promising, with conversion rates exceeding 80%. The purpose of this study was to synthesize Ni-doped SnO<sub>2</sub> for application as a heterogeneous catalyst in the transesterification of vegetable oils. The powders were characterized by X-ray diffraction, Raman

spectroscopy, scanning electron microscopy and N<sub>2</sub>(g) adsorption/desorption using the Brunauer-Emmet-Teller (BET) method. The results revealed powders with nanometric agglomerates and high surface areas. Catalytic tests revealed an 80% retention factor and a decrease in the viscosity of babassu oil from 30.27 mm<sup>2</sup>s<sup>-1</sup> to 6.91 mm<sup>2</sup>s<sup>-1</sup>, indicating that the synthesized catalyst can be used in the transesterification of vegetable oils.

**KEYWORDS:** SnO<sub>2</sub>, microwave-assisted hydrothermal method, catalysts, biodiesel.

## 1 INTRODUÇÃO

Os processos que envolvem alguma transformação química são catalíticos e representam cerca de 85% daqueles em uso. O catalisador é um material que, sem ser consumido durante uma reação, atua aumentando sua velocidade. Dessa forma, uma reação catalisada se processa por um mecanismo alternativo, com menor energia de ativação para formação de produtos. Assim, uma maior fração de moléculas possui energia suficiente para reagir, aumentando o número de colisões efetivas e, consequentemente, a velocidade da reação (FLOGER, 2002).

Catalisadores homogêneos em meio alcalino são os mais empregados na transesterificação de óleos vegetais para a produção de biodiesel. No entanto apresentam inconvenientes como a difícil separação do meio reacional e da sua não reutilização, além da necessidade de óleos com baixa umidade e baixo teor de ácidos graxos livres.

Diante dos problemas relacionados à catálise homogênea, os catalisadores heterogêneos aparecem como uma alternativa promissora para a transesterificação de óleos vegetais. Esses catalisadores têm como principal vantagem a possibilidade de reuso facilitando também o processo de purificação do biodiesel, já que são facilmente regenerados e separados por um processo de filtração, reduzindo as etapas de purificação e lavagem dos produtos e com isso, reduzindo os custos de produção.

Os catalisadores de metais nobres são os mais ativos, porém são muito mais dispendiosos para uso comercial. Um aspecto econômico importante, e que pode representar um avanço tecnológico na área de catálise é a substituição dos metais nobres por elementos de transição, e dentre estes elementos o níquel é o metal mais usado nas indústrias, por ter baixo custo e ser suficientemente ativos para sua utilização em larga escala (LODENG *et al.*, 1997; MARTURANO; AGLIETTI; FERRETI, 1999; TWIGG, 1997).

Os catalisadores a base de níquel são bastante utilizados na reforma de vapores. Normalmente são suportados em  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$  ou  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ , promovidos com  $\text{CaO}$  e/ou  $\text{K}_2\text{O}$ . O níquel suportado em  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  apresenta grande vantagem, tanto sob o ponto de vista catalítico, como em relação aos custos (VASCONCELOS, 2006).

Sales (2009) utilizou o níquel como dopante do  $\text{SnO}_2$  (obtido pelo método Pechini) suportado em argila (vermiculita), como catalisador para a reação de transesterificação do óleo de soja, por intermédio da redução da viscosidade, e o sistema  $\text{SnO}_2\text{:Ni}^{2+}$  10%mol, mostrou-se promissor para o processo.

As propriedades dos catalisadores podem ser sensivelmente melhoradas quando se utilizam materiais em escala nanométrica, devido ao aumento da área superficial. Quando os materiais têm suas dimensões reduzidas, a razão entre a quantidade de átomos componentes da superfície e de seu interior é maior. Por esse motivo, os materiais nanométricos são extremamente mais eficientes quando empregados como catalisadores em reações químicas do que materiais em dimensões de *bulk* (FERREIRA; RANGEL, 2009).

A literatura apresenta vários métodos de síntese de materiais manométricos, dentre eles destaca-se o hidrotermal assistido por micro-ondas ("Hydrothermal microwave method - HTMW"- sigla em inglês). Considerado a evolução na tecnologia de hidrotermal convencional,

esse método possui vantagens, como a 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 (WANDERLEY *et al.*, 2011).

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 (SERRA, 2010).

Este trabalho teve como objetivo obter pós nanométricos de SnO<sub>2</sub> puro e dopados com Ni<sup>2+</sup> pelo método hidrotermal assistido por irradiação de micro-ondas. Os pós obtidos foram testados como catalisadores heterogêneos para a transesterificação do óleo de babaçu na síntese de biodiesel.

