

ESTUDO DA UTILIZAÇÃO DE MATERIAL FERROMAGNÉTICO COMO CATALISADOR PARA OBTENÇÃO DE BIODIESEL

Tallyta N. Fernandes¹; Wiury C. de Abreu²; Bernardo F. Pinto¹; Edmilson M. de Moura¹; Carla V. R. de Moura¹.

¹Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal do Piauí, Campus Ministro Petrônio Portella

²Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Maranhão, Campus Buriticupu

Palavras-Chave: material ferromagnético, catalise heterogênea, biodiesel.

Introdução

Estudos relacionados a biodiesel apresentaram interesse a comunidade acadêmica nas últimas duas décadas, inicialmente provocado pela fácil substituição ao diesel de origem fóssil, devido a semelhança de propriedades e compatibilidade ao motor dos veículos atuais, relacionada a natureza ecologicamente correta, principalmente pela redução das emissões de gases do efeito estufa, não toxicidade, biodegradabilidade, além do alto poder calorífico.

O biodiesel é resultado da reação de transesterificação de triglicerídeos (origem vegetal ou animal) e álcool, preferencialmente de cadeia curta, na presença de um catalisador. No entanto o custo global da produção, abrangendo matéria-prima, catalisadores e o processo de produção, continua sendo um obstáculo significativo que precisa ser superado. Com isso, pesquisas recentes estão debruçadas para o desenvolvimento de materiais sólidos que possam desempenhar o papel de catalisador heterogêneo, garantindo uma alta eficiência e possibilidade de reutilização. E dentro dessa classificação, os materiais ativos magneticamente ganharam atenção devido a sua facilidade de separação do meio reacional, robustez, inovação e baixo custo.

Falcão et al. (2018) detalha que óxido de estrôncio suportado em ferrita de cobalto, apresentou alta performance catalítica, com a produção de 96% de ésteres metílicos de ácidos graxos derivados do óleo de babaçu. Porém, pesquisas utilizando óxido de magnésio ainda são escassas, e a produção de materiais magnéticos alcalinos com esse óxido suportado podem possibilitar vantagens de custos de produção associado a novas linhas de obtenção de biodiesel, sendo estáveis para transesterificação de triglicerídeos com alta atividade e seletividade adequada em curto espaço de tempo e condições moderadas.

No andamento das pesquisas relacionadas a materiais magnéticos como catalisadores desenvolvidas no nosso grupo de estudo, nesse trabalho relatamos a síntese de ferrita de cobalto enriquecidas com óxido de magnésio e o estudo preliminar da atividade catalítica para obtenção de biodiesel.

Material e Métodos

Síntese do MgO

O óxido de magnésio foi preparado a partir da calcinação do $MgCO_3$ a 700 °C durante 5 horas em forno mufla de atmosfera não controlada. Após calcinação o pó obtido foi mantido em dessecador para posteriores utilizações.

Síntese da $CoFe_2O_4$

A cobalto ferrita foi preparada após adaptação do método de co-precipitação proposto por Abreu et al. (2018). Primeiramente uma solução aquosa de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (8,2 mmol) é misturada com uma solução aquosa de $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (4,1 mmol). Em seguida a mistura preparada é adicionada à 125 mL de solução aquosa de NH_4OH e agitada magneticamente por 120 minutos a temperatura ambiente. Posteriormente o precipitado formado é coletado por magnetização e tratado com água destilada e acetona. Ao final o sólido seco seguiu para calcinação a 800 °C por 4 horas.

Síntese do catalisador $\text{MgO}/\text{CoFe}_2\text{O}_4$

O catalisador foi obtido após imobilização do MgO na superfície da ferrita de cobalto pelo método de impregnação proposto por Falcão et al. (2018). Inicialmente o óxido de magnésio e a ferrita de cobalto foram misturados em proporção molar de 5:1, respectivamente, sob agitação constante, meio acetônico, 55 °C e 24 horas. Posteriormente o sólido obtido é coletado com ímã ($\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$) e seco em estufa a 80 °C durante 12 horas.

Teste catalítico

A reação de transesterificação foi realizada empregando as seguintes condições experimentais: proporção molar óleo/álcool de 1:30, 1% de catalisador, temperatura de 150 °C e tempo reacional de 4 horas. O experimento foi realizado em um copo de teflon imobilizado em autoclave de aço inoxidável. Ao final o catalisador foi separado com ímã e o excesso de álcool retirado em evaporador rotativo.

