



**UNIVERSIDADE ESTADUAL DA PARAÍBA  
CAMPUS I – CAMPINA GRANDE  
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA  
PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM QUÍMICA  
MESTRADO EM QUÍMICA**



**RÉNALLY MARRALY ALVES DE OLIVEIRA**

**SÍNTESE DE CATALISADORES Á BASE DE  $\text{Sn}_{1-x}\text{Si}_x\text{O}_2$  VISANDO A APLICAÇÃO  
NA PRODUÇÃO DE BIODIESEL**

**CAMPINA GRANDE – PB,  
2022**

RÉNALLY MARRALY ALVES DE OLIVEIRA

**SÍNTESE DE CATALISADORES Á BASE DE  $\text{Sn}_{1-x}\text{Si}_x\text{O}_2$  VISANDO A APLICAÇÃO  
NA PRODUÇÃO DE BIODIESEL**

Trabalho de Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Estadual da Paraíba, como requisito à obtenção do título de mestre em Química

**Área de concentração: Química Inorgânica**

**Orientadora:** Profa. Dra. Mary Cristina Ferreira Alves

**Coorientadora:** Profa Dra Ana Flávia Felix Farias

**CAMPINA GRANDE – PB,  
2022**

É expressamente proibido a comercialização deste documento, tanto na forma impressa como eletrônica. Sua reprodução total ou parcial é permitida exclusivamente para fins acadêmicos e científicos, desde que na reprodução figure a identificação do autor, título,

O48s Oliveira, Rénally Marraly Alves de.  
Síntese catalisadores á base de Sn1-xSixO2 visando a aplicação na produção de biodiesel [manuscrito] / Rénally Marraly Alves de Oliveira. - 2022.  
66 p.: il. colorido.

Digitado.

Dissertação (Mestrado em Química - Mestrado) - Universidade Estadual da Paraíba, Centro de Ciências e Tecnologia, 2022.

"Orientação: Profa. Dra. Mary Cristina Ferreira Alves, Departamento de Química - CCT."

"Coorientação: Profa. Dra. Ana Flávia Felix Farias, UFPB - Universidade Federal da Paraíba"

1. Precursores poliméricos. 2. Óxidos substituídos. 3. Catálise heterogênea. 4. Ésteres etílicos. I. Título

21. ed. CDD 662.6

RÉNALLY MARRALY ALVES DE OLIVEIRA

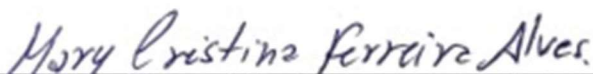
SÍNTESE DE CATALISADORES Á BASE DE  $\text{Sn}_{1-x}\text{Si}_x\text{O}_2$  VISANDO A APLICAÇÃO NA  
PRODUÇÃO DE BODIESEL

Trabalho de Dissertação apresentada ao  
Programa de Pós-Graduação em Química  
da Universidade Estadual da Paraíba,  
como requisito à obtenção do título de  
mestre em Química.

Área de concentração: Química Inorgânica

Aprovada em: 15/09/2022.

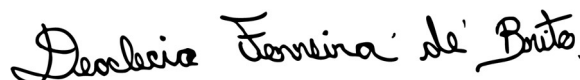
**BANCA EXAMINADORA**



Profa. Dra. Mary Cristina Ferreira Alves (Orientadora)  
Universidade Estadual da Paraíba (UEPB)



Profa. Dra. Ana Flávia Felix Farias (Coorientadora)  
Universidade Federal de Campina Grande (UFCG)



Prof. Dr. Deoclécio Ferreira de Brito  
Universidade Estadual da Paraíba (UEPB)  
(membro interno)



Prof. Dr. Ary da Silva Maia  
Universidade Federal da Paraíba (UFPB)  
(Membro externo)

Dedico este trabalho aos meus pais e a qualquer garotinha do mundo, que neste momento está no seu quarto sonhando em ser cientista.

## AGRADECIMENTOS

Agradeço à Deus por dar força e coragem para terminar esse curso e esse trabalho, e por ser meu guia diário, por colocar seus anjos da guarda para cuidar maravilhosamente bem de mim;

Aos meus pais Joseneide Alves e José Veneziano de Oliveira por serem minha base no decorrer de toda a minha existência, luz e amor em minha vida, por proporcionarem todo o suporte necessário, por acreditarem mais em mim, do que eu mesma, por verem em mim alguém incrível, alguém que muitas vezes acho que não sou;

Aos meus irmãos Raiff Rainelly, Veneziano Alves, Rémilly Marry, Réurilly Mirtth, Vandeley de Souza, por serem luz e suporte emocional na minha vida;

A minha segunda família, a tia Maria de Luordes que juntamente com os meus padrinhos Maria José e Edilson, e a minha prima/ irmã Nayara, acolheram-me extremamente bem em vossa casa durante os anos que moro com vocês, por serem anjos protetores, e cuidarem tão bem de mim;

Aos meus tios, em especial a Adalberto Geraldo, Laura Alves, Maria Francinez, Francisca Valdete, e a Edmilson Luiz quem além de tio é padrinho, por todo o apoio e crença em mim, que acreditaram que eu conseguiria alcançar esse sonho.

Aos meus avós Maria das Dores e José Antônio (*in memoriam*), embora fisicamente ausente, sinto vossas presenças ao meu lado, dando-me força para seguir.

Os meus amigos Nayara, Joellyson, Diego, Marinando, Ruty, Érica, Patrícia, Laura, Itainara, Cecília, Juliana, Amanda (*in memoriam*), Tayna, Carlos, Elizandro pelo apoio, por serem tão compreensivos comigo, por estarem sempre junto a mim, por serem meu amparo, não me deixarem desistir, e muitas vezes acreditarem mais em mim, do que eu mesma, a amizade de vocês é muito importante para mim.

Os meus primos Fernando, Rodrigo, Bruna, Rayane, Bruno, Lilian por todo o apoio, força e por acreditarem em mim.

As minhas orientadoras Mary Cristina e Ana Flávia pela orientação, apoio e incentivo para a realização do trabalho.

Aos meus colegas de mestrado Elizandro, Elane, Idris, Gutierrez, Vitor, Renata, Lays, José Carlos, Maria Eloiza, Caroline por todo companheirismo, apoio e suporte.

As minhas colegas de pesquisa Jessica, Tamires, Nathalia, Marcilanne, Felipe pelo apoio, auxílio e companheiros.

Aos funcionários da UEPB e da UFCG em especial a David, Francisco, Antonio, Meirylane pelo atendimento quando nos foi necessário.

A professora Ana Cristina do Laboratório de Síntese de Materiais Cerâmicos (LabSMac/UFCG) por ter cedido o espaço e permitido realizar as sínteses do biodiesel no Laboratório, assim como também as caracterizações.

Ao apoio Financeiro do PRONEX/NEPAM/FAPESQ e NPE-LACOM/UFPB, pelas caracterizações.

E a todos aqueles que colaboraram direta e indiretamente para a realização deste trabalho.

“Os Químicos são uma estranha classe de mortais, impelidos por impulso quase insano a procurar seus prazeres em meio a fumaça e vapor, fuligem e chamas, venenos e pobreza, e, no entanto, entre todos esses males, tenho a impressão de viver tão agradavelmente que preferiria morrer a trocar de lugar com o rei de Pérsia”.

(Johann Joachim Bécher, 1667).

## RESUMO

O uso de catalisadores sólidos, como os óxidos simples e/ou modificados, tem sido foco de uma variedade de pesquisas. Como por exemplo, para a aplicação na catalise heterogênea em reações de transesterificação e esterificação na obtenção de biodiesel a partir de diferentes oleoginosas, visando a diminuição dos impactos ambientais causados pelos combustíveis fósseis. Nesse sentido, o presente trabalho apresenta como objetivo a obtenção de catalisadores à base de óxidos substituídos  $\text{Sn}_{1-x}\text{Si}_x\text{O}_2$  ( $x=0,05$ ;  $0,10$ ;  $0,15$  e  $0,20$ ) obtidos pelo método dos precursores poliméricos, visando avaliar a influência do Si nas modificações estruturais do  $\text{SnO}_2$  e na efetividade catalítica para a produção de biodiesel partir da reação transesterificação e esterificação simultânea do óleo de soja acidificado (85% Óleo de Soja + 15% Ácido Oleico), simulando o óleo residual. Os sistemas  $\text{Sn}_{1-x}\text{Si}_x\text{O}_2$  obtidos foram caracterizados por Difração de raios-X, Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier, Distribuição granulométrica, análise textural por adsorção de nitrogênio e microscopia eletrônica de varredura. Em seguida, foram realizados os testes catalíticos, utilizando sistema pressurizado (reator Par), por rota etílica e em condições reacionais: razão molar etanol: óleo de 15:1, 4% de catalisador, tempo 1 h e temperatura  $180^\circ\text{C}$ . Os produtos dos testes catalíticos foram caracterizados por índice de acidez e cromatografia gasosa. Através dos resultados de DRX foi possível identificar os planos cristalinos (220), (002) que são relacionados a formação do dióxido de estanho, bem como aos respectivos sistemas  $\text{Sn}_{1-x}\text{Si}_x\text{O}_2$ . Através da análise textural foi notável que o catalisador  $\text{Sn}_{0,80}\text{Si}_{0,20}\text{O}_2$  apresenta maior área superficial ( $82,26 \text{ m}^2/\text{g}$ ) em comparação com as demais amostras estudadas, confirmando que a presença do Si influenciou na expansão da área de superfície destes materiais, confirmadas pelas análises granulométrica e microscópica que destaca as características heterogêneas de tamanhos de partículas de perfil micrométrico. E embora o efeito catalítico de todos os catalisadores tenha sido em uma média de apenas 46,6 %, com um desvio de  $\pm 1,8$  %, os testes de reprodutibilidade de síntese do sistema  $\text{Sn}_{0,80}\text{Si}_{0,20}\text{O}_2/6\%$  e seu respectivo reuso  $\text{Sn}_{0,80}\text{Si}_{0,20}\text{O}_2/6\%R$  indicam a viabilidade de sua aplicação na catálise.

**Palavras-Chave:** precursores poliméricos; óxidos substituídos; catálise heterogênea; ésteres etílicos.



## ABSTRACT

The use of solid catalysts, such as simple and/or modified oxides, has been the focus of a variety of research. For example, for application in heterogeneous catalysis in transesterification and esterification reactions in obtaining biodiesel from different oilseeds, aiming to reduce the environmental impacts caused by fossil fuels. In this sense, the present work aims to obtain catalysts based on substituted oxides  $\text{Sn}_{1-x}\text{Si}_x\text{O}_2$  ( $x=0,05; 0,10; 0,15$  e  $0,20$ ) obtained by the method of polymeric precursors, in order to evaluate the influence of Si on the structural modifications of  $\text{SnO}_2$  and on the catalytic effectiveness for the production of biodiesel from the transesterification reaction and simultaneous esterification of acidified soybean oil (85% Soybean Oil + 15% Oleic Acid), simulating the residual oil. The  $\text{Sn}_{1-x}\text{Si}_x\text{O}_2$  systems obtained were characterized by X-ray diffraction, Fourier transform infrared spectroscopy, granulometric distribution, textural analysis by nitrogen adsorption and scanning electron microscopy. Then, the catalytic tests were carried out, using a pressurized system (Par reactor), by ethyl route and under reaction conditions: molar ratio ethanol: oil of 15:1, 4% of catalyst, time 1 h and temperature 180°C. The catalytic test products were characterized by acid number and gas chromatography. Through the XRD results it was possible to identify the crystalline planes (220), (002) that are related to the formation of tin dioxide, as well as to the respective  $\text{Sn}_{1-x}\text{Si}_x\text{O}_2$  systems. Through the textural analysis it was notable that the  $\text{Sn}_{0,80}\text{Si}_{0,20}\text{O}_2$  catalyst has a higher surface area (82.26  $\text{m}^2/\text{g}$ ) compared to the other studied samples, confirming that the presence of Si influenced the expansion of the surface area of these materials, confirmed by granulometric and microscopic analysis that highlights the heterogeneous characteristics of micrometric profile particle sizes. And although the catalytic effect of all catalysts averaged only 46.6%, with a deviation of  $\pm 1.8\%$ , the synthesis reproducibility tests of the  $\text{Sn}_{0,80}\text{Si}_{0,20}\text{O}_2/6\%$  system and its respective reuse  $\text{Sn}_{0,80}\text{Si}_{0,20}\text{O}_2/6\%R$  indicate the feasibility of its application in catalysis.

**Keywords:** polymeric precursors; substituted oxides; heterogeneous catalysis; ethyl esters.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

<b>Figura 1:</b> Ciclo Aberto do Carbono do Diesel e Ciclo Fechado do Carbono do Biodiesel.....	18
<b>Figura 2:</b> Reação de Esterificação.....	21
<b>Figura 3:</b> Reação de transesterificação.....	22
<b>Figura 4:</b> Energia de ativação ( $E_a$ ) e Entalpia ( $H$ ) de uma reação com e sem catalisador.....	23
<b>Figura 5:</b> Esquematização simplificada do processo de transesterificação por catálise heterogênea com sítios ácidos.....	24
<b>Figura 6:</b> Esquematização simplificada do processo de transesterificação por catálise.....	25
<b>Figura 7:</b> Estrutura cristalina do $\text{SnO}_2$ .....	27
<b>Figura 8:</b> Estrutura cristalina do $\text{SiO}_2$ .....	28
<b>Figura 9:</b> Configuração dos centros catalíticos abertos e fechados da interação $\text{Sn(IV)-Si(IV)}$ .....	29
<b>Figura 10:</b> Representação de quelação entre o ácido cítrico e um cátion metálico..	33
<b>Figura 11:</b> Reações que ocorrem no método dos precursores poliméricos.....	33
<b>Figura 12:</b> (a) Difrátogramas do $\text{SnO}_2$ e dos óxidos a base de $\text{Sn}_{1-x}\text{Si}_x\text{O}_2$ ; (b) Difrátogramas ampliados das amostras na região de $2\theta$ entre 20-40.....	45
<b>Figura 13:</b> Perfís de valores de FWHM e TC calculados para os sistemas $\text{Sn}_{1-x}\text{Si}_x\text{O}_2$ .....	46
<b>Figura 14:</b> Perfil dos valores de área superficial em função dos sistemas $\text{Sn}_{1-x}\text{Si}_x\text{O}_2$ .....	47
<b>Figura 15:</b> Curvas Granulométricas das amostras: (a) $\text{Sn}_{0,95}\text{Si}_{0,05}\text{O}_2$ ; (b) $\text{Sn}_{0,90}\text{Si}_{0,10}\text{O}_2$ ; (c) $\text{Sn}_{0,85}\text{Si}_{0,15}\text{O}_2$ e (d) $\text{Sn}_{0,80}\text{Si}_{0,20}\text{O}_2$ .....	48
<b>Figura 16:</b> Micrografia das amostras (a) 5% de Si; (b) 10% de Si; (c) 15% de Si e (d) 20%.....	51
<b>Figura 17:</b> Espectros de absorção da região do infravermelho dos óxidos.....	51
<b>Figura 18:</b> Espectro de absorção da região do infravermelho do $\text{SnO}_2$ .....	52
<b>Figura 19 ap1:</b> Teste de reprodutibilidade.....	66

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1:</b> Catalisadores a base de estanho e silício.....	31
<b>Tabela 2:</b> Reagentes utilizados na síntese dos óxidos substituídos .....	35
<b>Tabela 3:</b> Tabela de reagente para síntese do biodiesel .....	40
<b>Tabela 4:</b> Condições experimentais.....	40
<b>Tabela 5:</b> Resultado dos testes catalíticos.....	53

## LISTA DE FLUXOGRAMAS

<b>Fluxograma 1:</b> Síntese do Citrato de Estanho .....	37
<b>Fluxograma 2:</b> Síntese do citrato de silício .....	38
<b>Fluxograma 3:</b> Síntese dos catalisadores substituídos .....	39
<b>Fluxograma 4:</b> Síntese do biodiesel .....	41

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

<b>ABNT</b>	Associação Brasileira de Normas Técnicas
<b>BET</b>	Análise textural por Adsorção de Nitrogênio
<b>CNPq</b>	Conselho Nacional de desenvolvimento Científico e Tecnológico
<b>CO<sub>2</sub></b>	Dióxido de Carbono (Gás Carbônico)
<b>DG</b>	Distribuição Granulométrica
<b>DRX</b>	Difração de Raios-X
<b>Ea</b>	Energia de Ativação
<b>Ev</b>	Elétron-Volt
<b>FTIR</b>	Espectrometria de Infravermelho com Transformada de Fourier
<b>LABSIQ</b>	Laboratório de Síntese Inorgânica e Quimiometria
<b>MATPECA</b>	Laboratório de Materiais Inorgânicos para Pesquisa em Catálise Ambiental
<b>MEV</b>	Microscopia de Varredura Eletrônica
<b>NPE-LACOM</b>	Núcleo de Pesquisa e Extensão Laboratório de Combustíveis e Materiais
<b>RMN</b>	Espectrometria por Ressonância Magnética Nuclear
<b>SiO<sub>2</sub></b>	Dióxido de Silício
<b>SnO<sub>2</sub></b>	Dióxido de Estanho

## SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	13
2	OBJETIVOS.....	16
2.1	<i>Objetivo Geral:</i> .....	16
2.2	<i>Objetivos Específicos:</i> .....	16
3	REFERENCIAL TEÓRICO .....	17
3.1	<i>Energias renováveis</i> .....	17
3.2	<i>Biodiesel</i> .....	18
3.3	<i>Catálise homogênea e heterogênea e sua importância na síntese debiodiesel</i> .....	22
3.4	<i>Óxidos de SnO<sub>2</sub> e de SiO<sub>2</sub> (puros e modificados)</i> .....	27
3.5	<i>Óxidos a base de estanho e silício aplicados na catálise</i> .....	29
3.6	<i>Método dos Precursores Poliméricos</i> .....	32
4	METODOLOGIA .....	35
4.1	<i>Localização da Pesquisa</i> .....	35
4.2	<i>Síntese dos catalisadores a partir do método dos precursorespoliméricos.</i> .....	35
4.2.1	<i>Síntese do citrato de estanho</i> .....	36
4.2.2	<i>Síntese do citrato de silício</i> .....	37
4.2.3	<i>Síntese dos óxidos mistos Sn<sub>1-x</sub>Si<sub>x</sub>O<sub>2</sub> (x = 0,05; 0,10; 0,15; 0,20)</i> .....	38
4.3	<i>Testes catalíticos na síntese de biodiesel</i> .....	39
4.4.1	<i>Caracterizações dos Catalisadores</i> .....	41
4.4.2	<i>Caracterização do Biodiesel</i> .....	43
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES .....	45
5.1	<i>Avaliação das características dos catalisadores</i> .....	45
5.1.1	<i>Difração de Raio-X (DRX)</i> .....	45
5.1.2	<i>Análise textural por Adsorção de Nitrogênio (BET)</i> .....	47
5.1.3	<i>Distribuição Granulométrica (DG)</i> .....	48
5.1.4	<i>Miscroscopia Eletronica de Varredura (MEV)</i> .....	49
5.1.5	<i>Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)</i> .....	51
5.2	<i>Desempenho catilíticos dos sistemas Sn<sub>1</sub>Si<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub></i> .....	53
6	CONCLUSÃO.....	55
7	PERSPECTIVAS FUTURAS .....	56
	REFERÊNCIAS .....	57
	APÊNDICE A.....	66

## 1 INTRODUÇÃO

A evolução humana é uma das principais causas de danos ao planeta e nesse sentido, estudos buscam maneiras para preservar os recursos naturais que ainda restam. Sendo assim muitos cientistas perceberam que a utilização de combustíveis derivados do petróleo, são grandes contribuidores para o efeito estufa e voltaram as suas pesquisas para a busca de combustíveis alternativos capazes de substituir os combustíveis fósseis, a partir dessa missão muitas pesquisas foram desenvolvidas como as energias renováveis (CAVALCANTE FILHO, BUAINAIN, BENATTI, 2019).

As energias renováveis são aquelas provenientes da natureza que possuem reposição natural, destaca-se algumas como: a solar, eólica, hídrica, biomassa (dentro da biomassa tem-se os biocombustíveis como o etanol e biodiesel), diferentemente das fontes de energias fósseis que necessitam milênios para serem formadas (GOLGEMBERG e LUCON, 2007; HE et al, 2015).