## 2 MATERIAIS E MÉTODOS

Foram sintetizadas amostras de SnO<sub>2</sub> puro e dopado com Ni<sup>2+</sup>, nas dopagens 1,0; 1,5; 2,0; e 3,5 em mol%. Inicialmente as amostras foram preparadas em meio aquoso, em que 5.10<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, o agente mineralizante (HNO<sub>3</sub>) foi adicionado à suspensão, para manter o pH entre 2 e 3.

A Tabela 1 mostra os códigos das amostras que serão apresentados no decorrer do texto. Todas as composições foram sintetizadas em um patamar de 100 minutos, temperatura de 140 °C e taxa de aquecimento de 20º C.min<sup>-1</sup>.

**Tabela 1: Código das amostras sintetizadas.**

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

Para a preparação das amostras dopadas foi acrescentada à solução de cloreto de estanho II dihidratado, 10 mL de uma solução de nitrato de níquel hexahidratado (Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O), sob agitação constante.

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 fosse preenchido, com o intuito de obter a máxima eficiência de pressão autogerada. A célula reacional foi hermeticamente fechada e colocada na cavidade de um forno micro-ondas doméstico PANASONIC (modelo NN-

ST357WRPK, 2.45 GHz, com potência nominal de 800 W) adaptado com um controlador Universal da marca INCON, modelo CNT120 e a um reator de teflon.

A pressão em todas as sínteses foi entorno de 3 bar. Os precipitados obtidos nas sínteses foram lavados com água destilada por centrifugação a 3000 rpm até a neutralização do pH, e em seguida foram secos em estufa a 50º C, por 12 horas. Os pós obtidos foram desaglomerados em almofariz de ágata e submetidos a caracterizações estruturais, microestruturais e morfológicas.

Os difratogramas de raios X foram obtidos em um equipamento RIGAKU, DMAC2500PC, com radiação  $K\alpha_{Cu} = 1.5406 \text{ \AA}$ , passo de varredura de  $2^\circ \cdot \text{min}^{-1}$  com ângulo de varredura  $2\theta$  de 5 a 75º. Os difratogramas obtidos foram comparados com os padrões do banco de dados ICSD ficha padrão nº 9163 para o  $\text{SnO}_2$ .

Os tamanhos de cristalito foram calculados utilizando a equação de Scherrer.

$$\varepsilon = \frac{K \lambda}{\beta_f \cos\theta} \quad (1)$$

Em que  $\varepsilon$  é o tamanho médio das partículas ( $\text{\AA}$ ),  $K$  representa a constante dependente da forma das partículas,  $\lambda$  é o comprimento de onda ( $\text{\AA}$ ) dos raios X incidentes,  $\beta_f$  é o alargamento de linha devido ao efeito de tamanho de cristalito, dado em radianos e  $\theta$ , o ângulo de difração de Bragg do pico ( $hkl$ ) em graus. Na análise foi considerada a intensidade do pico principal (110) e o cálculo foi realizado considerando partículas esféricas ( $K = 0,9$ ).

O valor de  $\beta_f$  pode ser calculado pela equação:

$$\beta_f = (B - B_0) \quad (2)$$

Em que  $B$  é a largura total a meia-altura de intensidade máxima (*full width at half maximum-FWHM*) da linha de difração observada, e  $B_0$  é o alargamento do pico devido ao instrumental.

Supondo que a convolução entre o alargamento causado pelo tamanho de cristalito e pelo instrumento de medida seja uma função gaussiana, o valor de  $\beta_f$  pode ser calculado pela equação dada por Warren (WARREN, 1941):

$$\beta_f = \sqrt{B^2 - B_0^2} \quad (3)$$

Para análise das fases obtidas, os picos de difração foram comparados com os padrões do arquivo JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) #41-1445 e ICSD (International Center for Diffraction Data) ficha padrão nº 9163.

A morfologia das amostras de  $\text{SnO}_2$  foi observada por meio 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.

Os espectros Raman das amostras analisadas foram obtidos utilizando um espectrômetro FT-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  $4 \text{ cm}^{-1}$ .

Os dados de adsorção de  $\text{N}_2(\text{g})$  a 77 K foram obtidos em um analisador de área ASAP 2010 da Micromeritics, utilizando o método B.E.T. (Brunauer, Emmet e Teller).

## 2.1 Teste catalítico

As reações foram realizadas em um reator Parr modelo 4843 com 300 mL de volume total, equipado com um sistema automático de controle de temperatura, pressão e agitação mecânica.

Foram feitos dois testes catalíticos, realizados sob condições padrões baseadas na literatura (MOUZINHO, 2007; VALOIS, 2016) e seguindo o procedimento a seguir:

Inicialmente, o óleo de babaçu foi desumidificado em estufa à temperatura de 120º C, durante 2 horas. Em seguida pesou-se 50 g desse óleo e adicionou-se ao reator.