Caracterização e equipamentos

A ferrita de cobalto suportada com óxido de magnésio foi caracterizada pelas técnicas de DRX, utilizando um difratômetro Bruker D8 Avanced com radiação $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$) e faixa de detecção 2θ de 10° a 90° com resolução de 0,02 ° e velocidade de 1° min^{-1} . A identificação das fases de cristal das amostras foram realizadas após refinamento de Rietveld utilizando o software Gsas. A caracterização magnética foi realizada usando um Magnetômetro de Amostra Vibrante (VSM) modelo EZ9 da MicroSense, com campo magnético circular de -22 kOe e +22 kOe. A porosidade e área superficial do catalisador foram analisadas em um Analisador de superfície e de tamanho de poros Micromeritics ASAP 2420, sendo as amostras desgaseificadas a aproximadamente 200 °C durante 24 horas, utilizou-se a técnica proposta por Brunauer-Emmett-Teller (BET). E o biodiesel obtido, após purificação, foi analisado por Cromatografia Gasosa acoplada com detector de ionização em chama (CG-FID) de acordo com a EN 14-113, utilizando um aparelho Shimadzu QP 2010, equipado com uma coluna capilar Rtx-Wax 30 m x 0,25 mm e diâmetro interno de 0,25 μm .

Resultados e Discussão

A composição de fases do material $\text{MgO}/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ foi obtida após interpretação do difratograma (Figura 1), indexando duas fases cristalinas: a primeira atribuída ao material magnético CoFe_2O_4 (ICSD 109045) e a segunda atribuída ao MgO (ICSD 31051). A estimativa percentual de cada fase foi calculada após o refinamento Rietveld dos dados, apresentando valores de aproximadamente 9% de CoFe_2O_4 e 91% de MgO.

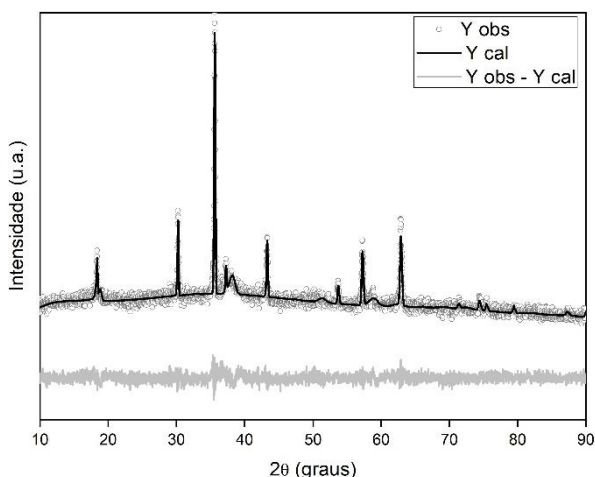


Figura 1. Gráfico de refinamento de Rietveld para material $\text{MgO}/\text{CoFe}_2\text{O}_4$, apresentando os dados do padrão observado, calculado e a diferença.

O estudo relacionado a magnetização, mostrou que o material sintetizado é eficiente para a metodologia de separação do meio reacional proposta inicialmente. A Figura 2, apresenta a medida de magnetização em função do campo magnético aplicado $M(H)$ para os materiais CoFe_2O_4 e $\text{MgO}/\text{CoFe}_2\text{O}_4$. Inicialmente podemos observar que a ferrita de cobalto apresenta loops de histerese semelhante ao material obtido após o enriquecimento com óxido de magnésio. Outro ponto importante são os valores de magnetização de saturação que foram de aproximadamente $55,7 \text{ emu g}^{-1}$ (CoFe_2O_4) e $27,5 \text{ emu g}^{-1}$ ($\text{MgO}/\text{CoFe}_2\text{O}_4$). Comparando esses valores, temos que o material a ser utilizado como catalisador pode ser separado eficientemente do meio reacional mediante a magnetização com um ímã permanente de $\text{Nd}_{12}\text{F}_{14}\text{B}$, proporcionando metodologias facilitadoras em futuros processos de reuso.

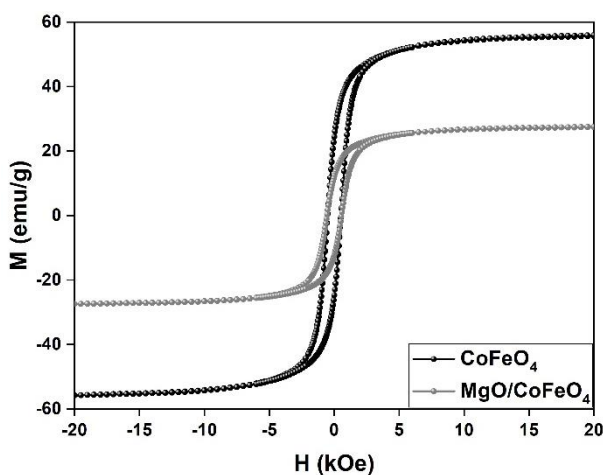


Figura 2. Gráfico de magnetização em função do campo magnético aplicado para CoFe_2O_4 e $\text{MgO}/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ a temperatura ambiente.