O biodiesel é um biocombustível derivado de fontes renováveis, como os óleos extraídos de alguns vegetais, sem componentes tóxicos e com características não poluente, bem como também de misturas oleogênicas (óleo de soja e ácidos graxos), simulando óleos residuais, ou até mesmo o próprio óleo residual (BIODIESEL, 2021). Assim, os biodieséis podem ser produzidos a partir de qualquer fonte de ácidos graxos, como os óleos de origem vegetais e gorduras animais, no entanto, nem todas essas fontes podem ser aplicadas a nível industrial (VOLZ, 2009). Sendo então, um suplente bem atraente para a substituição do petro-diesel pois é renovável e biodegradável (HE et al, 2015).

Quimicamente falando o biodiesel é mistura de ésteres de ácidos graxos, em geral obtido a partir da reação de transesterificação de óleos vegetais ou gorduras animais com excesso de álcool em presença de catalisador (LUO *et al*, 2017). A catálise utilizada na produção do biodiesel pode ser homogênea ou heterogênea, no entanto, é comumente adotada em fábricas ao redor do mundo, a reação de transesterificação por catálise homogênea (ZARZZEKA, 2014).

Sendo assim, para a produção de biodiesel, é necessário a utilização de materiais primários de alta qualidade, pois embora a catálise homogênea convencionalmente utilizada (catalisadores: básico – NaOH/KOH; ácido - H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) ofereça altos rendimentos em condições moderadas, estão associados a várias limitações e desvantagens, uma vez que é caracterizada por possuir catalisadores e

reagentes na mesma fase reacional, necessitando assim, de etapas extras de neutralizações das oleaginosas que geram alto custo devido à processo de purificação, além da grande quantidade de efluentes gerados na etapa de purificação do biodiesel que necessita de tratamento prévio ao descarte, tornando cara a produção do biodiesel (ZARZZEKA, 2014; FARIAS et al., 2020).

Portanto, a catálise heterogênea possui vantagens, pois permite solucionar problemas gerados pela catálise homogênea básica e ácida, uma vez os catalisadores sólidos heterogêneos podem ser facilmente separados do produto final, gerando menor quantidade de efluentes, não reagem com os reagentes principais da reação, sendo possível recuperar grandes quantidades de produtos, sem ter a necessidade de procedimentos caros para a refino da gordura graxa utilizada, apresentando assim, melhor qualidade em termos de pureza do produto obtido (SAMPAIO, 2008; FARIAS et al., 2020).

Nesta conjuntura, diversos tipos de catalisadores sólidos têm sido estudados para a produção de biodiesel a partir de diferentes oleaginosas, tais como, o catalisador a base de SrO e ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> que foram aplicados na síntese de biodiesel a partir do óleo de milho e obtendo 95,2% de conversão (Al-SAADI, A, 2020). No trabalho de Dall'oglio D e colaboradores,(2021), o catalisador a base de SnO<sub>2</sub>/ZnO foi aplicado na produção de biodiesel utilizando óleo de soja e obtiveram conversão de 92 %. Em relação a obtenção de biodiesel a partir do óleo de fritura, os catalisadores a base de CaO e MgO foram avaliados quanta a atividade e apresentaram 96,47 % de conversão por rota metálica (SHABAN M., 2019).

Dentre os óxidos metálicos avaliados na catálise para biodiesel e reportados na literatura, a associação do estanho e o silício, é o foco do presente estudo, uma vez que estudos prévios indicaram uma boa atividade catalítica, tais como, Xie, Wang e Li (2011), que trabalharam com o catalisador SnO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> obtido pelo método de impregnação, tendo como fonte graxa a mistura do óleo de soja e ácido oleico e obtiveram conversação ésteres de 81,6%. Além disso, o estanho tetraedrico combinado com silica em estruturas mesoporosas, como zeolitas e silicas, também vem sendo avaliados como catalisador heterogeneo do tipo ácido de Lewis, atraindo uma notavel atenção recetemente, pois apresentam admiravel atividade e selividade em uma serie de reações (FERRINI *et al*, 2017)

Diante dos interessantes resultados apresentados pela literatura, com ênfase na catálise heterogênea para a produção de biodiesel, o presente trabalho tem como objetivo



investigar a síntese de óxidos substituídos a base de  $\text{Sn}_{1-x}\text{Si}_x\text{O}_2$  pelo método dos precursores poliméricos, e avaliar sua atividade catalítica na produção de biodiesel a partir da reação de transesterificação e esterificação simultânea de óleo acidificado.

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 *Objetivo Geral:*

Investigar a influência da substituição parcial do Sn por Si na obtenção do sistema  $\text{Sn}_{1-x}\text{Si}_x\text{O}_2$  pelo método dos precursores poliméricos e avaliar a atividade catalítica dos óxidos substituídos na produção de biodiesel a partir da reação de transesterificação e esterificação simultânea de óleo acidificado.

### 2.2 *Objetivos Específicos:*

- ✓ Sintetizar catalisadores  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{Sn}_{0,95}\text{Si}_{0,05}\text{O}_2$ ,  $\text{Sn}_{0,90}\text{Si}_{0,10}\text{O}_2$ ,  $\text{Sn}_{0,85}\text{Si}_{0,15}\text{O}_2$  e  $\text{Sn}_{0,80}\text{Si}_{0,20}\text{O}_2$  pelo método dos precursores poliméricos;
- ✓ Avaliar a influência da substituição parcial do Sn por Si no sistema  $\text{Sn}_{1-x}\text{Si}_x\text{O}_2$  ( $x = 0,05; 0,10; 0,15; 0,20$ ) nas características estruturais, químicas, granulométrica e superficiais, através das respectivas técnicas de Difração de Raio X (DRX), Espectroscopia de Infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), Distribuição granulométricas por dispersão de Luz dinâmica (DG/DLS) e análise textural por adsorção de  $\text{N}_2$  (BET);
- ✓ Aplicar os catalisadores previamente obtidos ( $\text{SnO}_2$  e sistemas  $\text{Sn}_{1-x}\text{Si}_x\text{O}_2$ ), na síntese do biodiesel a partir de óleo acidificado (mistura de 85% de óleo de soja + 15 % de ácido oleico, simulando o óleo residual), através da rota etílica;
- ✓ Avaliar a eficiência catalítica através das caracterizações dos produtos dos testes catalíticos por cromatografia gasosa e índice de acidez.

### 3 REFERENCIAL TEÓRICO

#### 3.1 *Energias renováveis*

As energias renováveis são oriundas dos ciclos de radiação natural solar, fonte primária de quase toda a energia disponível no planeta Terra, e por isso, são praticamente inesgotáveis, não alteram o balanço térmico terrestre e configuram-se como um grupo que pode ser denominado de não convencionais, ou seja, não derivada de combustíveis fósseis, essas fontes renováveis de energia podem e devem ser utilizadas de forma sustentável, de maneira que minimize os impactos ambientais. (PACHECO, 2006).

A partir disso, e em busca de um crescimento econômico sustentável, é necessário aumentar a oferta de energia para garantir a produção industrial e o bem-estar das pessoas. (PAIXÃO E MIRANDA, 2018). E na opinião de Carneiro *et al* (2018) A maior parte das demandas de energia da sociedade ainda é atendida por combustíveis fósseis. Porém, essa fonte vem sendo substituída por outra renovável, menos agressiva ao meio ambiente e com melhor custo/benefício. Segundo Paixão e Miranda (2018) o Brasil conta com um histórico de destaque no desenvolvimento de energias renováveis e, com potencial para avanços. De acordo com Borges *et al* (2017):

O Brasil é um dos países que possui maior abundância de energia renovável do mundo, e diferente dos outros países, possui algumas vantagens para liderar a agricultura de energia. Uma das vantagens que se destaca é a capacidade de incorporar novas áreas à agricultura para geração de energia sem competir com a agricultura de alimento e com impactos ambientais limitados ao socialmente aceito.

De acordo como Lôbo e Leitão (2011) às energias renováveis são combustíveis que usam como matéria-prima elementos renováveis da natureza como: a energia eólica, energia hídrica, energia solar e biomassa, entre outras.

A biomassa que é a fonte renovável para a produção de “combustíveis limpos”, ou seja, os biocombustíveis, que abarcam o etanol e o biodiesel. Pacheco (2006) afirma que a biomassa:

É a energia química produzida pelas plantas na forma de hidratos de carbono através da fotossíntese. Plantas, animais e seus derivados são biomassa. Sua utilização como combustível pode ser feita na sua forma bruta ou através de seus derivados. Madeira, produtos e resíduos agrícolas, resíduos florestais, excrementos animais, carvão vegetal, álcool, óleos animais, óleos vegetais, gás pobre, biogás são formas de biomassa utilizadas como combustível.

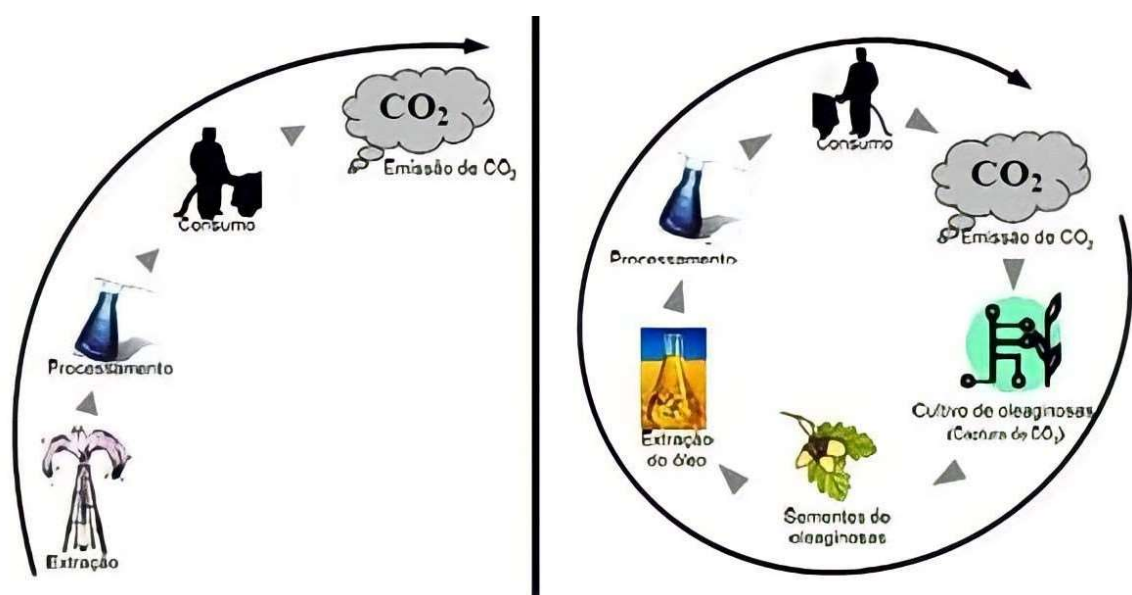
Dos combustíveis produzidos a partir da biomassa, ou seja, os biocombustíveis, é cabível destacar o biodiesel.

### 3.2 Biodiesel

Nos últimos anos o mundo vem buscando fontes de energia que não sejam derivadas de combustíveis fósseis e também maneiras de diminuir o efeito estufa, na visão de BAGAROLO *et al* (2019) O biodiesel representa uma alternativa importante na busca de novos combustíveis, visto ser uma fonte de energia renovável, além de contribuir menos para o efeito estufa.

Encanação (2008) afirma que o biodiesel permite que se estabeleça um ciclo fechado de carbono no qual o CO<sub>2</sub> é absorvido quando a planta cresce e é liberado quando o biodiesel é queimado na combustão do motor, esse ciclo é demonstrado na Figura 1.

**Figura 1:** Ciclo Aberto do Carbono do Diesel e Ciclo Fechado do Carbono do Biodiesel



Fonte: (Carvalho, 2006)

Barbosa (2020) alega que mundialmente os óleos vegetais mais utilizados para a produção de biodiesel são o óleo de soja, canola e palma. Barbosa (2020) também informa que além dos famosos óleos de soja e milho, pesquisadores brasileiros destacam o uso de óleos para produção de biodiesel como palma (dendê) macaúba e canola.

O óleo residual urbano e industrial, se descartado de maneira inadequada, terá impactos negativos na economia, na sociedade, e no meio ambiente. Uma alternativa é a adoção de políticas públicas de incentivo ao reaproveitamento e reciclagem do valor desses resíduos em cadeias produtivas (como o biodiesel) (FIN et al, 2018).

A reciclagem do óleo residual tem aspectos importantes, principalmente na educação, cultura, saúde, meio ambiente, economia, sociedade, política e instituições. Embora apresente diversas vantagens, uma delas a proteção ambiental, no entanto, raramente é utilizada em nosso país (MODESTO et al, 2018).

De acordo com Fernandes *et al* (2008) grande quantidade de óleo de fritura é gerado, cujos destinos incluem a produção de sabão, de massa de vidraceiro e de ração animal, mas também boa parte de seu volume não é aproveitado. Ainda na visão de Fernandes *et al* (2008):

É sabido que cada litro de óleo despejado no esgoto tem capacidade para poluir cerca de um milhão de litros de água. Ao ser jogado no esgoto encarece o tratamento dos resíduos em até 45%. Sua presença nos rios cria uma barreira que dificulta a entrada de luz e a oxigenação da água, comprometendo assim, a base da cadeia alimentar aquática e contribuindo para a ocorrência de enchentes. Além disso, a decomposição do óleo de cozinha emite metano na atmosfera, uma espécie de gás inodoro, incolor, que quando adicionado ao ar atmosférico transforma-se em mistura de alto teor explosivo. O metano é um dos principais gases que causam o efeito estufa contribuindo para o aquecimento da Terra.

Segundo Cardoso *et al* (2020) a procura por fontes de energias alternativas que não agredissem ao meio ambiente motivou a inserção do biodiesel na matriz energética brasileira, visando à substituição dos combustíveis advindos do petróleo. Barboza e Thomé (2010) discutem que o biodiesel pode ser usado em qualquer motor de ciclo diesel, com pouca ou nenhuma necessidade de adaptação, dependendo do percentual da mistura.

Do ponto de vista de Moura (2010) as misturas binárias de biodiesel e óleo

diesel de petróleo são designadas pela abreviação BX, onde X é a porcentagem de biodiesel na mistura. Por exemplo, B2 significa a mistura corresponde a 2% de biodiesel e 98% de diesel. Segundo a Lei 11.097/2005, o biodiesel pode ser definido como um combustível renovável alternativo. A utilização do biodiesel passou a ser obrigatória no Brasil a partir de 2008 e desde essa implementação da obrigatoriedade, o teor de mistura com o diesel fóssil evoluiu de 2% para 12%. Em março de 2018, a adição de 10% de biodiesel ao diesel fóssil vendido no território nacional entrou em vigor, em cumprimento à Lei 13.263/2016.

Quimicamente falando o biodiesel é definido por Barboza e Thomé (2010) como, uma mistura de ésteres monoalquílicos de ácidos graxos de cadeia longa, derivado de fontes de lipídios renováveis, e os mesmos informam que essas fontes renováveis podem ser óleos vegetais tais como óleo de soja, girassol, algodão, mamona, entre outros, ou ainda de gorduras animais. A literatura relata que a reação de transesterificação é bastante utilizada na síntese de biodiesel.

O químico belga G. Chavanne, é o inventor do biodiesel, em 1937 ele patenteou a reação de transesterificação, reação essa que gera tanto o biodiesel quanto a glicerina. É relatado por Encarnação (2008) que começava-se a perceber que a remoção da glicerina da molécula original de óleo vegetal gerava um combustível muito mais apropriado para os motores do tipo diesel.

Conforme Gusmão (2019) a Universidade Federal do Ceará foi pioneira no Brasil no desenvolvimento de pesquisas e testes com esse tipo de combustível. (Biodiesel). Segundo Costa et al (2013) em 1980, no Brasil, a primeira patente de combustíveis a base de óleos vegetais é registrada, sob número PI — 8007957, pelo Doutor Expedito Parente. Vasconcelos (2016) afirma que:

O biodiesel, é uma fonte de energia renovável, no qual pode ser produzido basicamente através de uma mistura de uma matéria prima no qual pode ser produzido basicamente através de uma mistura de uma matéria prima, que pode ser um óleo ou gordura, mais álcool etílico ou metílico, podendo ou não ter a presença de um catalisador que vai acelerar a reação química.

As reações químicas que transformam gorduras e/ou óleos em biodiesel e glicerina são a reação de esterificação e a de transesterificação. A reação de esterificação é definida por Araújo, Carvalho e Souza (2009) esterificação é uma reação química reversível na qual um ácido carboxílico reage com um álcool produzindo éster

e água. De acordo com Cardoso et al (2020):

A esterificação consiste na obtenção de ésteres a partir da reação entre um ácido graxo como óleos vegetais e gordura animal e um álcool (metanol, etanol, propanol e butanol), obtendo a partir dessa reação novos ésteres metílicos ou etílicos e água como produtos.

A produção de biodiesel por rota de esterificação vem se destacando, pois são aplicados álcoois de cadeias curtas. Por causa da alta reatividade esses álcoois de cadeia curta tem-se um menor impedimento estérico, comparado aos álcoois de cadeia longa, com isso menor possibilidade velocidade da reação por implemento estérico. (OSATIASHIANI et al., 2016). A Figura 2 apresenta como ocorre a reação generica de esterificação para a síntese do biodiesel.

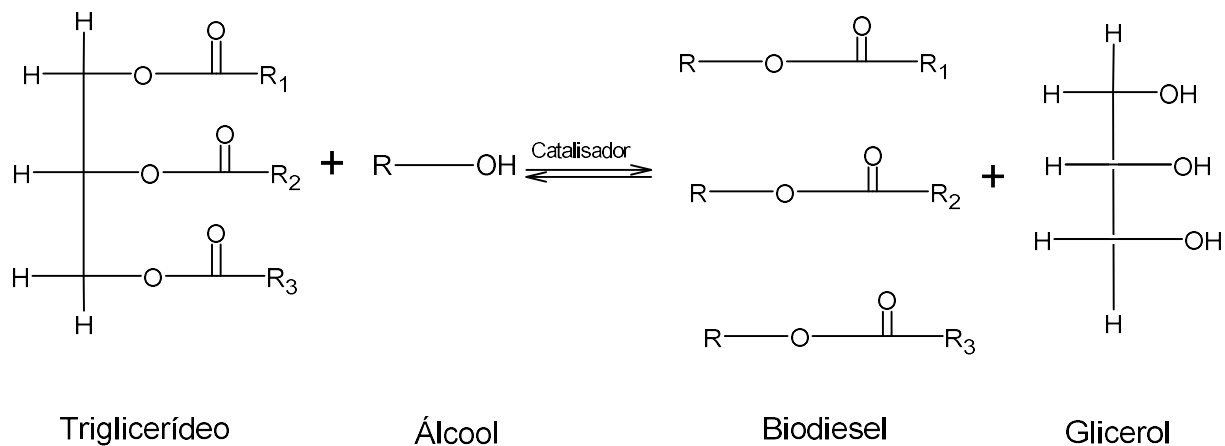
**Figura 2:** Reação de Esterificação



**Fonte:** Adaptação de Araújo, Carvalho e Souza (2009)

Segundo Gusmão (2019) a transesterificação para produção de biodiesel é um processo que envolve efeitos de transferência de massa e de reação química. De acordo com a literatura na produção de biodiesel por transesterificação, ocorre a partir de uma molécula de triglicerídeo (óleo) reagindo com álcool de cadeia curta (geralmente o metanol) em uma proporção 1:6 de álcool:óleo e na presença de um catalisador, formando três moléculas de ésteres (biodiesel) e como subproduto uma molécula de glicerina (NASCIMENTO, 2018)

Do ponto de vista de Tebas *et al* (2017) a reação de transesterificação é reversível, por isso há a necessidade de se adicionar um catalisador, para acelerar a reação, e o álcool deve ser adicionado em excesso. Na Figura 3 é possível visualizar a reação genérica de transesterificação para a produção do biodiesel.

**Figura 3:** Reação de transesterificação

**Fonte:** Adaptação de Araújo, Carvalho e Souza (2009)

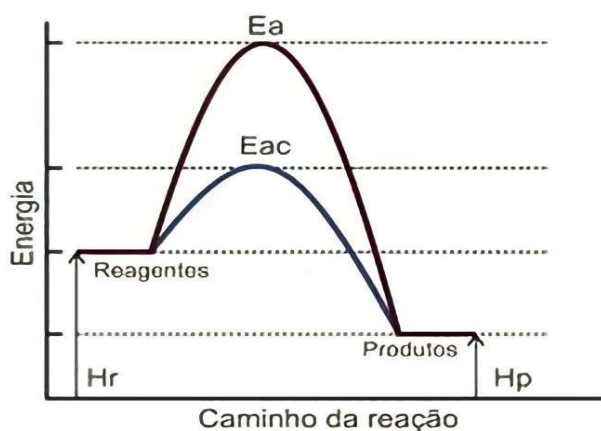
Segundo Encarnação (2008), o álcool é adicionado em excesso a fim de permitir a formação de uma fase separada de glicerol e deslocar o equilíbrio para um máximo rendimento de biodiesel, devido ao caráter reversível da reação. De acordo com Gusmão (2019) o metanol é mais utilizado devido ser mais barato e pelo fato da metanólise apresentar maiores rendimento e menos tempo de processo, sobretudo na separação dos produtos.