Os catalisadores, por sua vez, também foram desumidificado em estufa a 100º C por 2 horas sendo, em seguida, colocados dentro de um dessecador até alcançar a temperatura ambiente. Após esse procedimento pesou-se 0,654 g do catalisador e acrescentou-se 32 mL de metanol (Merck), sendo a mistura resultante introduzida no reator juntamente com o óleo. A temperatura usada no teste foi de 180º C e uma agitação constante de 550 rpm.

No momento em que a temperatura estabilizou, considerou-se o inicio da reação e o tempo começou a ser cronometrado. A pressão interna foi de 284 Psi (19,58 bar) e o tempo de reação de 16 horas.

No segundo teste, foi seguido o mesmo procedimento anterior, sendo utilizados 0,640 g de catalisador, tempo de 4 horas e temperatura de 80º C. Nessas condições a pressão interna chegou a 150 Psi (10,34 bar).

Após o término da reação o conteúdo do reator foi filtrado para separar o catalisador, levado para ser destilado e desse modo retirar o álcool e então a mistura foi colocada em um funil de decantação, ficando em repouso até a completa separação das fases orgânicas (biodiesel) e da glicerina. O biodiesel obtido foi analisado por cromatografia de camada delgada e medida da viscosidade.

## 2.2 Análise qualitativa da taxa de conversão dos ácidos graxos por cromatografia de camada delgada (CCD)

A cromatografia em camada delgada (CCD) consiste na separação dos componentes de uma mistura através da migração diferencial, sobre uma camada delgada de adsorvente retido sobre uma superfície plana.

A amostra foi coletada com auxílio de capilares de vidro e analisada qualitativamente por CCD em placas de sílica prontas (Merck). A fase móvel utilizada foi uma mistura de hexano:éter etílico:ácido acético com eluentes na proporção de 4: 1: 0,1 e em seguida revelou-se a placa com vapor de iodo.

O fator de retenção ( $R_f$ ) da mancha padrão e dos componentes da amostra foi calculado baseado na equação (4):

$$R_f = \frac{d_m}{d_r} \quad (4)$$

Em que:  $R_f$  – Fator de Retenção da amostra;  $d_m$  – Distância percorrida pelos componentes da amostra, cm e  $d_r$  – Distância percorrida pela fase móvel, cm;

### 2.3 Determinação da viscosidade cinemática

A viscosidade cinemática foi determinada pelo método ASTM D445. Determinou-se o tempo de escoamento do volume do óleo pelo viscosímetro Cannon-Fenske 520 10/100 e do biodiesel 520 10/75 em um banho termostático SCHOTT CT 52 a temperatura de 40 °C. O cálculo da viscosidade cinemática é mostrado na equação abaixo:

$$\nu = C \cdot t \quad (5)$$

No qual  $\nu$  é a viscosidade cinemática em  $\text{mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ,  $C$  é a constante do viscosímetro em  $\text{mm}^2 \cdot \text{s}^{-2}$ , que depende do diâmetro, da inclinação e do volume escoado no capilar e  $t$  é o tempo de escoamento da amostra em segundos. A dimensão da constante é  $C = L^2/t^2$ , em que  $L$  é o comprimento do tubo em mm.

As amostras permaneceram por 20 minutos na temperatura de 40 °C e, então, iniciou-se a análises. Depois de marcado o tempo de escoamento, multiplicou-se o mesmo pela constante do capilar ( $0,008064 \text{ mm}^2 \cdot \text{s}^{-2}$ ) e obteve-se a viscosidade, em  $\text{mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ .

## 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 1 mostra os difratogramas das amostras obtidas de óxido de estanho ( $\text{SnO}_2$ ) dopadas com diferentes porcentagens de níquel.

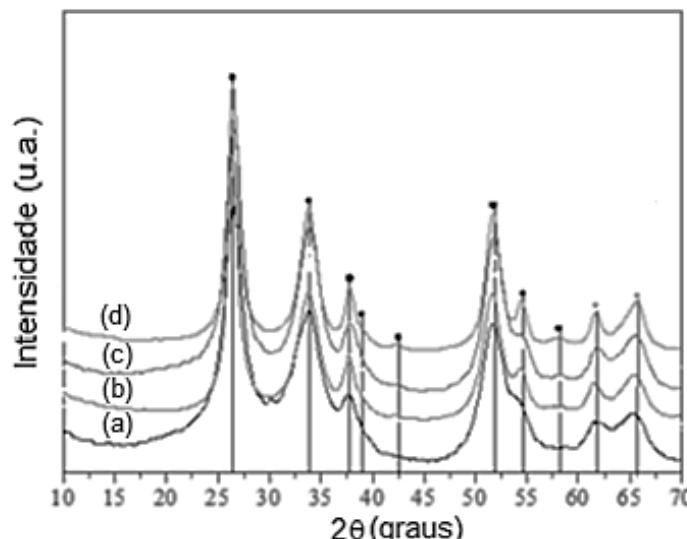


Figura 1: Difratogramas das amostras dopadas com diferentes porcentagens de níquel: (a) A-02, (b) A-03, (c) A-04, (d) A-05 e (•) ICDS-9163-SnO<sub>2</sub>.

Em todos os difratogramas a fase tetragonal do óxido de estanho foi observada, com os planos de difração em boa concordância com ICSD da ficha padrão nº 9163. Nota-se que nenhuma mudança nas posições dos picos do SnO<sub>2</sub> ou qualquer fase de Ni é observada o que resulta na formação de uma solução sólida.

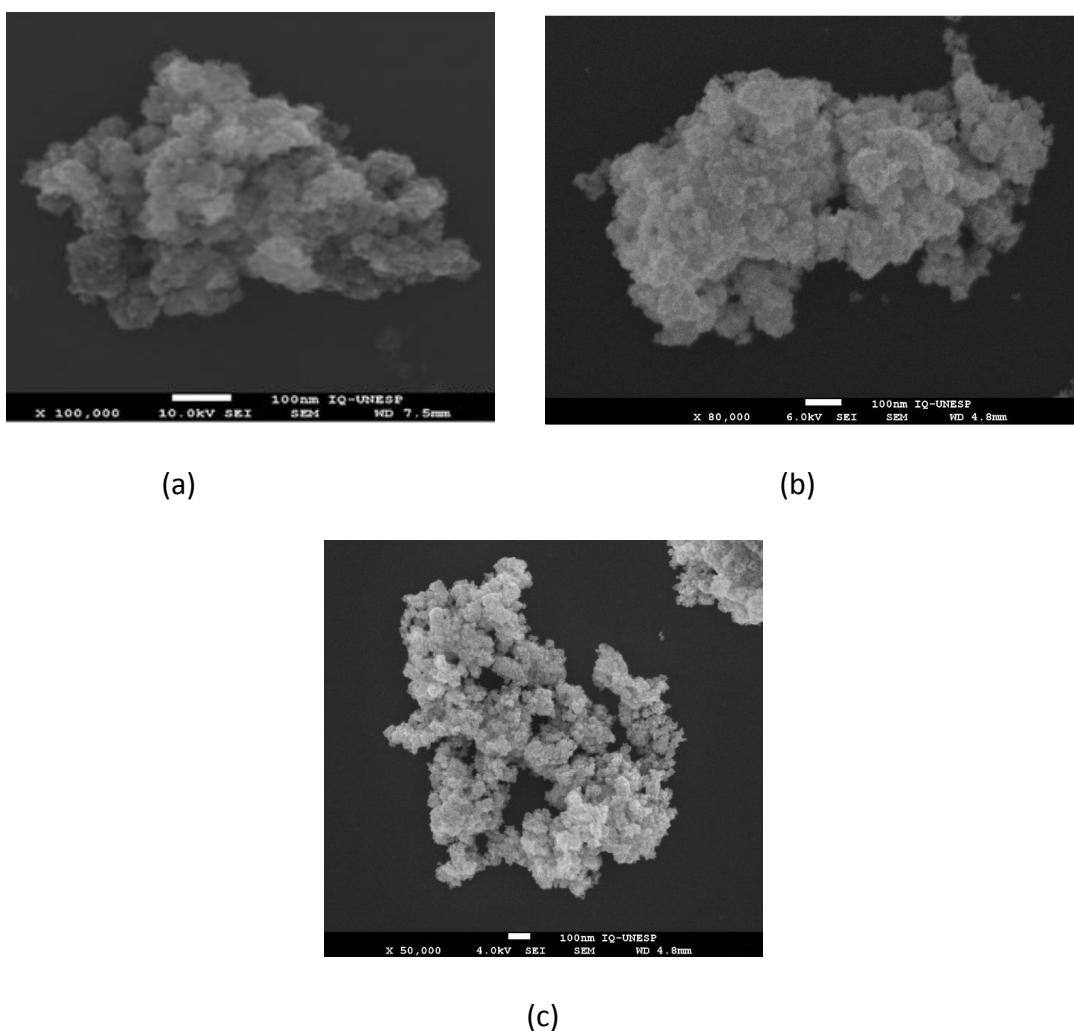
O tamanho do cristalito das amostras calculado pela equação de Scherrer é mostrado na Tabela 2.