### **3.3 Catálise homogênea e heterogênea e sua importância na síntese de biodiesel**

Bruan (2018) alega que o fenômeno da catálise é baseado na diminuição da energia de ativação de uma reação através de um mecanismo alternativo proporcionado pela interação entre os reagentes e o catalisador. Na Figura 4 é desmostrado a influencia que o catalisador possui na variação da energia de ativação.



**Figura 4:** Energia de ativação ( $E_a$ ) e Entalpia ( $H$ ) de uma reação com e sem catalisador



Fonte: Bruan (2018)

Do ponto de vista de Bernardo-Gusmão, Pergher e Santos (2017) A catálise é de vital importância para a indústria química: mais de 80% dos produtos químicos industriais passam em pelo menos uma etapa de sua fabricação por um processo catalítico.

A partir da informação fornecida pelos autores citados anteriormente e realizando uma busca simples na literatura é possível encontrar uma diversidade de catalisadores e técnicas catalíticas, sendo destacadas as técnicas classificadas como catálise homogênea ou catálise heterogênea, onde a catálise heterogênea é mais utilizada por proporcionar uma facilidade maior da separação do catalisador com os produtos formados.

Segundo Lisboa (2019) A catálise homogênea envolve o uso de catalisadores na mesma fase dos reagentes e produtos da reação, sendo as principais classes os catalisadores básicos e ácidos.

A catálise heterogênea segundo Silva, Santini e Brasil (2018) é aquela onde o catalisador e os reagentes, se encontram em fases diferentes e se dá pela adsorção dos reagentes à superfície do catalisador. Também é afirmado pelos mesmos, que sua função é reduzir a energia de ativação, aumentando assim a velocidade da reação.

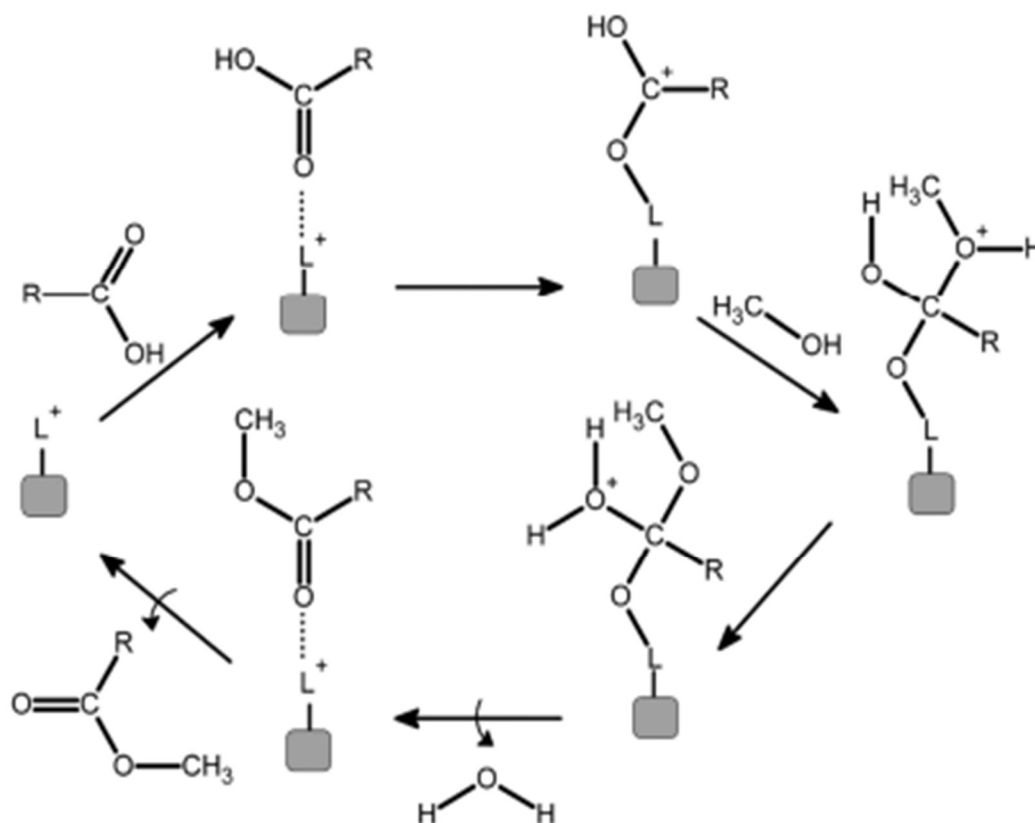
De acordo com Moreira (2018), sólidos que possuem sítios ácidos e/ou básicos de Lewis estão entre os mais testados como potenciais catalisadores heterogêneos para a produção de biodiesel.

Os ácidos de Lewis de receberem um par de elétrons já as bases de Lewis são todas as substâncias quem possuem a capacidade doar um par de elétrons (SOUZA & SILVA, 2018). Os ácidos de Brønsted são aqueles que sendem um próton a uma reação (SOUZA & SILVA, 2018)

Bueno (2019) afirma que os catalisadores ácidos de Brønsted para a são mais ativos em reações de esterificação, enquanto que ácidos de Lewis são mais ativos em reações de transesterificação. Isso ocorre porque na esterificação trabalha-se com os ácidos graxos que são bons doadores de prótons já na transesterificação o mecanismo da reação envolve os triglicerídeos que são bons receptores de elétrons. (CORDEIRO et al, 2011; BUENO, 2019; MOREIRA, 2018)

Para uma melhor compreensão da ação destes catalisadores, segue o mecanismo geralmente associado a ação de ácidos Lewis em reações de esterificação ilustrado na Figura 5 (MOREIRA,2018).

**Figura 5:** Esquematização simplificada do processo de transesterificação por catálise heterogênea com sítios ácidos



Fonte: Cordeiro et al (2011)

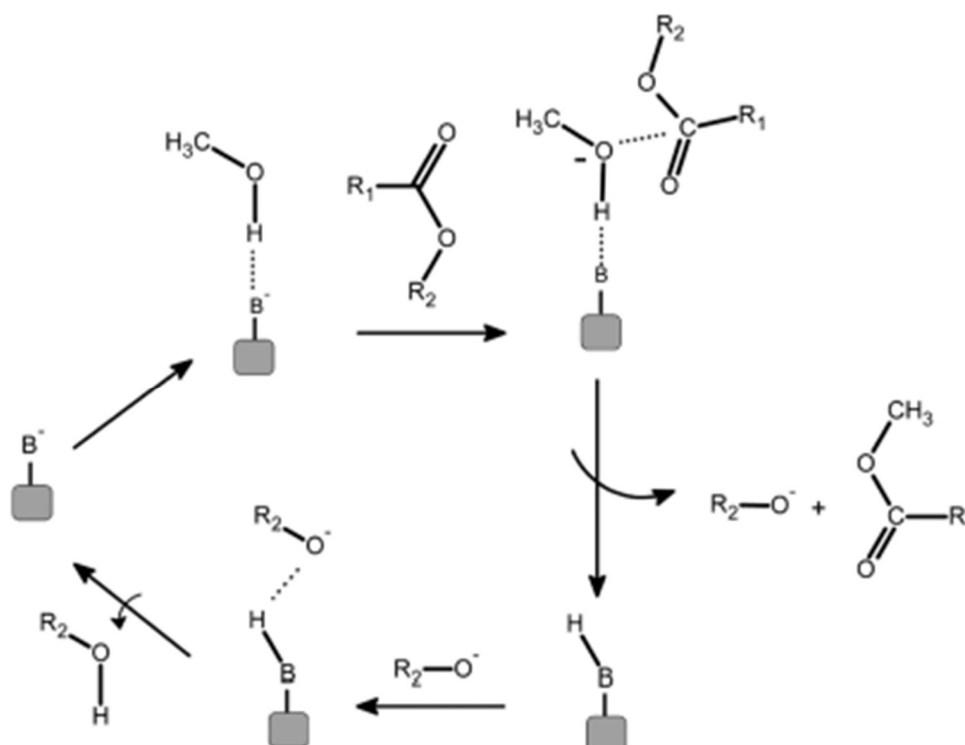
De acordo com Cordeiro et al (2011) na Figura 5:

Pode ser observado que as moléculas de ácidos graxos são adsorvidas na superfície do catalisador e, devido à interação ácido-base entre o par de elétrons do oxigênio carbonílico do ácido graxo e o metal presente na estrutura do catalisador, há um aumento na densidade de carga positiva no carbono carbonílico, favorecendo o ataque nucleofílico do par de elétrons da hidroxila alcoólica com a consequente formação de um intermediário tetraédrico. Este intermediário elimina uma molécula de água e o monoéster graxo formado permanece adsorvido na superfície do catalisador. Com a desorção do monoéster, a superfície do catalisador fica livre para participar dos próximos ciclos catalíticos.

Para uma boa compreensão das catalisadas consideradas bases de Lewis em reações de transesterificação é mostrado na Figura 6 o mecanismo do geral (MOREIRA,2018). De acordo com Cordeiro et al (2011):

Pode ser observada a interação entre o sítio básico de Lewis do catalisador com uma molécula de álcool em uma reação de transesterificação. Esta interação ácido-base favorece o ataque nucleofílico do par de elétrons do oxigênio da hidroxila alcoólica ao carbono da carbonila do éster reagente, com a consequente formação de um intermediário tetraédrico que vai dar origem a outra molécula de éster e um íon alcóxido. O alcóxido remove um próton da superfície do catalisador, com a formação de outra molécula de álcool, regenerando assim o sítio básico do sólido catalítico, que fica novamente disponível para participar de um novo ciclo de catálise.

**Figura 6:** Esquematização simplificada do processo de transesterificação por catálise



Fonte: Cordeiro et al (2011)

No ponto de vista de Moreira (2018):

Nas catálises ácida e alcalina, independentemente de o mecanismo ser homogêneo ou heterogêneo, o ataque nucleofílico acontece, respectivamente, pelo favorecimento das cargas positivas na carbonila dos glicerídeos e negativas no oxigênio do álcool.

A literatura mostra através de muitos estudos que apesar da catalise homogênea para a síntese do biodiesel, possuir seletividade reacional, podendo ser quimiosseletivos ou esteros seletivos, além de vantagem em relação á transferência de massa, uma vez que os reagentes e catalisadores possuem a mesma fase, estes também apresentam algumas desvantagens quando comparada a catalise heterogênea (FERREIRA et al, 2022). E os estudos vem mostrando resultados satisfatórios, compensando com as vantagens dos catalisadores sólidos, como possibilidade de recuperação e reutilização (OWECHUKWU *et al* 2022), além de permitir a obtenção da glicerina como co-produto da reação com maior qualidade, devido a capacidade desses catalisadores serem mais faceis de serem separados, tendo assim, menor impurezas na glicerina produzida, e com isso aumenta o valor agregado dela (MOTA e Monteiro, 2013).

Dentro desse contexto de catalisadores sólidos que são reportados na literatura com resultados promissores na conversão em biodiesel, apesar de possuírem também desvantagens em relação as condições reacionais mais severas, podemos citar o trabalho de Luo, Y. et al., 2017, em quem mostram a aplicação de 4% catalisador MNSZ para a produção de biodiesel a partir do óleo de soja em um reator, utilizando razão óleo: álcool metanol 1:12, por 4h a 120°C e obtiveram conversão de 94,9%. Shaban, M., et al (2019) utilizou 6% de catalisador Cao/MgO em sistema de refluxo para realizar os testes catalíticos, tendo como fonte graxa, o óleo residual, em rota metanólica em uma razão óleo:álcool 1:15, e após 120 min a 90° C obtiveram conversão de 96,47% em ésteres. Já Dall'oglio, D. et al., 2021, utilizaram 5% do catalisador a base de dióxido de estanho como fase ativa suportado em óxido de zinco ( $\text{SnO}_2/\text{ZnO}$ ) em uma razão óleo:álcool 1:12 a 150°C por 6h utilizando um reator e obtiveram 92% de conversão em biodiesel metílico de soja.

Na visão de Bruan (2018) os óxidos metálicos são uma importante classe de materiais com atividade catalítica. E com a evolução das pesquisas científicas, de acordo com Cardoso (2005) surgiu a possibilidade de se combinar as propriedades de dois ou mais compostos inorgânicos distintos, em um único material com

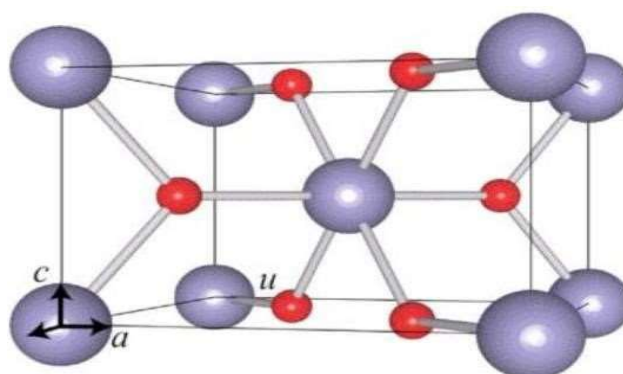
propriedades e desempenhos específicos. Dessas combinações o presente trabalho vem destacar os óxidos substituídos a base de estanho e silício.

### 3.4 Óxidos de $\text{SnO}_2$ e de $\text{SiO}_2$ (puros e modificados)

Cardoso (2005) estuda a união das características do  $\text{SnO}_2$  e do  $\text{SiO}_2$ , e relata que caráter anfotérico do  $\text{SnO}_2$  disperso na matriz de sílica permite a imobilização de várias espécies químicas, ácidas ou básicas, resultando numa ampla aplicação deste material.

O  $\text{SnO}_2$ , popularmente conhecido como cassiterita, exibe um band-gap de 3,5 — 4,0 eV a temperatura ambiente (300k), sendo classificado como um semicondutor do tipo-n (JI et al. 2003). O desenvolvimento de materiais contendo cátions de Sn trata-se de um tema bastante atrativo para o desenvolvimento de sistemas catalíticos, devido a indicativo da existência de sítios ativos Sn (IV) coordenado tetraédricos, que facilitam os mecanismos de conversão (dos SANTOS et al., 2021). A Figura 7 mostra a estrutura cristalina do dióxido de estanho ( $\text{SnO}_2$ ), que possui estrutura tetragonal do tipo rutilo, com grupo espacial  $P42/mnm$  (Costa et al., 2018).

**Figura 7:** Estrutura cristalina do  $\text{SnO}_2$



Fonte: Silva (2016)

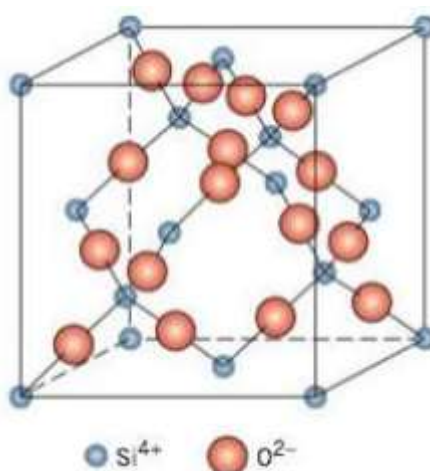
Dentre os trabalhos que reportam o dióxido de estanho associados a outros materiais como suporte ou como fase ativa suportados ou mesmo como óxidos mistos ou binários (dopados), tais como podemos citar:  $\text{SnO}_2$  dopado com Ni como catalisador heterogêneo na transesterificação de óleos vegetais (de SOUSA et al, 2017). Shen et al., 2022, que empregaram o  $\text{SnO}_2$  como suporte formando catalisador mesopososos  $\text{WO}_x/\text{SnO}_2$  para a produção de bioaditivos; Moliner, Roman-Leshkov e

Davis (2010) utilizaram uma zeolite de poros grandes contendo estanho (Sn-Beta), na isomeração da glicose em água; e Sahar et al., 2022, que aplicou o dióxido de silício como fase ativa suportado como sistema Core-Shell  $\text{SnO}_2@\text{Mn-ZIF}$  e utilizou como catalisador bifuncional para a produção de biodiesel.

Braun (2018) afirma que em óxidos mistos ricos em Si, a acidez de Brønsted é gerada pelos grupos OH presentes na superfície do silício. O dióxido de silício também conhecido como sílica é um óxido de silício com a seguinte fórmula química  $\text{SiO}_2$ . Segundo Macedo (2017):

A estrutura cristalográfica é baseada em unidades de tetraedro de  $\text{SiO}_4$ , em que cada átomo de silício é ligado a quatro átomos de oxigênio e cada átomo de oxigênio é ligado a dois átomos de silício (pontes de siloxanos). A superfície dos grãos de sílica é recoberta por grupos hidroxila, denominados grupos silanóis ( $\equiv\text{Si-OH}$ ). São os responsáveis pela reatividade da sílica, desempenhando papel importante nos processos envolvendo a superfície. A Figura 8 mostra essa estrutura cristalina.

**Figura 8:** Estrutura cristalina do  $\text{SiO}_2$

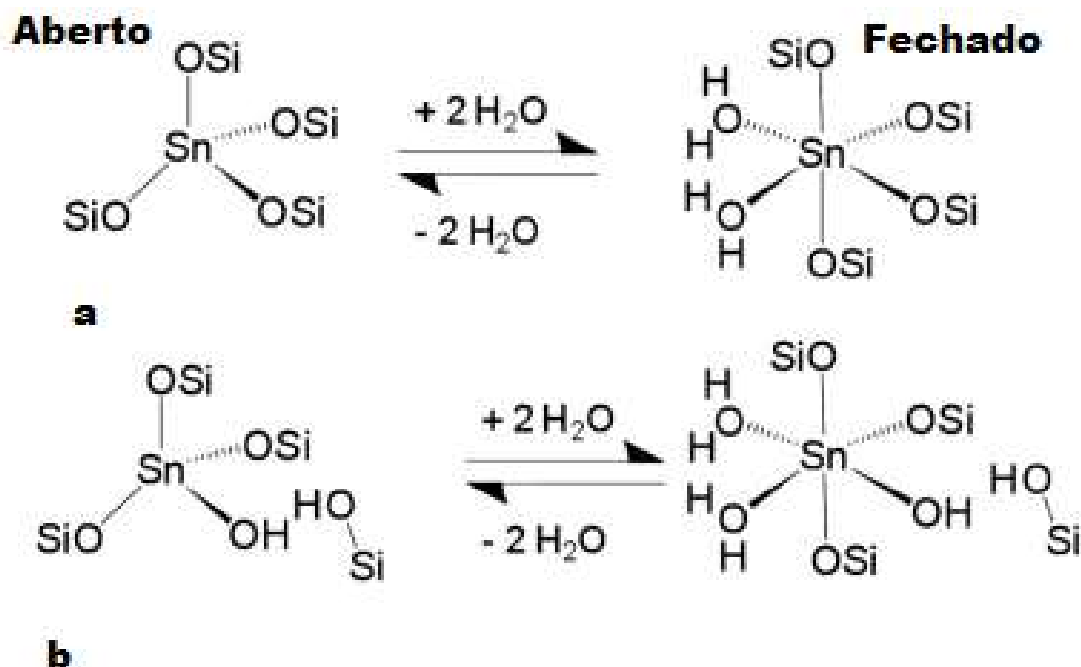


Fonte: Callister, 2007

Através das reações apresentadas na Figura 9, em que é observado a interação dos compostos recebendo ou doando moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$ , a sílica ou  $\text{SiO}_2$  pode ser tetraédrica, octaédrica, enquanto o Sn dependendo da configuração, pode ser hexacoordenado ou também tetracoordenado. Este processo é quem está determinando se os sítios serão hidratados ou não; os sítios da esquerda (desidratados) são classificados com tetraédricos, já os da direita (hidratados) são classificados com octaédricos (dos SANTOS et al, 2021; FERRINI et al, 2017;

Bermejo- Deval, 2012).

**Figura 9:** Configuração dos centros catalíticos abertos e fechados da interação Sn(IV)-Si(IV).



Fonte: Adaptação Bermejo- Deval, 2012

### 3.5 Óxidos a base de estanho e silício aplicados na catálise

A produção de catalisadores a base de Sn e Si vem se destacando atualmente, pois ambos atuam como ácidos de Lewis, e devido ao Si ter caráter amorfo, possibilitando assim uma gama de aplicação, como a produção de biodiesel, lixiviação, fotocatalise, entre outras (dos SANTOS et al, 2021; FERRINI et al, 2017; Bermejo- Deval, 2012, 2017; RODEGHERI, 2021).

Alguns estudos são reportados na literatura com catalisadores a base de SnO<sub>2</sub> e SiO<sub>2</sub> puros, uma vez que os mesmos vêm apresentando resultados satisfatórios na produção de biodiesel. Alguns desses trabalhos são apresentados na Tabela 1, onde é possível observar que, quando utilizado óxidos mistos ou suportados de SnO<sub>2</sub> e SiO<sub>2</sub> obtém-se uma alta taxa de conversão em ésteres, em especial quando esses catalisadores são acidificados (superácidos). É importante ressaltar que a literatura não reporta materiais com SnO<sub>2</sub> dopado com Si para a aplicação na catalise heterogênea na síntese de biodiesel.





**Tabela 1:** Catalisadores a base de estanho e silício.

<b>Tipo do catalisador/ Quantidade utilizada (%)</b>	<b>Método de obtenção</b>	<b>Tipo de agitação</b>	<b>Tipo de reação/ Álcool utilizado/ razão molar álcool:óleo</b>	<b>Tempo e Temperatura de reação</b>	<b>Óleo utilizado</b>	<b>Taxa de conversão (%)</b>	<b>Referência</b>
<b>Super ácido SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/SnO<sub>2</sub> – SiO<sub>2</sub> (3,5%)</b>	Impregnação por via úmida	Processador ultrassônico 20 kHz	Transesterificação/ Metanol/13:1	45 min/ 65° C	semente de <i>Pistacia khinjuk</i>	88,0	Asif <i>et al</i> (2017)
<b>SnO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> (5%)</b>	Impregnação por via úmida	Agitação mecânica de 350 rpm	Transesterificação e esterificação/ Metanol/24:1	5 h/ 453 K	soja e ácido oleico	81,6	Xie, W., Wang, H., & Li, H. (2012)
<b>Super ácido SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/SnO<sub>2</sub> – SiO<sub>2</sub> (6%)</b>	Co- precipitação	350 rpm	Transesterificação/ Metanol/15:1	1,5h/ 150° C	cozinha residual	88,2	Lam, M. K., & Lee, K. T. (2010)
<b>Super ácido SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/SnO<sub>2</sub> – SiO<sub>2</sub> (6%)</b>	Co- precipitação	350 rpm	Transesterificação/ Metanol-etanol/9:1 e 6:1	1h/ 150° C	Soja	81,4	Lam, M. K., & Lee, K. T. (2011)
<b>SnO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> (5%)</b>	Sol-gel	Agitação Magnetica	Transesterificação/ Metanol/ 24:1	5h/ 125°C	Soja, Linhaça e Pinhão manso	30,0	Zarzzeka, Alves & Arroyo (2014)

**Fonte:** Elaboração Própria

Segundo a literatura existe diferentes tipos de métodos para a síntese de óxidos metálicos, como por exemplo os métodos, hidrotermal, precipitação, sol-gel, Pechini ou precursores poliméricos, entre outro (SANTOS, 2013; ASIF *et al*/ 2017; Lam & Lee, 2011, OSAZUWA *et al*, 2021). De acordo com Bergamaschi (2005) o método de precipitação consistenareação de íons metálicos com uma base de hidróxido ou carbonato resultando em um precipitado, na forma de pó.

O método sol-gel é de fácil identificação, pois envolver uma síntese de materiais, em um determinado momento, a transição de um sistema sol para um sistema gel; o termo sol é usado para definir uma dispersão de partículas coloidais que são estáveis em um fluido, enquanto o termo gel pode ser considerado como uma estrutura rígida composta de partículas coloidais (géiscoloidais) ou polímeros em cadeia, o sistema formado (gel de polímero) fixa a fase líquida em suas lacunas. (OSAZAWA, 2021).

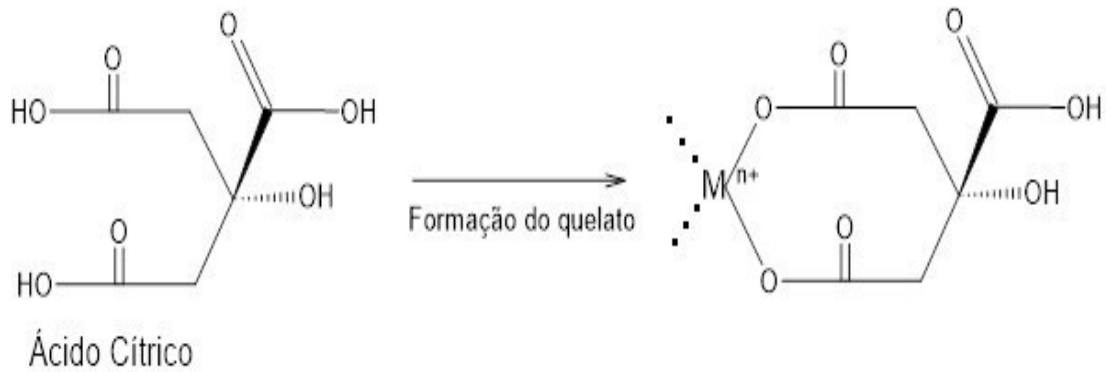
O método dos precursores poliméricos, também conhecido como Pechini modificado, de acordo com Costa *et al.* (2006) é um processo que permite a síntese de nanopós com tamanho de partícula controlado, alta pureza e homogeneidade química, este método também apresentar um custo relativamente baixo e não necessitar de aparelhagem sofisticada para sua realização.

### **3.6 Método dos Precursores Poliméricos**

O método Pechini foi desenvolvido por Maggio Pechini em 1967, tornou-se popular através de H. Anderson para a obtenção de pós de perovskita. A metodologia proposta por Maggio Pechini (1967) na síntese dos pós, foi utilizada uma relação molar de cítrico:cátion metálico de 4:1 e o etilenoglicol em uma razão de (40/60 %), em massa.

De acordo com Costa (2019) a relação ácido cítrico/metálico e ácido cítrico/etilenoglicol são fatores importantes na síntese de óxidos metálicos pelo método Pechini. Costa (2019) também afirma que a primeira relação está associada diretamente a estequiometria dos óxidos, buscando garantir que todos os cátions estejam quelados. A Figura 10 mostra uma reação de quelação de ácido cítrico e um cátion metálico.

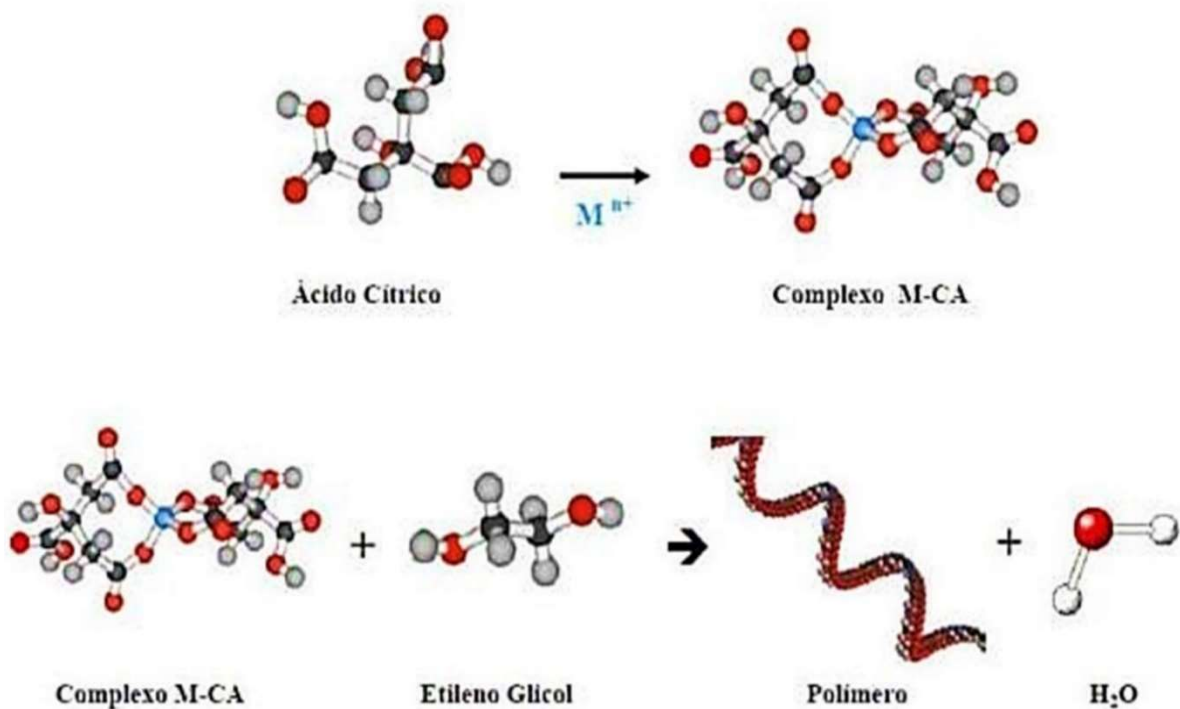
**Figura 10:** Representação de quelação entre o ácido cítrico e um cátion metálico



Fonte: Adaptação de Souza (2007)

Nascimento (2018) afirma que “a síntese pelo método dos precursores poliméricos consiste em obter uma resina polimérica, esta resina é obtida por meio sequencial de duas reações químicas básicas”, com é demonstrado na Figura 11.

**Figura 11:** Reações que ocorrem no método dos precursores poliméricos



Fonte: SILVA, 2016

Segundo Nascimento (2018) “A primeira reação consiste na reação entre um cátion metálico com um ácido carboxílico em meio aquoso, com a finalidade de se obter um complexo metálico estável”. Já a segunda reação ocorre com complexo quelato estável reagindo com um álcool polihidróxido, geralmente o etileno glicol, que possui dois grupos hidroxilas (-OH), como resultado dessa reação obtém-se um poliéster, este consistindo do metal totalmente distribuído ao longo da estrutura da resina (LOPES et al., 2014).

A síntese de materiais de SnO<sub>2</sub> e SiO<sub>2</sub>, puros e modificados é comumente reportado na literatura por diversos métodos, como já reportado na Tabela 1. No entanto, a obtenção pelo método dos percussores poliméricos é um diferencial na síntese dos sistemas SnO<sub>2</sub> dopado Si, uma vez que não é reportado na literatura aplicação do mesmo na síntese desses materiais.

## 4 METODOLOGIA

### 4.1 Localização da Pesquisa

O desenvolvimento da pesquisa ocorreu no Centro de Ciências e Tecnologia da Universidade Estadual da Paraíba – UEPB, Campus I, no laboratório de síntese inorgânica e quimiometria (LABSIQ) onde foram sintetizadas as sínteses dos catalisadores, bem como no Centro de Ciências e Tecnologia da Universidade Federal de Campina Grande – UFCG, Campus I, no laboratório de síntese de materiais cerâmicos (LabSMaC) onde foram realizados os testes catalíticos na produção de biodiesel. Tendo também a parceria do núcleo de pesquisa do laboratório de combustíveis e materiais (LACOM) da Universidade Federal da Paraíba, onde foram realizadas algumas caracterizações.

### 4.2 Síntese dos catalisadores a partir do método dos precursores poliméricos.

Para a preparação dos óxidos substituídos ( $\text{Sn}_{1-x}\text{Si}_x\text{O}_2$  para  $x = 0,05; 0,10; 0,15; 0,20$ ) através do Método dos Precursores Poliméricos foram utilizados os reagentes apresentados na Tabela 2.

**Tabela 2:** Reagentes utilizados na síntese dos óxidos substituídos

Reagentes	Fórmula química	Pureza %	Fabricante	Função dentro da reação
Ácido Cítrico	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$	U. S. P.	Synth	Complexação dos íons metálicos
Etilenoglicol	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$	P. A.	Synth	Polimerização
Ácido nítrico	$\text{HNO}_3$	P.A. ACS.	Alphatec	Abrir a amostra
Cloreto de estanho II Dihidratado	$\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	P. A.	Neon	Precursor
Ortosilicato de tetraetilo (TEOS)	$\text{SiC}_8\text{H}_{20}\text{O}_4$	P. A.	Aldrich	Precursor
Água	$\text{H}_2\text{O}$	-	-	Solvente

Fonte: Elaboração própria, 2022

As sínteses dos sistemas  $\text{Sn}_{1-x}\text{Si}_x\text{O}_2$  ocorreram em três estágios: síntese do

citrato de estanho, síntese do citrato de silício e então a síntese das estruturas cristalinas dos óxidos substituídos proposto  $\text{Sn}_{1-x}\text{Si}_x\text{O}_2$ , pelo método dos precursores polimérico derivado do método Pechini, conforme descrito no trabalho de QUEIROZ *et al.*, 2015; NASCIMENTO, 2018; ARAÚJO, 2020.

#### **4.2.1 Síntese do citrato de estanho**

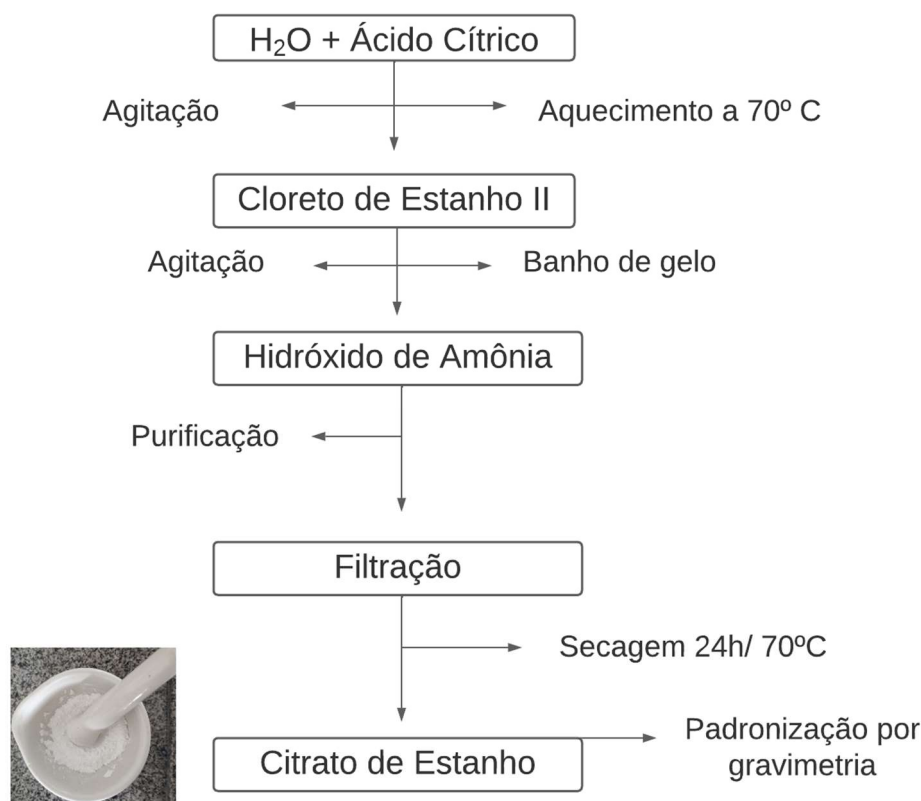
A síntese do citrato de estanho decorreu através do método de precipitação, baseada em Nascimento (2018), utilizando a relação de 1 mol de estanho para 3 mols de ácido cítrico. Inicialmente em um béquer foi adicionado uma massa de ácido cítrico estequiometricamente calculada e dissolvida em água destilada sob agitação constante e aquecida em temperatura de 70° C.

Logo após, foi adicionado o cloreto de estanho também estequiometricamente calculado, mantendo a agitação constante e temperatura de 70° C até total dissolução. Em seguida o béquer contendo a solução foi levada para um banho de gelo, até a temperatura atingir cerca de 0° C, quando foi adicionado o hidróxido de amônio com o auxílio de uma bureta gota a gota, para que ocorresse a precipitação do citrato de estanho. Neste momento mediu-se o pH da solução sobrenadante, para verificar se ele estava menor ou igual a 3, para evitar a formação de Sn metálico ou de  $\text{Sn}(\text{OH})_4$ .

O material foi levado para a geladeira para a sua conservação e decantação, em seguida o material passou subsequentes processos de lavagem a fim de eliminar a presença dos cloretos, sendo confirmado através do teste com  $\text{AgNO}_3$ . Após o material foi filtração a vacuo, e levado a estufa a 70° C por 24 h para secagem, por fim pulverizado e armazenado na geladeira.

Foi realizada gravimetria do citrato de estanho obtido na etapa anterior a fim de se obter o valor do número de mol de Sn presentes em 1 g de citrato. O teste foi realizado triplicata, onde pesou-se 3 cadinhos distintos, em seguida nos mesmos adicionou-se 1 g do material obtido e foram levados para o forno mufla a 1000°C por 2h, conforme apresentado no Fluxograma 1.

### Fluxograma 1: Síntese do Citrato de Estanho

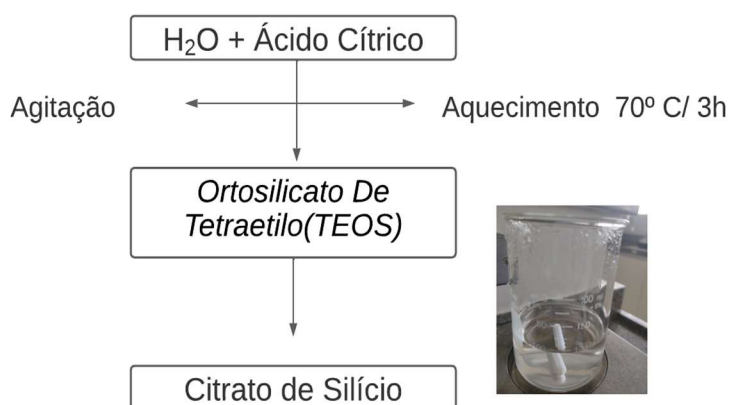


Fonte: Elaboração Própria, 2022

#### 4.2.2 Síntese do citrato de silício

A produção do citrato de silício ocorreu baseada em Araújo (2020) pelo método dos Precursores Poliméricos. A princípio foram realizados os cálculos estequiométricos, considerando o princípio do método, 1 mol de silício para 3 mols de ácido cítrico. Inicialmente o ácido cítrico foi solubilizado em água destilada e então foi adicionado o TEOS, que ocorreu lentamente, mantendo a agitação constante e o aquecimento de 70° C por 3 horas para a solubilização completa e formação do citrato de silício. O material obtido foi utilizado em seguida para a obtenção dos óxidos mistos. O Fluxograma 2 apresenta as etapas da síntese do citrato de silício.