**Tabela 2: Estimativa do tamanho médio do cristalito, calculado a partir do pico mais intenso do difratograma.**

Amostra	Ni (mol%)	Tamanho de cristalito (nm)
A-01	-	8,0 ± 0,1
A-02	1,0	7,8 ± 0,1
A-03	1,5	7,6 ± 0,1
A-04	2,0	7,5 ± 0,1
A-05	3,5	6,9 ± 0,1

Analisando a Tabela 2 é possível perceber que o tamanho do cristalito mostra uma tendência decrescente à medida que a concentração do dopante é incrementada. A diminuição do tamanho médio dos cristalitos é consistente com o reportado na literatura. Isso ocorre devido à adição de dopantes provocarem um desordenamento na estrutura cristalina, diminuindo o tamanho do cristalito (SANTILLI et al., 1999).

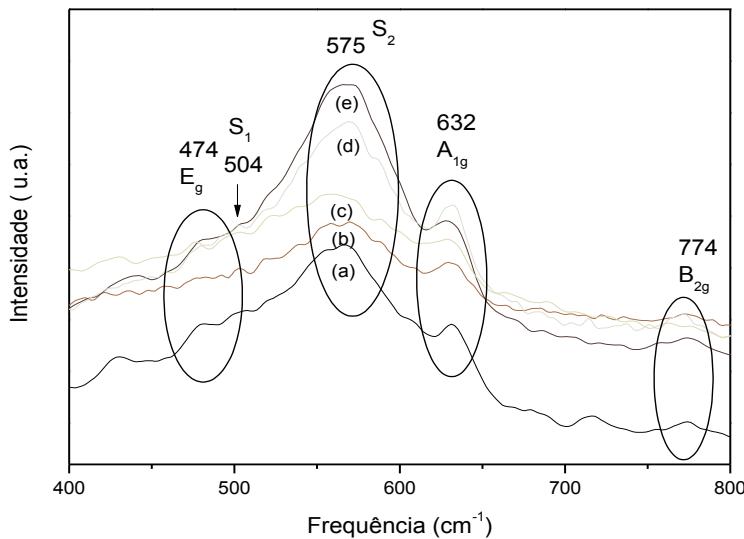
A Figura 2 ilustra as imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura das amostras A-01, A-03 e A-05 respectivamente.

**Figura 2: Micrografias obtidas para as amostras: (a) A-01, (b) A-03 e (c) A-05.**

As micrografias mostram nanopartículas na forma de aglomerados. As nanopartículas são muito finas, o que as torna altamente reativas, tendendo a reagir entre si, diminuindo a alta energia superficial entre elas e promovendo a formação de aglomerados. Nanoagregados são interessantes na catálise, uma vez que quando as moléculas dos reagentes são quimisorvidas no catalisador ele se reestrutura (sendo essa reestruturação essencial para a ruptura da ligação dos reagentes e o rearranjo molecular) e como os nanoaglomerados possuem partículas com maior mobilidade, eles podem se reestruturar mais rapidamente que os maiores. Em partículas maiores essa reestruturação ocorre apenas na superfície enquanto as nanopartículas podem se reestruturar como um todo (FERREIRA; RANGEL, 2009).

Essas amostras apresentaram alta área superficial específica, nas quais A-01, A-02, A-03, A-04 e A-05 foram de 80,60; 100,84; 112,10; 133,43 e 144,54 m<sup>2</sup>/g respectivamente. Esses valores são superiores aos encontrados por Rangel et al. (2011) que para o SnO<sub>2</sub> dopado com 5mol% de Ni apresentou um valor de 50 m<sup>2</sup>/g. Uma alta área superficial é importante para catalisadores usados na transesterificação do biodiesel, uma vez que as moléculas dos reagentes são grandes e essa reação ocorre essencialmente na superfície.

Analizando os espectros Raman nas regiões compreendidas entre 400 e 800 cm<sup>-1</sup> identificou-se modos vibracionais referentes à estrutura cristalina tetragonal de SnO<sub>2</sub>. A Figura 3 mostra os espectros Raman das amostras de SnO<sub>2</sub> sintetizadas.