## Fluxograma 2: Síntese do citrato de silício



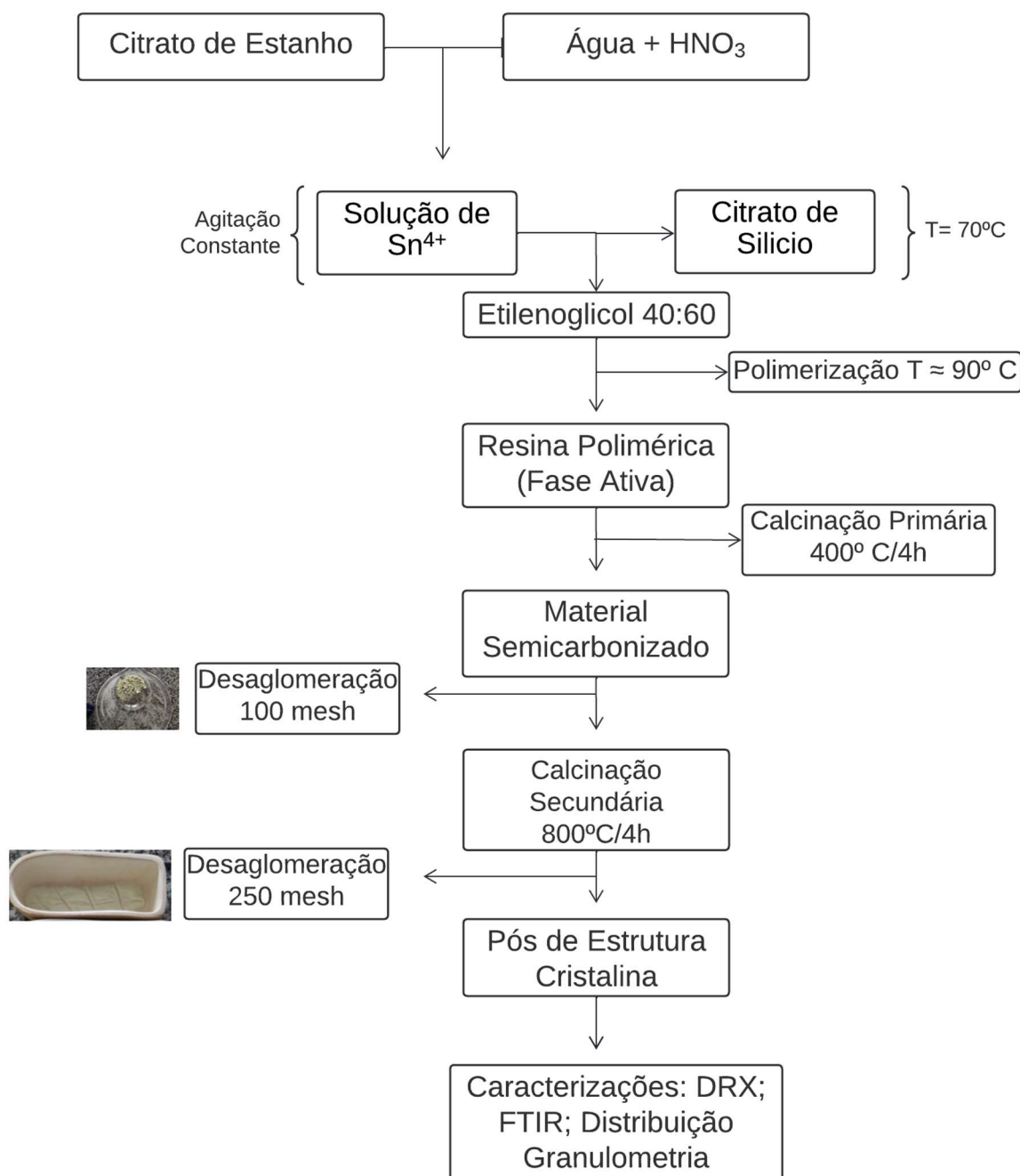
Fonte: Elaboração Própria, 2022

### 4.2.3 Síntese dos óxidos mistos $Sn_{1-x}Si_xO_2$ ( $x = 0,05; 0,10; 0,15; 0,20$ )

A síntese dos óxidos mistos constituiu-se da mistura dos dois citratos anteriormente preparados, mistura essa que ocorreu a 70° C sob agitação constante. De início foi pesadado o valor estequiométrico calculado do citrato de estanho, depois no mesmo foi adicionado uma pequena quantidade de água destilada para formação de uma suspensão com consistência de uma pasta branca, em seguida essa suspensão é levada para a agitação dentro da capela para então adicionar uma certa quantidade de ácido nítrico até que a solução atinja a fase líquida com a mudança da colocação da suspensão de cor branca para uma amarelada quase transparente. Nesse processo ocorre liberação de íons  $NO_x$ , e ele é feito para abrir a amostra deixando só os íons  $Sn^{4+}$ . Então foi verificada a temperatura mantendo em 70°C para começar a adição do citrato de silício lentamente, para que assim ele entre na rede do estanho, sempre verificando a temperatura, buscando manter a mesma entre 65° C – 70 ° C.

Logo após, foi introduzido o etilenoglicol em uma proporção massa- massa de 60:40 (ácido cítrico: etilenoglicol) sob agitação constante. Em seguida aumentou-se a temperatura para 90° C, por aproximadamente 2 horas, com intuito de favorecer a polimerização da reação e a redução de 50% a 75% do volume da solução, formando assim uma resina polimérica viscosa, condição de redução em que as vezes pode ocorrer liberação de íons  $NO_x$  remanentes. O poliéster formado foi então pirolisado através da calcinação, com isso formou-se pós de estrutura cristalina, conforme descrito no Fluxograma 3.



**Fluxograma 3:** Síntese dos catalisadores substituídos

Fonte: Elaboração Própria, 2022

#### 4.3 Testes catalíticos na síntese de biodiesel

Para a produção do biodiesel partiu-se de uma mistura de oleaginosa entre o óleo de soja e ácido oleico, sendo 85% e 15% respectivamente, simulando um óleo residual. Os materiais utilizados estão descritos na tabela 3.

**Tabela 3:** Tabela de reagente para síntese do biodiesel

Reagentes	Fórmula química	Pureza %	Fabricante
Óleo de soja		Comercial	Liza
Ácido oleico	$C_{18}H_{34}O_2$	PA	Dinâmica
Álcool etílico	$C_2H_5OH$	Absoluto	Neon
Catalisador	$Sn_{1-x}Si_x$	-	-

Fonte: Elaboração Própria

As reações de transesterificação e esterificação simultâneas ocorreram em um Reator Parr por rota etílica. As condições reacionais para a realização dos testes catalíticos foram baseadas em alguns trabalhos reportados na literatura (Xie, Wang, Li, 2011; Lam, Lee, 2010; Torres, 2020; Lam, Lee, 2011) e estão descritas na tabela 4.

**Tabela 4:** Condições experimentais

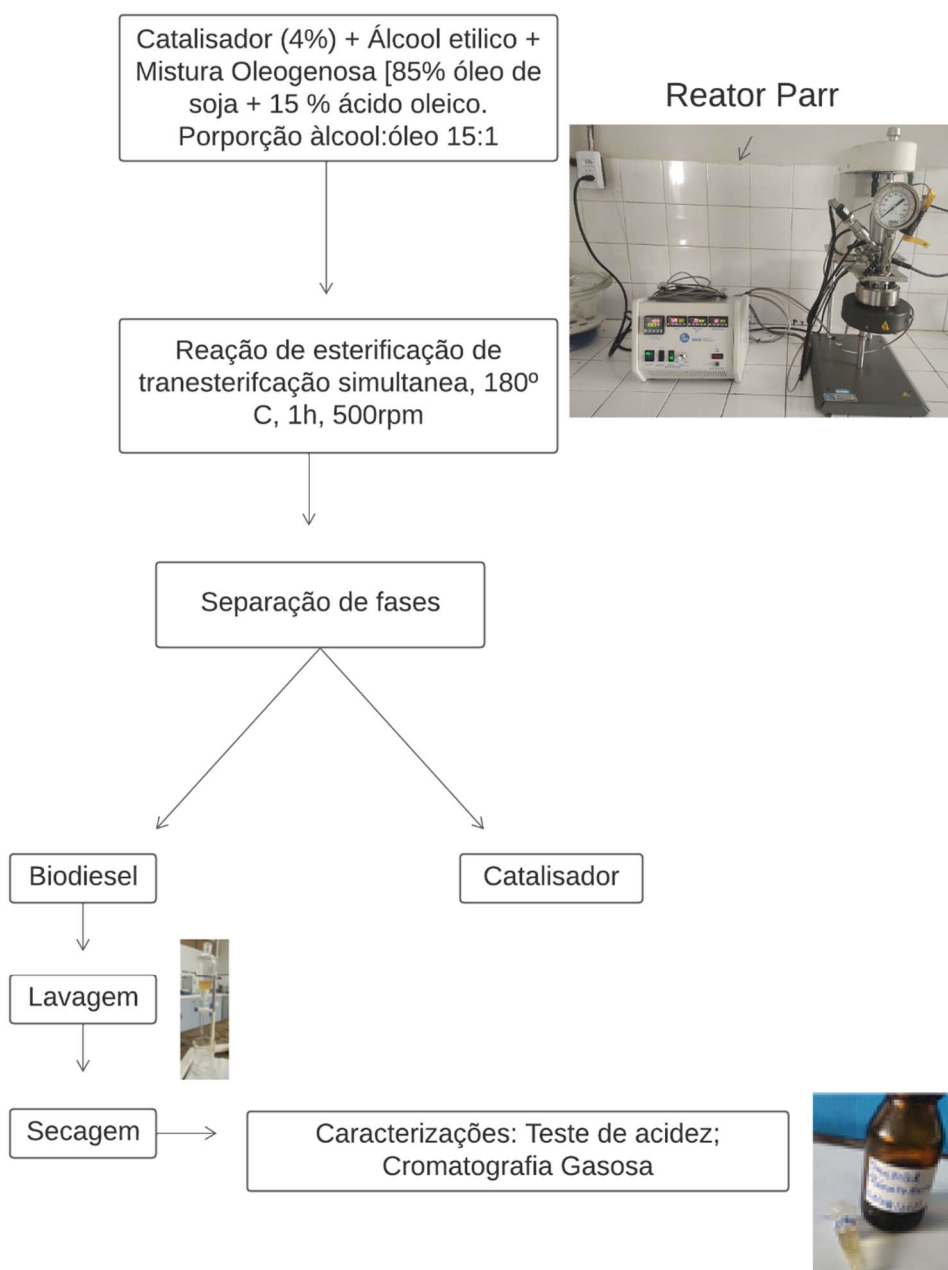
Mistura oleaginosa	85% óleo de soja + 15% ácido oleico
Proporção óleo: álcool	1:15
Catalisador (% , g)	4
Temperatura (° C)	180
Tempo (h)	1h
Rotação (rpm)	500

Fonte: Elaboração Própria

Os testes catalíticos foram realizados utilizando uma mistura oleaginosa (20 g) e álcool etílico (17,9 g) de acordo com os parâmetros adotados (Tabela 4), os quais, juntamente com o catalisador (0,8g) foram pesados e inseridos no recipiente do reator Parr e em seguida o sistema foi montado, por causa da temperatura de 180° C por 1h adicionada ao sistema o mesmo atingiu uma pressão de 200 psi. Por fim, o material obtido foi levado a centrifuga por 20 minutos com rotação de 3500 rpm, cuja a finalidade era separar as fases: catalisador – biodiesel. Em seguida, o biodiesel foi transferido um funil de separação, onde foi realizado a lavagem com água morna (temperatura de ~55° C) por 4 vezes consecutivas para remoção da glicerina e conseqüentemente outros resíduos presentes na mistura. Depois da lavagem o material foi levado novamente centrifuga por 20 minutos com a rotação de 3500 rpm para a remoção da água remanescente. Por fim, o biodiesel foi colocado em béquer

levado a estufa a  $\pm 115^{\circ}\text{C}$  por 30 minutos com agitações a cada 5 minutos. O material foi retirado da estufa, resfriado, armazenado na geladeira até os testes de caracterização: acidez e cromatografia gasosa. O Fluxograma 4 esquematiza a síntese do biodiesel. Também foi realizado testes catalíticos seguindo os mesmos princípios, mudando apenas a porcentagem de catalisador no sistema de saiu de 4% para 6%, com os objetivos de verificar a influência desse catalisador no processo de conversão.

#### Fluxograma 4: Síntese do biodiesel



Fonte: Elaboração Própria

#### 4.4.1 Caracterizações dos Catalisadores

Após a obtenção dos catalisadores, os mesmos foram caracterizados por:

- ✓ **Difração de Raios-X (DRX):** para identificação das fases cristalinas e da organização do material a longo alcance. As amostras foram caracterizadas pela técnica de difração de raios-X com o objetivo de avaliar a cristalização e organização estrutural a longo alcance dos materiais sintetizados. Para as análises dos materiais foi utilizado um difratômetro de raios-X modelo XRD – 6000 da SHIMADZU, operando com potência de 2 kVA, voltagem de 30 kV, corrente de 30 mA e radiação  $K\alpha$  do cobre ( $\lambda = 0,15418$  nm). Foram realizadas varreduras no intervalo de  $10 - 80^\circ$ , com passo de  $0,02^\circ$  e velocidade de  $2^\circ \text{ s}^{-1}$ .

Foram realizados cálculos para obtenção do tamanho do cristalito e de largura a meia altura foram obtidos com o programa Peak Fit, a partir da análise dos picos em  $2\theta$  de  $26,51^\circ$  referente ao plano (110) da fase tetragonal do  $\text{SnO}_2$ , sendo este o pico de maior intensidade. O tamanho do cristalito das amostras foi calculado empregando a Equação de Scherrer (Equação 1), considerando as aproximações para o formato de partículas esféricas.

$$D = \frac{0,9\lambda}{\beta \cos \theta} \quad \text{Equação 1}$$

Onde: D = tamanho do cristalito;  $\lambda$  = comprimento de onda da radiação eletromagnética aplicada ( $1,5406 \text{ \AA}$ );  $\theta$  = ângulo de difração de Bragg;  $\beta$  = valor de FWHM em radianos, do pico mais intenso encontrado com Equação 2.

$$\beta = \sqrt{B^2 - b^2} \quad \text{Equação 2}$$

Em que: B = FWHM em rad da amostra; b = FWHM em rad do quartzo (padrão);

- ✓ **Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR):** para avaliação das vibrações referente aos poliedros dos óxidos e acompanhamento da eliminação da matéria orgânica, quando pertinente. A análise foi realizada utilizando um espectrômetro modelo Vertex 70 da marca BRUKER, entre  $1200$  e  $400 \text{ cm}^{-1}$ , com 64 varreduras.

- ✓ **Distribuição Granulométrica (DG):** para determinar em escala de distribuição relativa do tamanho hidrodinâmico das partículas do material. A análise das amostras, foi realizada utilizando analisador de nanopartículas SZ-100 series (HORIBA Scientific), que mede a granulometria na faixa de 0,3 nm a 8µm, a partir da técnica de dispersão dinâmica da luz que medi as flutuações na intensidade de luz dispersa com o tempo, através do movimento Browniano das partículas em um dispersante adequado.
  
- ✓ **Miscroscopia Eletronica de Varredura (MEV):** para verificar o mofologia do material produzido. Os catalisadores para serem analisados foram diretamente depositados sobre fita dupla face de carbono colada sobre porta-amostra de alumínio, que em seguida foi recoberto com uma película de ouro para atuar como meio condutor. A análise foi realizada em um microscópio eletrônico da marca Tescan, modelo Vega3, do Laboratório Multidisciplinar de Materiais Ativos e Estruturas (LAMMEA) UAEM/UFCG.
  
- ✓ **A análise textural por Adsorção de Nitrogênio (BET):** Para determinar a a área superficial através da técnica de adsorção e dessorção de moléculas de gás nitrogênio. Todos os experimentos foram realizados utilizando equipamento da Quantachrome Instruments, modelo AutosorbIQ. A área de superfície foi calculada usando o cálculo do método Brunauer, Emmett e Teller (BET).

#### **4.4.2 Caracterização do Biodiesel**

O biodiesel após a sua obtenção foi caracterizado por teste de índice de acidez e cromotragrafica gasosa.

- ✓ **Índice de Acidez (IA):** Os valores de índice de acidez indicam a existência de ácidos graxos livres presentes no óleo (expressa em (mg de KOH/ g de amostra)) e foram determinados de acordo com AOCS Cd3d-63. Essa análise condiz em relizar titulações em triplicatas com uma solução de KOH como base para neutralizar o biodiesel diluido em uma mistura 1:1 de etanol e toluol,

depois realiza-se os calculos baseados na equação 1. Por fim, e verifica-se o quanto de acidez do biodiesel foi reduzido em relação ao óleo de partida.

$$\text{Equação 3: } \frac{(V_b - V_{bc}) \times Fc \times m_b \times MM_b}{m_a}$$

Onde,

$V_b$ = Volume da base

$V_{bc}$ = Volume do branco

$Fc$ =Fator de correção

$m_b$ = massa da base

$MM_b$ = Massa molar da base

$m_a$ = massa da amostra

- ✓ **Cromatografica Gasosa (CG):** Tem como finalidade avaliar os percentuais de conversão dos triglicerídeos em esterés etílicos que ocorreu nas reações. Essas porcentagens foram determinadas usando um instrumento cromatógrafo (VARIAN 450c) com detector de ionização de chama e uma coluna capilar como fase estacionária (Varian Ultimetal “Select Biodiesel Glycerides RG”; dimensões: 15 m x 0,32 mm x 0,45 mm). A temperatura inicial de injeção foi de 100°C, a temperatura do forno foi de 180°C e o detector operou a uma temperatura de 380°C.

As sínteses dos catalisadores foram realizados no Laboratório de Síntese Inorgânica e Quimiometria (LABSIQ) da Universidade Estadual da Paraíba – UEPB e suas respectivas caracterizações foram realizadas nos laboratórios parceiros: Núcleo de Pesquisa e Extensão Laboratório de Combustíveis e Materiais (NPE-LACOM) do Departamento de Química — CCEN da Universidade Federal da Paraíba — UFPB, e no Laboratório de Síntese de Materiais Cerâmicos (LabSMaC) da Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Campina Grande – UFCG.

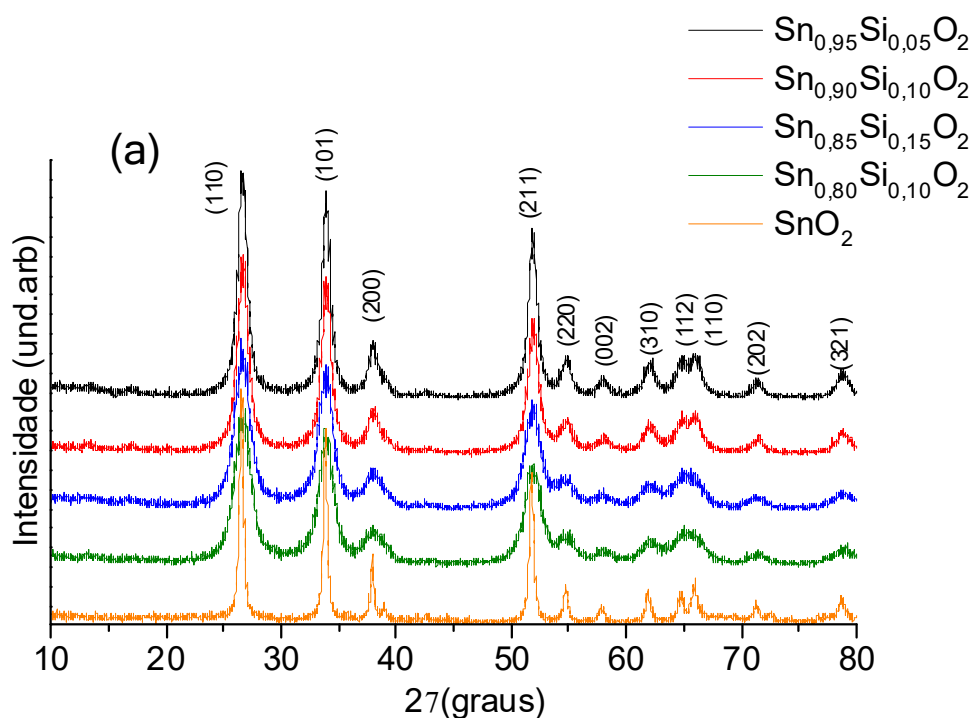
## 5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

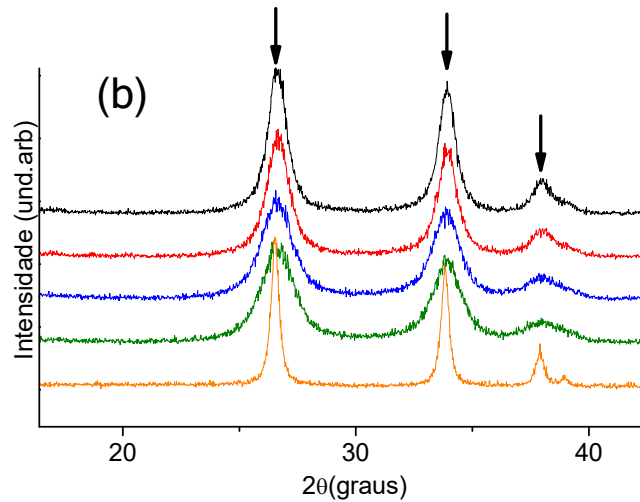
### 5.1 Avaliação das características dos catalisadores

#### 5.1.1 Difração de Raio-X (DRX)

Os óxidos a base de  $\text{Sn}_{1-x}\text{Si}_x\text{O}_2$  ( $x = 0,05; 0,10; 0,15$  e  $0,20$ ) foram obtidos com sucesso conforme difratogramas ilustrados na Figura 12, estando de acordo com a ficha ICDD 88-0287 que indica a formação da fase tetragonal do  $\text{SnO}_2$  dopado com Si, as amostras apresentaram qualidade cristalina e ausência de fases secundárias. Pode-se verificar que o aumento da concentração de Si no sistema  $\text{Sn}_{1-x}\text{Si}_x\text{O}_2$  promove o alargamento e mudança no perfil dos picos, conforme podemos verificar na Figura 12a e 12b, este comportamento pode indicar a entrada do Si nos interstícios do sistema do  $\text{SnO}_2$ , influenciando assim, a organização estrutural e a qualidade cristalina do material.

**Figura 12:** (a) Difratogramas do  $\text{SnO}_2$  e dos óxidos a base de  $\text{Sn}_{1-x}\text{Si}_x\text{O}_2$ ; (b) Difratogramas ampliados das amostras na região de  $2\theta$  entre 20-40

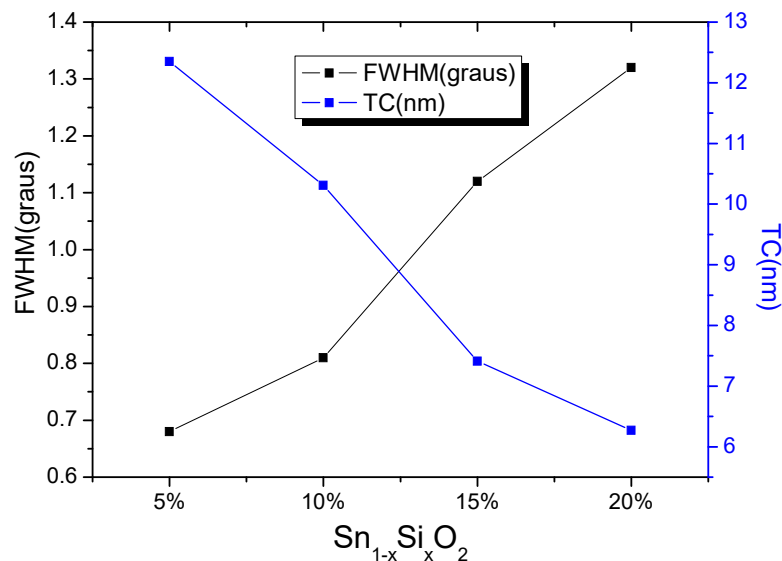




Fonte: Elaboração Propria

Para melhor avaliarmos a influência da substituição do Si na organização estrutural e na qualidade cristalina dos sistemas  $\text{Sn}_{1-x}\text{Si}_x\text{O}_2$  obtidos, realizou-se o cálculo da largura da metade da altura (FWHM) dos picos principais das amostras estudadas, plano (110) do dióxido de estanho, utilizando as suas respectivas deconvoluções de curvas gaussianas obtidas a partir dos difratogramas. Os tamanhos médios dos cristalitos (TC) foram calculados baseados na equação de Scherrer, conforme descrita na metodologia do presente trabalho. Na Figura 13 estão ilustrados os perfis dos valores de FWHM e tamanho médio de cristalito (TC) dos sistemas  $\text{Sn}_{1-x}\text{Si}_x\text{O}_2$ .

**Figura 13:** Perfis de valores de FWHM e TC calculados para os sistemas  $\text{Sn}_{1-x}\text{Si}_x\text{O}_2$



Fonte: Elaboração Propria

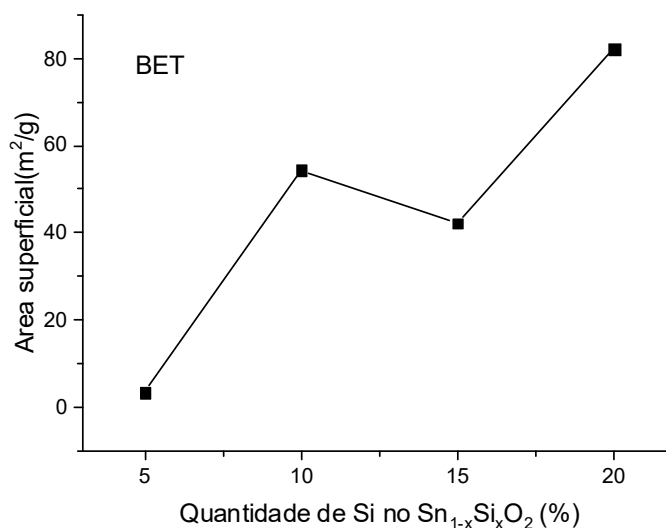


Foi possível observar que o aumento da concentração de Si no sistema favorece maiores valores de FWHM e consequentemente menores valores de TC e, portanto, menor cristalinidade das amostras, Fato que está relacionando com o maior grau de desordem a longo alcance à medida que o Si entra na rede do SnO<sub>2</sub>. Este comportamento pode sugerir uma maior área superficial, uma vez que o método de preparação utilizado no presente trabalho favorece a formação de partículas esféricas (MENDES *et al*, 2009; FAJARDO *et al*, 2005).

### 5.1.2 Análise textural por Adsorção de Nitrogênio (BET)

Os resultados das medidas de área superficial obtidas da análise de BET estão ilustrados na Figura 14, em função das amostras dos catalisadores a base dos sistemas Sn<sub>1-x</sub>Si<sub>x</sub>O<sub>2</sub>. Podemos observar que o aumento da quantidade de Si promove o aumento da área superficial das amostras, o que poderá favorecer a interações dos catalisadores com os reagentes e melhorar a performance dos sítios ativos no processo de catálise para a produção de biodiesel.

**Figura 14:** Perfil dos valores de área superficial em função dos sistemas Sn<sub>1-x</sub>Si<sub>x</sub>O<sub>2</sub>



Fonte: Elaboração Propria

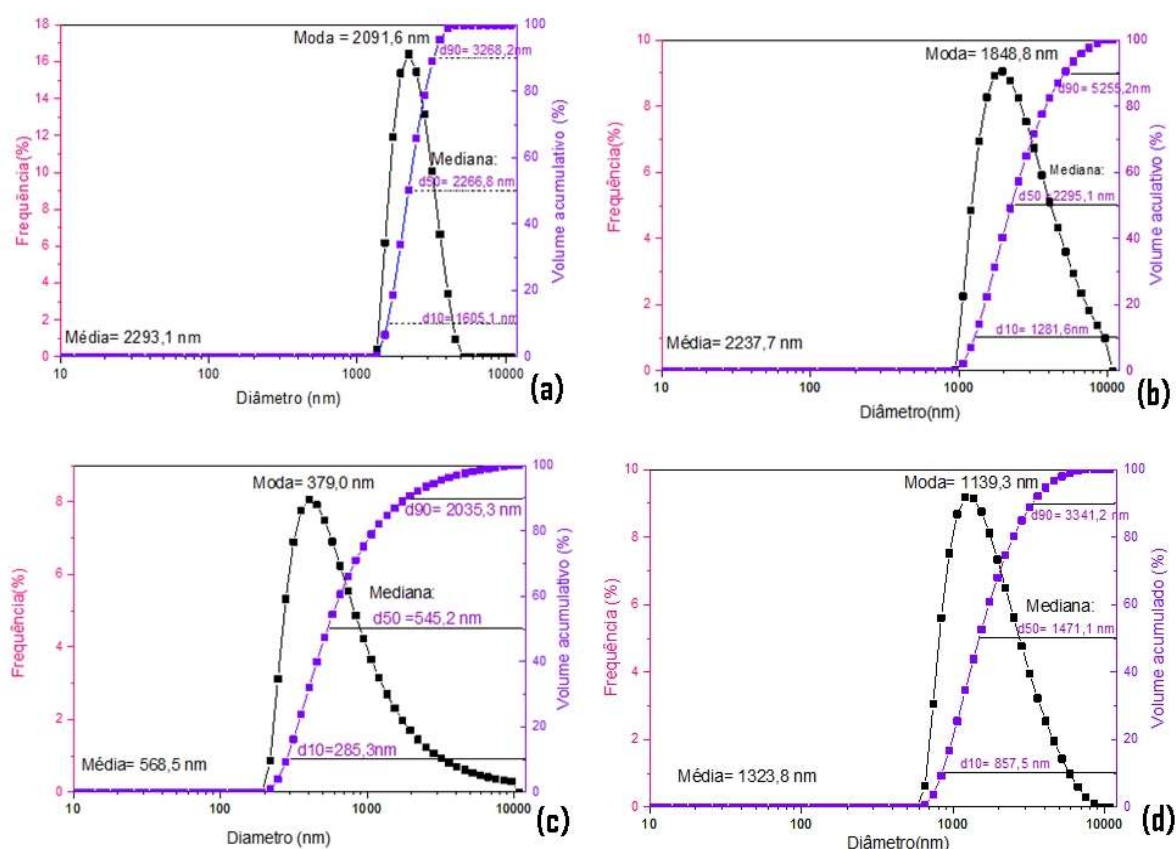
Como já observado anteriormente, o efeito da inserção do silício no sistema Sn<sub>1-x</sub>Si<sub>x</sub>O<sub>2</sub> corroboram com os comportamentos observados, a partir do DRX (Figura 13), em que o aumento da quantidade de Si no sistema Sn<sub>1-x</sub>Si<sub>x</sub>O<sub>2</sub> promoveu maiores valores de FWHM e menores valores de tamanho de cristalito, indicando um possível

aumento na área superficial conforme apresentado na Figura 14.

### 5.1.3 Distribuição Granulométrica (DG)

A partir das análises de DG foram obtidas para cada amostra de catalisador  $\text{Sn}_{1-x}\text{Si}_x\text{O}_2$ , as curvas de frequência da distribuição (histograma) e de acumulação da faixa de distribuição (curvas em formato de 'S'), de populações de partículas com mesmo diâmetro, com os respectivos parâmetros de acumulação d10, d50 e d90 (relacionados aos diâmetros de corte em 10%, 50% e 90%), as quais estão ilustradas na Figura 15.

**Figura 15:** Curvas Granulométricas das amostras: (a)  $\text{Sn}_{0,95}\text{Si}_{0,05}\text{O}_2$ ; (b)  $\text{Sn}_{0,90}\text{Si}_{0,10}\text{O}_2$ ; (c)  $\text{Sn}_{0,85}\text{Si}_{0,15}\text{O}_2$  e (d)  $\text{Sn}_{0,80}\text{Si}_{0,20}\text{O}_2$



Fonte: Elaboração Propria

As curvas de frequência de distribuição do tamanho das partículas dos catalisadores apresentaram comportamento monomodal, larga, assimétrico a esquerda (Tendência para tamanhos maiores) para os sistemas  $\text{Sn}_{0,90}\text{Si}_{0,10}\text{O}_2$ ,

$\text{Sn}_{0,85}\text{Si}_{0,15}\text{O}_2$ ,  $\text{Sn}_{0,80}\text{Si}_{0,20}\text{O}_2$ , E curva de frequência monomodal, estreita, quase simétrica para o sistema  $\text{Sn}_{0,95}\text{Si}_{0,05}\text{O}_2$ , porém localizada mais a esquerda, logo tende também a maiores diâmetros de aglomerados de partículas.

Assim, o catalisador com menor quantidade de silício ( $\text{Sn}_{0,95}\text{Si}_{0,05}\text{O}_2$ ) apresentou também a mais estreita frequência de distribuição dos tamanhos de aglomerados de partículas (com faixa de  $d_{10}$  a  $d_{90}$  entre 1.605 e 3.268 nm, respectivamente), que sinalizam que apenas 10% da população acumulativa possuíam tamanhos inferiores a 1.605 nm e 90 % são inferiores a 3.268 nm, sendo que dessa população de partículas o  $d_{50}$ , que equivale a mediana, que tem 50 % das partículas com tamanhos maiores ou 50 % superiores a 2.267 nm, estando de acordo com o diâmetro hidrodinâmico médio de 2.293 nm e a moda 2.092 nm (tamanho que mais se repete).

Os sistemas  $\text{Sn}_{0,90}\text{Si}_{0,10}\text{O}_2$ ,  $\text{Sn}_{0,85}\text{Si}_{0,15}\text{O}_2$ ,  $\text{Sn}_{0,80}\text{Si}_{0,20}\text{O}_2$  apresentaram frequência de distribuição dos tamanhos de aglomerados de partículas mais largas, com faixa de  $d_{10}$  e  $d_{90}$  compreendidas respectivamente entre: 1.282–5.255 nm, 285–2.035 nm e 857–3.341 nm. Esses dados embora indiquem uma distribuição mais larga, ainda apresentam menores tamanhos medianos ( $d_{50} = 2.295, 545$  e  $1.471$  nm, respectivamente), tamanhos médios (2.238, 568 e 1.324 nm, respectivamente) e moda (1.849, 379 e 1.139 nm, respectivamente) inferiores ao catalisador com menor quantidade de silício. No entanto, todas as amostras apresentaram perfil de tamanhos micrométricos, ou seja, tamanhos superiores a 100 nm (FARIAS et al., 2020).

#### **5.1.4 Microscopia Eletronica de Varredura (MEV)**

Através nas micrografias apresentadas na Figura 16, foi possível observar a presença de aglomerados para todas as amostras, sendo que a inserção de 5% de Si no sistema  $\text{Sn}_{1-x}\text{Si}_x\text{O}_2$  (Figura 16a), promoveu a formação de aglomerados de partículas uniformemente distribuídas com características rugosas que se assemelham a partículas menores adsorvidas na superfície. E uma vez que aumenta a dopagem para 10% de Si (Figura 16b) percebe-se a redução das partículas e da respectiva rugosidade. Por outro lado, também observamos que a amostra contendo 15% de Si (Figura 16c), apresentou um perfil semelhante a amostra dopada com 5% de Si, sendo formando aglomerados de partículas com tamanhos maiores e com rugosidade superficial, porém, com tamanhos menos uniformes. Essa similaridade

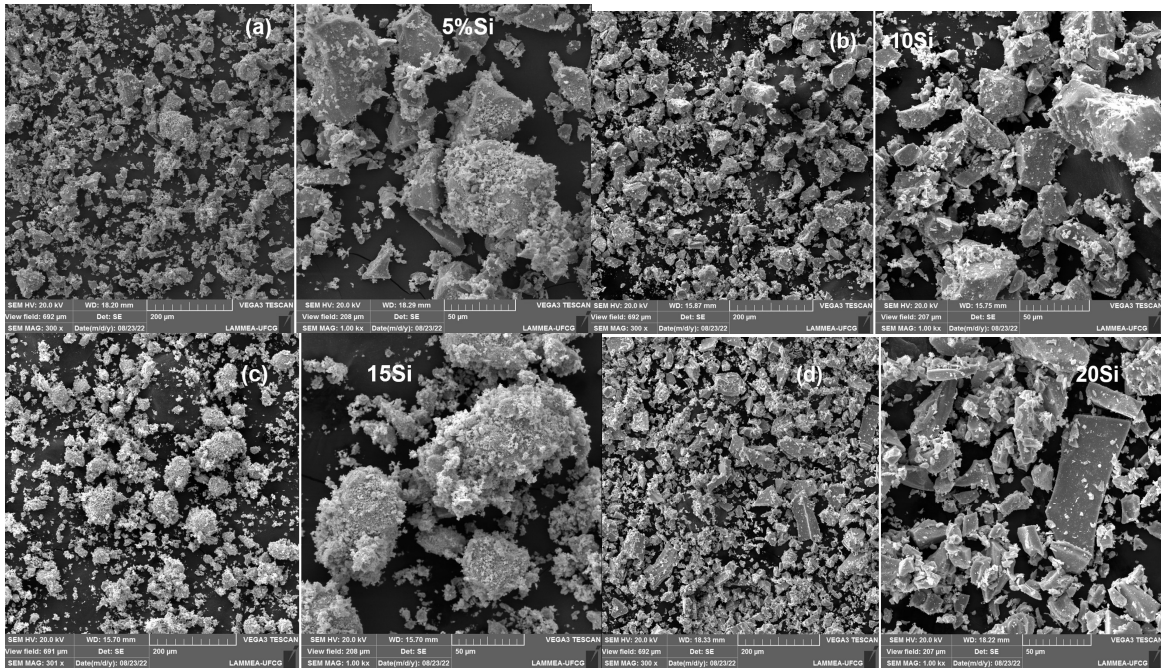
também foi observada para a amostra com maior quantidade de Si (Figura 16d) em relação ao sistema com 10% de Si, indicando que o aumento para 20% de Si na estrutura promoveu uma melhor dispersão das partículas,

As imagens de MEVs estão de acordo com o observado na análise textural de BET (Figura 14), que indicam uma maior área de superfície para os sistemas com maior percentual de silício, e, portanto, menores tamanhos de partículas ou menores aglomerados. Neste sentido, acreditamos que material apresenta dois tipos de poros, um tipo originado entre os aglomerados ou entre as partículas e outro intrínseco as partículas.

E embora as microscopias também indiquem a formação de partículas de tamanhos micrométricos como observado a partir da análise de DG (Figura 15), um desvio de perfil de distribuição granulométrica também foi percebido, uma vez que o sistema com 15% indica formação de partículas com tamanhos inferiores a 1  $\mu\text{m}$ , que em relação a amostra com 20% de Si que apresentou granulometria superior a 1,4  $\mu\text{m}$ , o que indicaria uma maior área de superfície para a amostra  $\text{Sn}_{0,85}\text{Si}_{0,15}\text{O}_2$ , contrario ao observado por BET (Figura 14). Esse comportamento pode está relacionada ao processo de aglomeração por adsorção física, que o meio aquoso na análise de DG favoreceu a dispersão. Diferentemente do efeito observado no sistema  $\text{Sn}_{0,95}\text{Si}_{0,05}\text{O}_2$ , que por apresentar similaridade superficial com o sistema  $\text{Sn}_{0,85}\text{Si}_{0,15}\text{O}_2$  indica formação de partículas aglomeração por adsorção mais forte ou processo de coalescencia dos grão, uma vez que apresentou perfil de distribuição de partículas mais estreita entre as amostras, e portanto, havendo uma maior dificuldade de dispersão em meio aquoso.

Neste caso, a amostra dopada com maior quantidade de Si (20%) indica possuir uma superfície mais favorável para reações catalíticas, uma vez que a amostra apresentou maior área superficial (Figura 14) e melhor distribuição granulométrica (Figura 15).

**Figura 16:** Micrografia das amostras (a) 5% de Si; (b) 10% de Si; (c) 15% de Si e (d) 20%

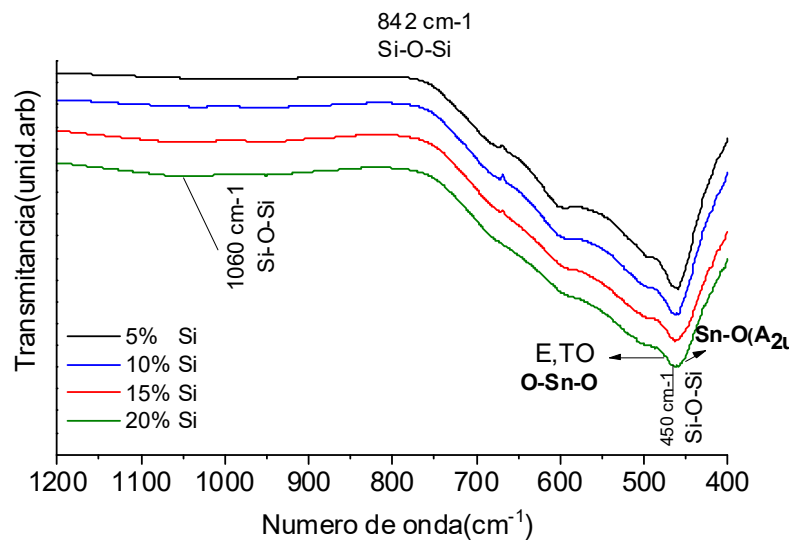


Fonte: Elaboração Própria

### 5.1.5 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Os resultados apresentados foram obtidos no Labsmac, ilustrados na Figura 16, os modos vibracionais da análise de FTIR para as amostras de catalisador  $\text{Sn}_{1-x}\text{Si}_x\text{O}_2$ , em que é possível avaliar a influencia da substituição na organização estrutural dos materiais.

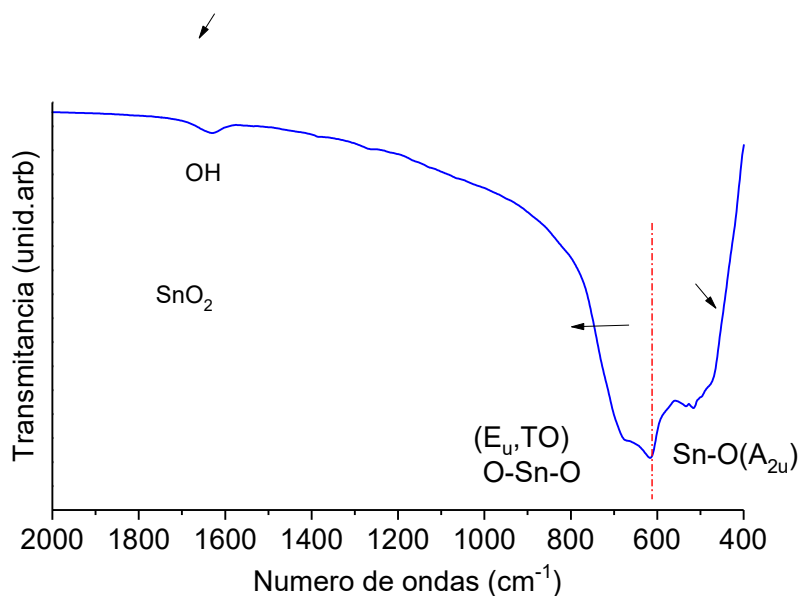
**Figura 17:** Espectros de absorção da região do infravermelho dos óxidos



Fonte: Elaboração própria

Fazendo a comparação os resultados do SnO<sub>2</sub> (Figura18) obtido por Nascimento (2021) membro do mesmo grupo de pesquisa que esse trabalho foi desenvolvido é possível observar uma mudança nas bandas da região em torno de 600 cm<sup>-1</sup>, nota-se uma mudança na forma que essas bandas estão se apresentando, esse comportamento pode ser por causa da presença do Si na rede do SnO<sub>2</sub>.