**Figura 3. Espectro Raman para nanopartículas de SnO<sub>2</sub> pura e dopada com níquel: (a) A-01, (b) A-02, (c) A-03, (d) A-04 e (e) A-05.**

Nas amostras os modos localizados em 474, 632 e 774 cm<sup>-1</sup>, foram identificados como modo E<sub>g</sub>, A<sub>1g</sub> e B<sub>2g</sub>, respectivamente. Esses modos são característicos das contrações e expansões da ligação Sn – O. Também foram identificadas duas outras bandas (S<sub>1</sub> e S<sub>2</sub>), as quais foram associadas a modos vibracionais ativados pela desordem introduzida devido à quebra de ligações químicas dos átomos na superfície das nanopartículas, cuja influência é maior quanto menor for a nanopartícula (DIÉGUEZ *et al.*, 2001). Essa hipótese foi confirmada por Herrera Aragón (2010) ao submeter uma amostra a um tratamento térmico de 600º 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. Um comportamento similar foi observado à medida que se aumentou a concentração de Níquel (Figura 4).

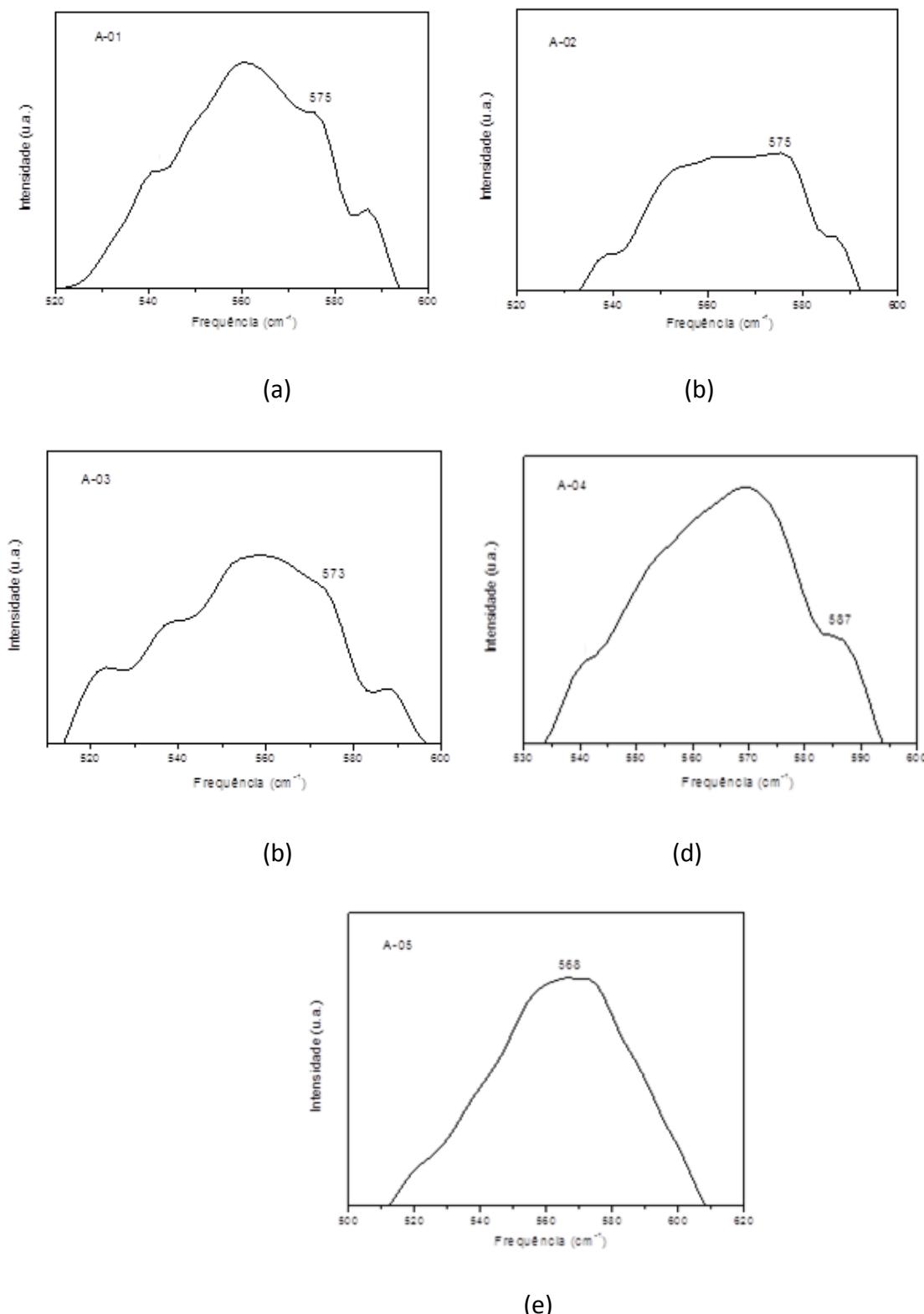


Figura 4: Espectro Raman na região de 500 a 600 cm<sup>-1</sup> para as amostras sintetizadas.