**Figura 18:** Espectro de absorção da região do infravermelho do SnO<sub>2</sub>



Fonte: Elaboração própria

Cabe ressaltar que de acordo com Costa e colaboradores 2018, o conhecimento das propriedades vibracionais é de extrema relevância no que se refere as caracterizações estruturais e ópticas para os materiais, mais especificamente para o SnO<sub>2</sub>, que possui estrutura tetragonal, onde são previstos dois modos ativos no infravermelho (A<sub>2u</sub> e E<sub>u</sub>, duplamente degenerado). Estes também observados para as amostras na Figura 16, confirmando assim, a formação dos sistemas Sn<sub>1-x</sub>Si<sub>x</sub>O<sub>2</sub>, sem fase secundária, como já observado nos difratogramas (Figura 12), e corroborando também com a literatura, em que são relatadas bandas em torno de 508 cm<sup>-1</sup> referente ao modo acústico A<sub>2u</sub>(TO) e bandas localizadas em torno de 614 cm<sup>-1</sup> – 617 cm<sup>-1</sup>, referente ao modo acústico duplamente degenerado E<sub>u</sub>(TO) (NASCIMENTO, 2021; COSTA, et al., 2018; REHMAN et al., 2019).

Ainda são também observadas nas amostras e relatadas na literatura bandas na região de: 1060 cm<sup>-1</sup>, relacionada ao alongamento da ligação do Si-O-Si; em 450 cm<sup>-1</sup>, referente a região vibração de estreitamento de Si-O-Si além da banda em torno

de  $842\text{ cm}^{-1}$ , relacionada ao modo de flexão do Si-O-Si (ARAÚJO, 2020; SAHA e PRAMANIK, 1993). Esta confirma a inserção do silício no sistema  $\text{Sn}_{1-x}\text{Si}_x\text{O}_2$ .

## 5.2 Desempenho catalítico dos sistemas $\text{Sn}_1\text{Si}_{1-x}\text{O}_2$

Os resultados dos testes catalíticos realizados para os catalisados a base de  $\text{Sn}_1\text{Si}_{1-x}\text{O}_2$ , obtidos das análises de índice de acidez, com respectivos percentuais de redução e percentual de conversão em ésteres por CG estão apresentados na Tabela 5, onde é possível identificar que o aumento da quantidade de Si na obtenção dos diferentes sistema  $\text{Sn}_1\text{Si}_{1-x}\text{O}_2$  não provou alteração na atividade catalítica dos mesmos, uma vez que as conversões de todos os catalisados foram próximas, com um desvio de apenas  $\pm 1,8\%$  e de  $2\%$  para os valores de redução de IA.

**Tabela 5:** Resultado dos testes catalíticos

Amostra	Índice de acidez (mg de KOH/g de amostra)	Redução de acidez (%)	Ésteres (%)
$\text{Sn}_{0,95}\text{Si}_{0,05}\text{O}_2$	24,0	33,3	46,1
$\text{Sn}_{0,90}\text{Si}_{0,10}\text{O}_2$	23,2	35,6	49,3
$\text{Sn}_{0,85}\text{Si}_{0,15}\text{O}_2$	23,7	34,2	45,2
$\text{Sn}_{0,80}\text{Si}_{0,20}\text{O}_2$	22,4	37,8	45,8
<b>Média <math>\pm</math> Desvio</b>	-	-	$46,6 \pm 1,8$
$\text{Sn}_{0,80}\text{Si}_{0,20}\text{O}_2/6\%$	24,2	32,8	45,2
$\text{Sn}_{0,80}\text{Si}_{0,20}\text{O}_2/6\%R$	24,4	32,2	47,7
<b>Óleo acidificado</b>	36,0	-	-

Fonte: Elaboração Própria

Diante da similaridade dos resultados dos testes catalíticos e da importância de se avaliar a capacidade de reprodução da síntese dos catalisadores, assim como a capacidade de reuso na produção de biodiesel, o sistema maior proporção de Si e com maior área superficial ( $\text{Sn}_{0,80}\text{Si}_{0,20}\text{O}_2$ ) foi escolhido para realização dos testes de reprodutividade da síntese Pechini (Apendice 1). E uma vez que este foi também, dentre os sistemas obtidos e avaliados cataliticamente, o que apresentou menor índice de acidez em relação ao óleo de partida (22,4 mg de KOH/ g de amostra), foi novamente, após a nova síntese avaliada a sua atividade catalítica. Para tal, o catalisador foi reportado como  $\text{Sn}_{0,80}\text{Si}_{0,20}\text{O}_2/6\%$  (Tabela 5), para verificar se mudando um dos parâmetros aumentava-se a conversão dos ésteres, e o parâmetro escolhido o o catalisador, onde aumentou-se 2%, uma vez que o teste catalítico

ocorreu nas mesmas condições reacionais anteriores, porém, adicionando 2% a mais, sendo utilizado 6% de catalisador e em seguida foi realizado o respectivo teste de reuso, classificado como  $\text{Sn}_{0,80}\text{Si}_{0,20}\text{O}_2/6\%R$  (Tabela 5).

Os valores obtidos dos testes realizados para as amostras  $\text{Sn}_{0,80}\text{Si}_{0,20}\text{O}_2/6\%$  e  $\text{Sn}_{0,80}\text{Si}_{0,20}\text{O}_2/6\%$ , podem chamar atenção pela peculiaridade, pois embora tenham apresentado também similaridade nos valores de conversão em relação aos sistemas  $\text{Sn}_1\text{Si}_{1-x}\text{O}_2$  previamente avaliados, ocorreu um leve aumento na conversão o teste de reutilização catalítica, porém, dentro do desvio da média, não havendo redução da sua efetividade catalítica. Esse comportamento peculiar pode ser justificado pelo excesso de álcool no sistema ou mesmo a remoção de impurezas adsorvidas no catalisador após o primeiro teste.

Os resultados de conversões obtidos foram baixas em comparação a alguns trabalhos que são relatados na literatura (ver Tabela 1), no entanto os catalisadores foram submetidos a processos que os tornassem superácidos (ASISF et al., 2017; LAM e LEE, 2010), ou utilizaram condições severas de temperatura, tempo e proporções alcólicas (XIE, WANG e LI, 2011), ou mesmo empregaram a mistura de álcoois, metílico e etílico (LAM e LEE, 2011), catalisadores misto de  $\text{SnO}_2/\text{SiO}_2$  empregando na síntese de biodiesel pelo método sol-gel (ZARZZEKA, ALVES E ARROYA, 2014).



## 6 CONCLUSÃO

Os catalisadores foram produzidos com sucesso, confirmados pelos DRX, em que os planos principais cristalinos (220), (002) que confirmam a formação do dióxido de estanho e respectivos sistemas  $\text{Sn}_{1-x}\text{Si}_x\text{O}_2$ , uma vez esses apresentaram apenas o alargamento dos planos e não foram observadas fases secundárias.

Ocorreu o aumento da dopagem de Si na rede do  $\text{SnO}_2$  promoveu o aumento da área superficial do material e os dados de granulometria indicaram a formação de partículas com tamanhos heterogêneos e perfil micrométrico. Nos espectros de infravermelho foi possível observar bandas características dos sistemas para  $\text{SnO}_2$  e ligações Si-O-Si, que indicando a entrada no Si na rede do dióxido de estanho.

Com os testes catalíticos é possível ressaltar que embora o efeito catalítico de todos os catalisadores tenha sido em uma média de apenas 46,6 %, com um desvio de  $\pm 1,8$  %, os testes de reprodutibilidade da síntese do sistema  $\text{Sn}_{0,80}\text{Si}_{0,20}\text{O}_2/6\%$  e seu respectivo reuso  $\text{Sn}_{0,80}\text{Si}_{0,20}\text{O}_2/6\%R$  indicam a viabilidade de sua aplicação na catálise, porém destacando a importância de realizar novos testes, modificando os parâmetros reacionais ou mesmo os catalisadores superácido como reportado na literatura para outros materiais catalíticos.

## 7 PERSPECTIVAS FUTURAS

- ✓ Otimizar as condições as condições reacionais (tempo, razão álcool:óleo, velocidade, temperatura, tipo ou quantidade de catalisador e respectivas interações);
- ✓ Estudar o efeito da acidificação desses catalisadores (superácidos) na catálise para produção de biodiesel;
- ✓ Avaliar os catalisadores em outras aplicações.

## REFERÊNCIAS

Al-Saadi, A., Mathan, B., & He, Y. **ESTERIFICATION AND TRANSESTERIFICATION OVERSRO–ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> AS A NOVEL BIFUNCTIONAL CATALYST FOR BIODIESEL PRODUCTION**. *Renewable Energy*. 2020  
doi:10.1016/j.renene.2020.05.171.

AOCS A. Official Method Cd 3d-63. Acid Value of fats and oils 2017.

ARAÚJO, G. S.; CARVALHO, R. H. R; SOUSA, E. M. B. D. **PRODUÇÃO DE BIODIESEL A PARTIR DE ÓLEO DE COCO (COCOS NUCIFERA L.). BRUTO**. In: 2nd International Workshop/Advances in Cleaner Production, 2009, São Paulo. Anais. Natal: UFRN.

ARAÚJO, R. da S. **PREPARAÇÃO E APLICAÇÃO DE ÓXIDOS SIMPLES E ÓXIDOS BINÁRIOS A BASE DE Si<sub>x</sub>Zn<sub>y-1</sub>O NA DESCOLORAÇÃO DO VERDE DE MALAQUITA**. Trabalho de Conclusão de Curso, Campina Grande – PB, 2020.

ASIF, S., AHMAD, M., BOKHARI, A., CHUAH, L. F., KLEMEŠ, J. J., AKBAR, M. M., ... YUSUP, S. **METHYL ESTER SYNTHESIS OF PISTACIA KHINJUK SEED OIL BY ULTRASONIC-ASSISTED CAVITATION SYSTEM**. *Industrial Crops and Products*, v.108, p.336–347, 2017. doi:10.1016/j.indcrop.2017.06.046.

AVELINO, D. O. da S. **SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE SnO<sub>2</sub>, MoO<sub>3</sub> E SnO<sub>2</sub>-MoO<sub>3</sub>, VIA O MÉTODO PECHINI EMPREGANDO GLICEROL COMO POLIALCOOL, E SEU EMPREGO NA CONVERSÃO DA XILOSE**, Dissertação, Maceió, 2021.

BAGAROLO, R.; TARANTO, O.; SANTANA, H.; SILVA, A. da. **APLICAÇÃO DE ESPECTROSCOPIA RAMAN NO MONITORAMENTO DA SÍNTESE DE BIODIESEL**. *Revista dos Trabalhos de Iniciação Científica da UNICAMP*, Campinas, SP, n. 27, p. 1–1, 2019. DOI: 10.20396/revpibic2720192719.

BERGAMASCHI, V. S. **PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE CATALISADORES DE METAIS DE TRANSIÇÃO SUPOSTADOS EM ZIRCÔNIA. USO NA REFORMA A VAPOR DO ETANOL PARA OBTENÇÃO DE HIDROGÊNIO**. Tese, São Paulo, 2005.

BERMEJO-DEVAL, R.; ASSARY, R. S.; NIKOLLA, E.; MOLINER, M.; ROMAN-LESHKOV, Y.; HWANG, S.-J.; PALSDOTTIRA, A.; SILVERMANA, D.; LOBOG, R. F.; CURTISSB, L. A; DAVIS, M. E. **METALLOENZYME-LIKE CATALYZED ISOMERIZATIONS OF SUGARS BY LEWIS ACID ZEOLITES**. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, v.109, p.9727–9732, 2012.  
doi:10.1073/pnas.1206708109.

BÉCHER, J.J. *PHYSICA SUBTERRANEA*, 1667.

BIODIESEL. In: DICIO, Dicionário Online de Português. Porto: 7Graus, 2021. Disponível em: <<https://www.dicio.com.br/biodiesel/>>. Acesso em: 22/02/2021

BORTOLOTO, V. A. *et al.* **GERAÇÃO DE ENERGIA SOLAR ON GRID E OFF GRID**. 6ª Jornada científica e tecnológica FATEC de Botucatu. São Paulo, 2017. ISSN: 2318535X.

BORGES, A. C. P.; SILVA, M. S.; ALVES, C. T.; TORRES, E. A. **ENERGIAS RENOVÁVEIS: UMA CONTEXTUALIZAÇÃO DA BIOMASSA COMO FONTE DE ENERGIA**. REDE - Revista Eletrônica do PRODEMA, Fortaleza, v. 10, n. 2, 2017. ISSN 1982-5528.

BRASIL. **MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA. AGÊNCIA NACIONAL DE PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS**. Resolução nº 45, de 25 de agosto 2014. Diário Oficial da União, Brasília, DF.

BRAUN, J. V. **OBTENÇÃO DE ÓXIDOS MISTOS SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> POR MÉTODO SOLGEL E AVALIAÇÃO DA SUA ATIVIDADE CATALÍTICA NA REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO DO ÓLEO DE SOJA**. Dissertação, Rio Grande do Sul, 2018.

Brazilian Applied Science Review, v.4, n.1, p.240-276, Curitiba, 2020. ISSN:2595-3621.

CALLISTER JR. William D. **MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING: AN INTRODUCTION**. 7 ed. Nova York: John Wiley & Sons, 2007.

CARDOSO. T. S.; SANTOS, R. A. dos; COST, R. T. T. da; AVIZ, E. O.; ARAÚJO, J. F.; SILVA, P.; FREITAS, M. C. da C.; CORREIA, L. M. **UMA REVISÃO DA UTILIZAÇÃO DE CATALISADORES HETEROGÊNEOS PARA A PRODUÇÃO DE BIODIESEL (A REVIEW OF THE USE OF HETEROGENEOUS CATALYSTS FOR THE PRODUCTION OF BIODIESEL)**.

CARDOSO, W. da S. **ÓXIDO MISTO DE SiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub>/FOSFATO: PROPRIEDADES E APLICAÇÕES**. Tese, São Paulo, 2005.

CARNEIRO, G. A.; SILVA, J. J. R.; OLIVEIRA, G. de A.; PIO, F. P. B. **USE OF MICROALGAE FOR BIODIESEL PRODUCTION**. Research, Society and Development, [S. l.], v. 7, n. 5, p. e1075181, 2018. DOI: 10.17648/rsd-v7i5.250.

CARVALHO, L. C., **POLÍTICA NACIONAL PARA O BIODIESEL**, apresentação Em Salão Nacional dos Territórios Rurais, 29.11.2006, Brasília.

CAVALCANTE FILHO, P. G.; BUAINAIAN, A. M.; BENATTI, G. S. de S. **A CADEIA PRODUTIVA AGROINDUSTRIAL DO BIODIESEL NO BRASIL: UM ESTUDO SOBRE A ESTRUTURA E CARACTERIZAÇÃO**. DRd – Desenvolvimento Regional em Debate, v. 9, 2019, Doi: doi.org/10.24302/drd.v9i0.2252.

CHOUHAN, A.P.S., SARMA, A.K. **MODERN HETEROGENEOUS CATALYSTS FOR BIODIESEL PRODUCTION: A COMPREHENSIVE REVIEW**. Renewable & Sustainable Energy Reviews, v.15, p.4378–4399, 2011.

CORDEIRO, C. S., SILVA, F. R., WYPYCH, F., RAMOS, L.P. **CATALISADORES HETEROGÊNEOS PARA A PRODUÇÃO DE MONOESTERES GRAXOS (BIODIESEL)**. Química Nova, 34, 477-486, 2011.

COSTA, A. C. F. M., *et al.* **SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE TiO<sub>2</sub>**. Cerâmica, 52 (1), 255-259, 2006.

COSTA, V. L.; KOVALESKI, J. L., JUNIOR, P. P. de A., MATOS, E. A. S. de. **A INTRODUÇÃO DO BIODIESEL NA MATRIZ ENERGÉTICA BRASILEIRA: CONTEXTUALIZAÇÃO HISTÓRICA E O PROCESSO DE PRODUÇÃO**. Revista Brasileira de Energia, vol. 19, n.2, 2º sem, p.71-89. 2013.

COSTA, I.M.; COLMENARES Y.N.; PIZANI P.S.; LEITE E.R.; CHIQUITO A.J. **Sb DOPING OF VLS SYNTHESIZED SnO<sub>2</sub> NANOWIRES PROBED BY RAMAN AND XPS SPECTROSCOPY**, Chemical Physics Letters, 695, 125-130, 2018.

DALL'OGGIO, D. *et al.* **REUSABLE HETEROGENEOUS SnO<sub>2</sub>/ZnO CATALYST FOR BIODIESEL PRODUCTION FROM ACIDIFIED/ACID OILS**. Journal of the Brazilian Chemical Society, 2021.

DA CONCEIÇÃO, L. R. V.; CARNEIRO, L. M.; RIVALDI, J. D.; CASTRO, H. F. **SOLID ACID AS CATALYST FOR BIODIESEL PRODUCTION VIA SIMULTANEOUS ESTERIFICATION AND TRANSESTERIFICATION OF MACAW PALM OIL**. Industrial Crops and Products, vol. 89, p. 416-424, 2016.

DEBONI, T. M.; BATISTA, E. A. C.; MEIRELLES, A. J. A. **EQUILIBRIUM, KINETICS, AND THERMODYNAMICS OF SOYBEAN OIL DEACIDIFICATION USING A STRONG ANION EXCHANGE RESIN**. Industrial & Engineering Chemistry Research, v. 54, p. 1116711179, 2009.

DEGFIE, T. A.; MAMO, T. T.; MEKONNEN, Y. S. **OPTIMIZED BIODIESEL PRODUCTION FROM WASTE COOKING OIL (WCO) USING CALCIUM OXIDE (CaO) NANOCATALYST**. Scientific Reports, vol. 9, n. 18982, 2019.

de SOUTO, D. G.; OLIVEIRA, M. M.; RANGEL, J. H. G.; VASCONCELOS, J. S.; LONGO, E. **MICROWAVE-ASSISTED HYDROTHERMAL SYNTHESIS OF Ni-DOPED SnO<sub>2</sub> NANOPARTICLES AND THEIR USE AS CATALYSTS IN BIODIESEL PRODUCTION**. Holos. Rio Grande do Norte: Centro Federal de Educação Tecnológica Rio Grande do Norte, v.33, n. 5, p. 55 – 66, 2017.

dos SANTOS, T. G.; ASSIS, G. C.; SILVA, A. O. S.; MENEGHETTI, S. M. P. **ESPÉCIES DE ESTANHO COMO POTENCIAIS CATALISADORES DA CONVERSÃO DA FRUTOSE EM MOLECULAS DE INTERESSE INDUSTRIAL**. Revista Virtual Química, v. 13, no prelo, 2021. ISSN:1984-6835.

ENCARNAÇÃO, A. P. G. **GERAÇÃO DE BIODIESEL PELOS PROCESSOS DE TRANSESTERIFICAÇÃO E HIDROESTERIFICAÇÃO, UMA AVALIAÇÃO ECONÔMICA**, Dissertação, Rio de Janeiro, 2008.

FAJARDO, H.V., PROBST, L.F.D., VALENTINI, A., CARREÑO, N.L.V., MACIEL,

A.P., LEITE, E.R., LONGO, E. **ESTUDO DA INFLUÊNCIA DO MÉTODO DE PREPARAÇÃO E ADIÇÃO DO DOPANTE Y2O3 NA MORFOLOGIA E PROPRIEDADES CATALÍTICAS DO SnO<sub>2</sub>**. Revista Matéria, v. 10, n. 2, pp. 350 – 357, 2005. ISSN: 1517- 7076.

FARIAS, A. F. F.; de ARAÚJO, D. T.; da SILVA, L. A.; LEAL, E.; PACHECO, J. G. A.; SILVA, M. R.; KIMINAMI, R. H. G. A.; COSTA, A. C. F de M. **EVALUATION OF THE CATALYTIC EFFECT OF ZnO AS A SECONDARY PHASE IN THE Ni<sub>0.5</sub>Zn<sub>0.5</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> SYSTEM AND OF THE STIRRING MECHANISM ON BIODIESEL PRODUCTION REACTION**. Arabian Journal of Chemistry (2020) 13, 5788-5799.