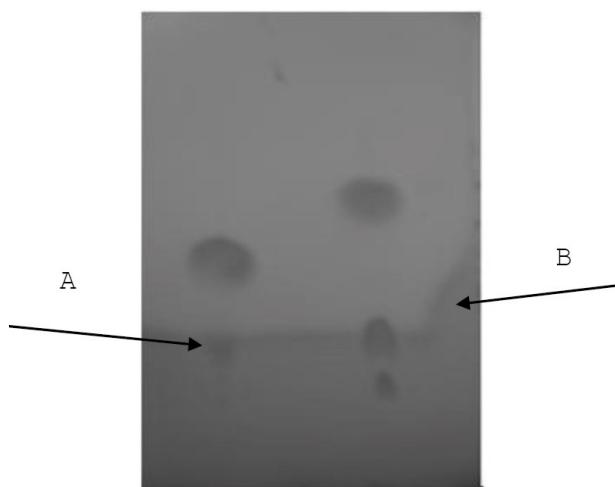
Observa-se por meio da Figura 4 que o modo vibracional referente ao  $S_1$  ( $575\text{ cm}^{-1}$ ) vai desaparecendo à medida que se aumenta a concentração do níquel, indicando sua incorporação na rede do estanho. O modo vibracional referente ao Ni-O ( $549\text{ cm}^{-1}$ ) (LUO *et al.*, 2014) se sobrepõe ao modo  $S_1$ .

## Teste Catalítico

### Teste 1

Dois testes catalíticos foram realizados com o  $\text{SnO}_2$  dopado com 3,5 mol% de Ni, amostra A-05, (foi escolhida essa composição por apresentar maior quantidade de níquel e área superficial específica). O primeiro teste ocorreu em condições mais extremas com uma temperatura em torno de  $180\text{ }^{\circ}\text{C}$  e um maior tempo de reação (16 horas), para avaliar se o catalisador testado tinha atividade catalítica na transesterificação.

A técnica de cromatografia de camada delgada (CCD) foi usada para verificar se houve a conversão do óleo de babaçu em biodiesel. A Figura 5 mostra a análise cromatográfica do óleo de babaçu e da mistura reacional, em que é possível observar a conversão do óleo de babaçu em biodiesel.



**Figura 5:** Análise cromatográfica do óleo de babaçu e da mistura reacional. Em que A corresponde ao óleo de babaçu e B o biodiesel formado.

O fator de retenção da mistura reacional para conversão do óleo de babaçu em ésteres metílicos foi calculado, e indica se o óleo de babaçu foi convertido ou não a ésteres, empregando o catalisador em teste. Nesta análise verificou-se que o fator de retenção variou de 0,51 (óleo de babaçu) para 0,80 (formação dos ésteres) o que indica a conversão do óleo à biodiesel.

### Teste 2

No segundo teste as condições da reação foram: temperatura de  $80\text{ }^{\circ}\text{C}$  e tempo de reação 4 horas. Novamente observou-se que houve a conversão do óleo de babaçu em biodiesel, (Figura 6).

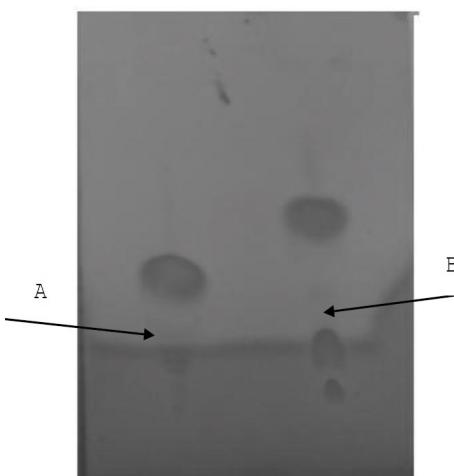


Figura 6: Análise cromatográfica do óleo de babaçu e da mistura reacional. Em que A corresponde ao óleo de babaçu e B o biodiesel para o segundo teste.

## 4 CONCLUSÕES

As análises de DRX mostraram a presença da fase cassiterita com estrutura rutilo e um alargamento dos picos indicando o tamanho nanométrico do material. As análises por espectroscopia Raman mostraram modos vibracionais consistentes com a estrutura cristalina tetragonal de  $\text{SnO}_2$ , que devido ao tamanho nanométrico das partículas apresentaram as bandas  $S_1$  e  $S_2$ . Também se observou que o modo vibracional referente ao  $S_1$  ( $575 \text{ cm}^{-1}$ ) vai desaparecendo à medida que se aumenta a concentração do níquel. As micrografias obtidas por MEV mostraram a formação de aglomerados de partículas manométricas, corroboradas pela tendência dos tamanhos médios de cristalitos obtidos pela equação de Scherrer. O método BET mostrou que os pós de  $\text{SnO}_2$  dopado com níquel apresentaram uma grande área superficial e, por meio do teste catalítico, verificou-se que o  $\text{SnO}_2$  dopado com 3,5 mol% de  $\text{NiO}$  apresentou atividade catalítica na reação de transesterificação, convertendo o óleo de babaçu em biodiesel.