FERREIRA, L. E. M.; RIBEIRO, R. S. A.; MADRIAGA, V. G. C.; VASCONCELOS, S. C.; SHIMABUKURO, E. T. T.; ROSSA, V. ; VIEIRA, S. S.; PASSOS, F. B.; LIMA, T. M. **UMA BREVE REVISÃO SOBRE A CATÁLISE PORÁTOMOS ISOLADOS: CONCEITOS E APLICAÇÕES**. Química Nova, Revisão, v 45, 2022. Doi: doi.org/10.21577/0100-4042.20170822.

FERRINI, P., DIJKMANS, J., DE CLERCQ, R., VAN DE VYVER, S., DUSSELIER, M., JACOBS, P. A., & SELS, B. F. **LEWIS ACID CATALYSIS ON SINGLE SITE Sn CENTERS INCORPORATED INTO SILICA HOSTS**. Coordination Chemistry Reviews, v.343, p.220–255, 2017. doi:10.1016/j.ccr.2017.05.010

FIN, E.; TREVISAN, T.; TODESCHINI, C., DOMINGOS, A. F., HAAG, R.; **SUSTENTABILIDADE NA ADMINISTRAÇÃO PÚBLICA: PROGRAMA DE REAPROVEITAMENTO DE ÓLEO RESIDUAL DE FRITURA PARA PRODUÇÃO DE BIODIESEL**. 1º CONGRESSO SUL-AMERICANO DEREÍDUOS SÓLIDOS E SUSTENTABILIDADES. GRAMADO, RS. 2018.

GOLDEMBENG, J.; LUCON, O. **ENERGIAS RENOVAIS UM FUTURO SUSTENTAVEL**. n.72, p. 6 -15, Revista USP, São Paulo, dezembro/ fevereiro 2006 – 2007.

GUSMÃO, A. de S. **AVALIAÇÃO DAS CONCENTRAÇÕES DOS ÁCIDOS E ÉSTERES GRAXOS NA PRODUÇÃO DE BIODIESEL DE ÓLEO DE SOJA POR TRANSESTERIFICAÇÃO ALCALINA**. Monografia, Recife, 2019.

HE, B.; SHAO, Y.; LIAN, M.; LI, J.; YU, C. **BIODIESEL PRODUCTION FROM SOYBEN OIL BY GUANIDINYLATED CHITOSAN**. P. 33- 39, Fuel, Elsevier. Doi: dx.doi.org/10.1016/fuel.2015.06.038

ISLAM, A., HUI, Y. **SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF MILLIMETRIC GAMMA ALUMINA SPHERICAL PARTICLES BY OIL DROP GRANULATION METHOD**. Journal of Porous Materials, v.19, p.807-817, 2012.

LAM, M. K., & LEE, K. T. **ACCELERATING TRANSESTERIFICATION REACTION WITH BIODIESEL AS CO-SOLVENT: A CASE STUDY FOR SOLID ACID SULFATED TIN OXIDE CATALYST**. Fuel, v.89, p.3866–3870, 2010. doi:10.1016/j.fuel.2010.07.005

LAM, M. K., & LEE, K. T. **MIXED METHANOL–ETHANOL TECHNOLOGY TO**

**PRODUCE GREENER BIODIESEL FROM WASTE COOKING OIL: A BREAKTHROUGH FOR  $\text{SO}_4^{2-}/\text{SnO}_2\text{-SiO}_2$  CATALYST.** Fuel Processing Technology, v.92, p.1639–1645, 2011. doi:10.1016/j.fuproc.2011.04.012.

LÔBO, K. M. da S., LEITÃO, Â. T. **ENERGIAS LIMPAS.** Educação ambiental: responsabilidade para a conservação da sociobiodiversidade, p. 144 — 152. João Pessoa, 2011.

LOPES, O. F.; DE MENDONÇA, V. R.; SILVA, F. B. F.; PARIS, E. C.; RIBEIRO, C. **ÓXIDOS DE NÍOBIO: UMA REVISÃO SOBRE A SÍNTESE DE  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  E SUA APLICAÇÃO EM FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA.** Química Nova, v. XY, p.4, 2014.

LUO, Y., MEI, Z., LIU, N., WANG, H., HAN, C., & HE, S.. **SYNTHESIS OF MESOPOROUS SULFATED ZIRCONIA NANOPARTICLES WITH HIGH SURFACE AREA AND THEIR APPLIES FOR BIODIESEL PRODUCTION A SEFFECTIVE CATALYSTS.** Catalysis Today,, 2017. 298, 99–108. doi:10.1016/j.cattod.2017.05.047.

MACEDO, A. L. **NOVO CATALISADOR HETEROGÊNEO MAGNÉTICO  $\text{SiO}_2/\text{Kl}/\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$  PARA REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO EM ÓLEOS VEGETAIS PARA PRODUÇÃO DE BIODIESEL.** Tese, Diamantina, 2017.

MENDES, P. G. **ESTUDO DA CINÉTICA DE SINTERIZAÇÃO EM SISTEMAS NANOPARTICULARES DE  $\text{SnO}_2$ .** Dissertação, Ponta Grossa, 2009.

MOLINER, M.; ROMÁN-LESHKOV, Y.; DAVIS, M. E. **TIN-CONTAINING ZEOLITES ARE HIGHLY ACTIVE CATALYSTS FOR THE ISOMERIZATION OF GLUCOSE IN WATES.** Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, v. 107, n. 14, p. 6164-6168, 2010. National Academy of Sciences. Doi: <https://doi.org/10.1073/pnas.1002358107>.

MODESTO, L. C. M. G., QUEIROZ, R. O., FARIA, E. C., BORGES, D. G. **SÍNTESE DE BIODIESEL A PARTIR DE ÓLEO RESIDUAL PURIFICADO COM BIOMASSA DE BANANA.** Revista Livre de Sustentabilidade e Empreendedorismo, v.3, n.2, p.136148,2018. ISSN: 2448-2889.

MOREIRA, L. R. de M. O. **ÓXIDOS METÁLICOS ESTRUTURADOS COMO CATALISADORES NA PRODUÇÃO DE BIODIESEL ETÍLICO E METÍLICO.** Tese, Maranhão, 2018.

MOURA, B. dos S. **TRANSESTERIFICAÇÃO ALCALINA DE ÓLEOS VEGETAIS PARA PRODUÇÃO DE BIODIESEL: AVALIAÇÃO TÉCNICA E ECONÔMICA.** Dissertação, Seropédica, RJ, 2010.

MOTA, C. J. A.; MONTEIRO, R. S. **QUÍMICA E SUSTENTABILIDADE: NOVAS FRONTEIRAS EM BIOCOMBUSTÍVEIS.** Química nova, v. 36, n. 10, p. 1483–1490, 2013.

NASCIMENTO, I. M. **CATALISADORES À BASE DE NiO-ZnO OBTIDOS PELO**

**MÉTODO DOS PRECURSORES POLIMÉRICOS PARA SÍNTESE DE BIODIESEL.**  
Dissertação, Campina Grande – PB, 2018.

NASCIMENTO, J. L. A. do **EFEITOS ESTRUTURAIS E SUAS INFLUÊNCIAS NAS PROPRIEDADES FOTOCATALÍTICAS DE SnO<sub>2</sub> SINTETIZADO PELO MÉTODO DOS PRECURSORES POLIMÉRICOS.** Dissertação, CAMPINA GRANDE -PB 2021.

NERIS, A. M. et al, **AVALIAÇÃO DE ARGILAS PURA E IMPREGNADA COM SnO<sub>2</sub> COMO CATALISADOR PARA A PRODUÇÃO DE BIODIESEL (EVALUATION OF PURE AND IMPREGNATED WITH SNO<sub>2</sub> CLAYS AS CATALYST FOR BIODIESEL PRODUCTION).** Cerâmica, 61, 2015. 323 327.

OKECHUKWU, OD.; JOSEPH, E; NONSO, U. C.; KENECHI, N.-O. **IMPROVING HETERIGENEOUS CATALUSIS FOR BIODIESEL PRODUCTIONS PROCESS,** Cleaner Chemical Engineering, Elsevier, v.3, 2022. Doi: doi.org/10.1016/j.clce.2022.100038.

OSATIASHTIANI, A.; DURNDELL, L.J.; MANAYIL, J. C.; LEE, A. F.; WILSON, K. **INFLUENCE OF ALKYL CHAIN LENGTH ON SULFATED ZIRCONIA CATALYSED BATCH AND CONTINUOUS ESTERIFICACION OF CARBOXYLIC ACIDS BY LIGHT ALCOHOLS.** Green Chem, vol. 18, 5529, 2016.

OSAZAWA, O. U. ABIDIN, S. Z., FAN, X. AMENAGHAWHON, A. N., AZIZAN, M. T. **AN INSIGHT INTO THE EFFECTS OF SYNTHESIS METHODS ON CATALYSTS PROPERTIES FOR METHANE REFORMING.** Journal of Environmental Chemical Engineering v.9, 2021. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.105052>.

PACHECO, F. **ENERGIAS RENOVÁVEIS: BREVES CONCEITOS.** Economia em destaque. Conjunto e planejamento. Salvador, SEI, 149, p.4-11,2006.

PAIXÃO, M. A. S. de, MIRANDA, S. H. G. de, **UM COMPARATIVO ENTRE A POLÍTICA DE ENERGIA RENOVÁVEL NO BRASIL E NA CHINA.** Revista Pesquisa e Debate. v. 29, n. 1 (53), p. 50-83. 2018.

RABIE, A. M., SHABAN, M., ABUKHADRA, M. R., HONEY, R., AHMED, S. A., NEGM, N. A. **DIATOMITA SUPORTADA POR NANOCOMPÓSITO DE CAO / MGO COMO CATALISADOR HETEROGÊNEO PARA PRODUÇÃO DE BIODIESEL A PARTIR DE ÓLEO DE COZINHA RESIDUAL.** Journal of Molecular Liquids 279, p. 224-231, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.01.096>.

REBOLLAR, P. B. H. **ENERGIAS RENOVÁVEIS: ENERGIA HÍDRICA.** Organizadores: GUERRA, J. B. S. O. de A., YOUSSEF, Y. A. Copyright, JELARE, p. 7 - 9, 2011.

REHMAN, M. et al **FABRICATION OF TITANIUM-TIN OXIDE NANOCOMPOSITE WITH ENHANCED ADSORPTION AND ANTIMICROBIAL APPLICATIONS.** J. Chem. Eng , 2019.

RINALDI, R., et al. **SÍNTESE DE BIODIESEL: UMA PROPOSTA CONTEXTUALIZADA DE EXPERIMENTO PARA LABORATÓRIO DE QUÍMICA**



**GERAL.** Química Nova. vol 30, nº 5. São Paulo, 2007. Versão On-line ISSN 16787064.

RODEGHERI, I. M.; **CONTROLE DA RELAÇÃO DE SÍTIOS ÁCIDOS DE LEWIS E BRØNSTED PELA INCORPORAÇÃO DE Sn EM ZEÓLITAS Y - EFEITO NA SELETIVIDADE A PRODUTOS DURANTE A CONVERSÃO ONE-POT DE FURFURAL.** Dissertação, São Carlos – SP, 2021.

ROSSI, G. Z. de; BORGES, I. R.; PEREGO, T. F.; TOLEDO, V. D. M.; FERREIRA, L. F. P. **ANÁLISE TÉCNICA DA PRODUÇÃO DO BIODIESEL A PARTIR DO ÓLEO DE FRITURA RESIDUAL.** The Journal of Engineering and Exact Sciences, [S. l.], v. 4, n. 1, p. 0101-0108, 2018. DOI: 10.18540/jcecvl4iss1pp0101-0108.

SAMPAIO, M. J. F. **PRODUÇÃO DE BIODIESEL POR CATÁLISE HETEROGÊNEA.** Dissertação. Bragança, 2008.

SHABAN, M., ABUKHADRA, M. R., HOSNY, R., RABIE, A. M., AHMED, S. A., & NEGM, N. A. **DIATOMITE SUPPORTED BY CaO/MgO NANOCOMPOSITEAS HETEROGENEOUS CATALYST FOREM BIODIESEL PRODUCTION FROM WASTE COOKING OIL.** Journal of Molecular Liquids. 2019. doi:10.1016/j.molliq.2019.01.096.

SAHAS.K.; PRAMANIK, P. **AQUEOUS SOL-GEL SYNTHESIS OF POWDERS IN THE ZrO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> SYSTEM USING ZIRCONIUM FORMATE AND TETRAETHOXYSILANE.** Journal of Non-Crystalline Solids, v.159, p. 31-37, 1993

SAHAR, J.; FAROOQ, M.; RAMLI, A.; NAEEM, A.; KHATTAK, N S. **BIODISEL PRODUCTION FROM MAZARI PAL (*Nannorrhops richiana*) SEEDS OIL USIN TUNGSTOPHOPHORIC ACID DECORATED SnO<sub>2</sub>@Mn-ZIF BIFUNCTIONAL HETEROGENEOUS CATALYST.** Applied Catlysis A: General, v. 643, ELSEVIER, 2022. DOI:doi.org/101.1016/j.apcata.2022.1118740.

SHEN, C.; LI, S.; PARK, J. S.; LI, Z.; LI, C.; HONG, G. H.; LEE, J.; MOON, H.; KIM, J. M.; JIN, M. **ORDEREN WO<sub>x</sub>/MESOPOROUS SnO<sub>2</sub> CATALYSTS WITH EXCELLENT ACETAZATION PERFORMANCE FOR PRODUCIN BIO-ADDITIVES FROM GLYCEROL.** Molecular Catalysis, v.520, ELZEVIER, 2022. Doi: doi.org/10.1016/j.mcat.2022.112179.

SILVA, A. L.; FARIAS, A. F. F.; COSTA, A. C. F. M. **AVALIAÇÃO DO TRATAMENTO TÉRMICO NO CATALISADOR MAGNÉTICO Ni<sub>0,5</sub>Zn<sub>0,5</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> E SUA ATIVIDADE CATALÍTICA NA PRODUÇÃO DE BIODIESEL POR TRANSESTERIFICAÇÃO E ESTERIFICAÇÃO SIMULTÂNEA DO ÓLEO DE FRITURA.** Cerâmica, v. 65, n. 373, p. 13–27, jan. 2019.

SILVA, B. J.; AUGUSTO, S.; RODRIGUES, J. **CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAIS CATALÍTICOS.** Qualificação de Doutorado do Curso de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores. São José dos Campos 2008.

SILVA, A. P., SANTINI, I., & SILVA, M. B. **CATÁLISE HETEROGÊNEA: USO DE CATALISADORES NAS REAÇÕES QUÍMICAS**. Anuário Pesquisa E Extensão Unoesc Videira, 3, e16968. 2018.

SILVA F. N., MOURA T. F. B., SILVA A. S., PALLONE E. M.J.A., COSTA. A.C.F.M. **PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE CATALISADORES ÁCIDOS DE ZIRCÔNIA SULFATADA PARA APLICAÇÃO NA ESTERIFICAÇÃO DO ÓLEO DE ALGODÃO (PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF SULFATED ZIRCONIA ACID CATALYSTS FOR APPLICATION IN THE ESTERIFICATION OF COTTONSEED OIL)**. Cerâmica63 p. 402-412, 2017. <http://dx.doi.org/10.1590/0366-69132017633672067>.

SILVA, S. A. L. **Perovskitas  $\text{SrSnO}_3\text{:Cu}^{2+}$  IMPREGNADAS SOBRE SUPORTES À BASE DE  $\text{SnO}_2\text{-ZrO}_2$  APLICADAS NA DESCOLORAÇÃO FOTOCATALÍTICA DE UM AZO CORANTE**. Dissertação, João Pessoa, 2016.

SILVA, E. de P.; SILVA, H. M. G.; ALMEIDA, R. de S.; MONTEIRO, E. A.; ROCHA, T. M.; **DETERMINAÇÃO DO ÍNDICE DE ACIDEZ EM ÓLEO DE MILHO PARA PRODUÇÃO DE BIODIESEL**. [s.l: s.n.]. Disponível em: <<http://connepi.ifal.edu.br/ocs/index.php/connepi/CONNAPI2010/paper/viewFile/1810/1069#:~:text=O%20%C3%ADndice%20de%20acidez%20revela>>. Acesso em: 7 ago. 2022.

SANTOS, M. A. F. e. **CATALISADORES HETEROGÊNEOS ÁCIDOS DO TIPO  $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$  PARA A PRODUÇÃO DE BIODIESEL**, Dissertação, Ilhéus – BA, 2013.

SOUZA, A. M. G. P. de. **DESENVOLVIMENTO DE CATALISADORES BIFUNCIONAIS DE ÓXIDO DE ZIRCÔNIO MODIFICADO POR ÓXIDOS DE TUNGSTÊNIO E MOLIBDÊNIO CONTENDO PLATINA PARA A REAÇÃO DE ISOMERIZAÇÃO DE N-PARAFINA**. Tese. Natal, 2007.

SOUZA, C. R; SILVA, F. C. **DISCUTINDO O CONTEXTO DAS DEFINIÇÕES DE ÁCIDO E BASE**. Química Nova na Escola, São Paulo, Vol. 40, N° 1, p. 14-18, 2018

TEBAS, S. O. G.; PEREIRA, A. F.; DA SILVA, P. H. A.; PINHEIRO, P. F.; PINHEIRO, C. A.; BARAÑANO, A. G.; **OBTENÇÃO DE BIODIESEL**, p. 100-104. In: São Paulo: Blucher, 2017. ISSN 2359-1757, DOI 10.5151/SEQUFES2016-023.

TORRES, C, da S. **AVALIAÇÃO CATALÍTICA DO  $\text{NiO}$  SIMPLES E SULFATADO ( $\text{NiO-SO}_4^{2-}$ ) APLICADO NA REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO E ESTERIFICAÇÃO ETÍLICA**. Dissertação, Campina Grande – PB, 2020.

VÖLZ, M. D. de A. **BIODIESEL A PARTIR DE ÓLEOS DE ALTA ACIDEZ DESENVOLVIMENTO DE UM PROCESSO CATALÍTICO HOMOGÊNEO**. Dissertação, Rio Grande, 2009.

XIE, W., WANG, H., & LI, H. **SILICA-SUPPORTED TIN OXIDES AS HETEROGENEOUS ACID CATALYSTS FOR TRANSESTERIFICATION OF SOYBEAN OIL WITH METHANOL**. Industrial & Engineering Chemistry Research,

v.51, p.225–231, 2012. doi:10.1021/ie202262t

ZARZZEKA, C. **SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E AVALIAÇÃO DE CATALISADORES  $\text{SnO}_2/\text{SiO}_2$  NA TRANSESTERIFICAÇÃO DE ÓLEOS VEGETAIS**. Dissertação, Maringá – PR, 2014.

ZARZZEKA, C.; ALVES, H. J.; ARROYO, P. A. **SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E AVALIAÇÃO DE CATALISADORES  $\text{SnO}_2/\text{SiO}_2$  NA TRANSESTERIFICAÇÃO DE ÓLEOS VEGETAIS**. Revista Brasileira de Energias Renováveis, v.3, p.332 – 344, 2014.

## APÊNDICE A

Após a obtenção dos resultados dos testes catalíticos dos sistemas  $\text{Sn}_1\text{Si}_{1-x}\text{O}_2$  obtidos, o catalisador  $\text{Sn}_{0,80}\text{Si}_{0,20}\text{O}_2$  foi escolhido com base em suas características superficiais, para realização dos testes de reprodutibilidade da síntese por Pechini. Para tal os cálculos estequiométricos foram realizados buscando aumenta a quantidade de pó obtido em cada síntese, sendo assim, necessário avaliar as características cristalinas do catalisador  $\text{Sn}_{0,80}\text{Si}_{0,20}\text{O}_2/6\%$  obtido na nova síntese.

Com base nos difratogramas de raios X dos catalisadores  $\text{Sn}_{0,80}\text{Si}_{0,20}$  e  $\text{Sn}_{0,80}\text{Si}_{0,20}\text{O}_2/6\%$  (Figura ap1), confirmam a reprodutibilidade da síntese indicando também a estabilidade da fase cristalina do material obtido, uma vez que em ambas as sínteses (menor (0,5g) e maior quantidade (10g) de pó obtido) não houve formação de fases secundárias., No entanto, também é possível observar a diminuição da intensidade dos picos da amostra, provavelmente devido a maior quantidade de reagentes, acarretando numa redução na interação dos mesmo e na consequentemente na dissipação de energia no meio reacional.

**Figura 19 ap1:** Teste de reprodutibilidade