## 5 AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a FAPEMA (Processo APP-00822/09) e a CAPES pelo apoio financeiro e ao LIEC/UFSCar pelas análises específicas deste trabalho.

## 6 REFERÊNCIAS

- Diéguez, A., Romano, A., Vilá, A., & Morante, J. (2001). The complete Raman spectrum of nanometric  $\text{SnO}_2$  particles. *Journal of Applied Physics*, 90(3), 1550-1557.
- Ferreira, H. A., & Rangel, M. C. (2009). Nanotecnologia: aspectos gerais e potencial de aplicação em catálise. *Química Nova*, 32, 1860-1870.
- Fogler, H. S. (2002). *Elementos de engenharia das reações químicas*. (3a. ed.). Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos.
- Herrera Aragón, F. F. (2010). *Estudo das propriedades estruturais e magnéticas de nanopartículas de  $\text{SnO}_2$  dopadas com Ni, Co e Cr* (Dissertação de Mestrado). Universidade de Brasília,

Brasília, DF, Brasil.

- Lodeng, R., Barré-Chassonery, M., Fathi, M., Rokstad, O. A., & Holmen, A. (1997). *Carbon formation from decomposition of CH<sub>4</sub> on supported Ni Catalysts*. In: Catalyst Deactivation. Bartholomew, C. H., & Fuentes G. A.
- Luo, C., Delong, L., Wu, W., Zhang, Y., & Pan, C. (2014). Preparation of porous micro-nano-structure NiO/ZnO heterojunction and its photocatalytic property. *RSC Advances*, 4, 3090–3095.
- Marturano, M. A., Aglietti, E. F., & Ferreti, O. A. (1999). Nature of Ni-Al developed phases during thermal activation in relation to the preparation techniques. Part I: calcination. *Thermochimica Acta*, 336, 47-54.
- Mouzinho, A. M. C. (2007). *Produção de biodiesel a partir do óleo vegetal de babaçu (orbignya martiniana) empregando catalisadores heterogêneos comerciais* (Dissertação de Mestrado). Universidade Federal do Maranhão, São Luís, MA, Brasil.
- Rangel, J. H. G., Santos, H. C. C., Oliveira, M. M., & Longo, E. (2011). *Síntese e caracterização estrutural de SnO<sub>2</sub> dopado com Ni*. *Holos*, 4, 112-127.
- Sales, H. B. (2009). *SnO<sub>2</sub> suportado em argila para síntese de Biodiesel* (Dissertação de Mestrado). Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, PB, Brasil.
- Santilli, C. V., Pulcinelli, S. H., Brito, G. E. S., & Briois, V. (1999). Sintering and Crystallite Growth of Nanocrystalline Copper Doped Tin Oxide. *The Journal of Physical Chemistry B*, 103(14), 2660-2667.
- Serra, T. M. (2010). *Desenvolvimento de catalisadores a base de estanho (IV), para produção de ésteres metílicos de ácidos graxos, via transesterificação e esterificação* (Dissertação de Mestrado). Universidade Federal de Alagoas, Maceió, AL, Brasil.
- TWIGG, M. V. (1997). *Catalyst Handbook* (2nd ed.). London: Manson Publishing.
- Valois, R. R. S. (2016). *Utilização do Método Hidrotérmico Assistido por Micro-ondas na Síntese de Catalisadores à Base de SnO<sub>2</sub> Dopados com Nióbio aplicados na Reação de Esterificação* (Dissertação de Mestrado). Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Maranhão, São Luís, MA, Brasil.
- Vasconcelos, N. de. (2006). *Reforma a vapor do metano em catalisadores à base de níquel promovidos com nióbia* (Dissertação de Mestrado). Universidade Federal Fluminense, Niterói, RJ, Brasil.
- Wanderley, K. A., Alves, J., Santos, P., & Oliveira, C. (2011). Síntese hidrotermal assistida por micro-ondas como metodologia sintética eficiente para obtenção da rede metalorgânica [Zn(BDC)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]<sub>n</sub>. *Química Nova*, 34(3), 434-438.
- Warren, B. E. (1941). X-ray Diffraction Random Layer Lattices. *Physical Review*, 59(9), 693-698.