A análise de porosidade e área superficial foi realizada a partir da adsorção e dessorção de nitrogênio e o resultado (Figura 3), mostrou um processo que não é completamente reversível, característico de isotermas do tipo IV com histerese que pode ser relacionada ao tipo H1 ou H3. Histereses desse tipo são associados a materiais porosos formados por agregados de partículas semelhantes a placas que dão origem a poros em forma de fenda. O valor de área

superficial específica observado foi de $102 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, sendo o diâmetro e o volume total dos poros iguais a $8,27 \text{ nm}$ e $0,46 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$, respectivamente. De acordo com a literatura, esses resultados obtidos após análise de área superficial associados ao caráter básico, potencializam o material como promissor para a transesterificação de triglicerídeos em condições reacionais moderadas.

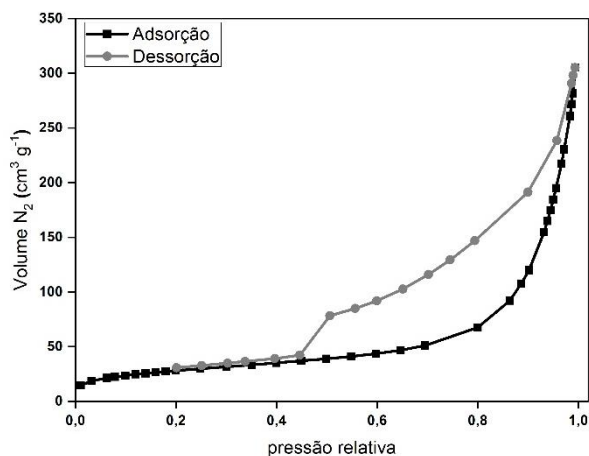


Figura 3. Isoterma de adsorção e dessorção de nitrogênio do material $\text{MgO}/\text{CoFe}_2\text{O}_4$.

Sabendo-se que a escolha da síntese do material catalítico pode afetar na conversão dos triglicerídeos em ésteres metílicos de ácidos graxos, realizamos inicialmente o experimento para verificar a reação de transesterificação do óleo de soja quando se aplica o material $\text{MgO}/\text{CoFe}_2\text{O}_4$. As condições reacionais foram de proporção de álcool e óleo de 30:1, temperatura reacional de $150 \text{ }^\circ\text{C}$ e tempo de 6 horas. Após testes experimentais em triplicata e análise por cromatografia gasosa acoplada com detector com ionização em chama, foi aferida a conversão de $90 \pm 5\%$, o que inicialmente é considerado um resultado satisfatório, tendo em vista que até o presente momento da escrita do resumo, não se tem relatos na literatura da utilização desse material como catalisador.

Conclusões

A metodologia proposta para síntese do material magnético mostrou-se bastante satisfatório, proporcionando a obtenção da ferrita de cobalto enriquecida com óxido de magnésio, a qual foi caracterizada através das técnicas de DRX, VSM e área superficial. Através do refinamento de Ritveld podemos observar que o material apresentou duas fases, sendo majoritariamente formado por óxido de magnésio. E que a ferrita de cobalto apesar de constituir 9% da composição do material final, contribuiu para a característica de atração ao campo magnético. O efeito da superfície mesoporosa associada a basicidade intrínseca do material pode favorecer a catalise reacional, porém estudos mais aprofundados (TPD- CO_2) devem ser realizados para corroborar. Por final, o rendimento de biodiesel obtido, aponta que o material tem potencialidades promissoras para utilização na catálise da reação de transesterificação, apresentando perspectiva de altos rendimentos e facilidade de utilização em reações sucessivas, que serão abordadas nas próximas etapas de desenvolvimento desse trabalho.

Agradecimentos

Os autores agradecem o apoio financeiro da FAPEPI, FAPEMA, CNPq e o apoio técnico da UFPI e CETENE.

Referências

- Abreu, W. C.; Garcia, M. A. S.; Nicolodi, S.; Moura, C.V. R.; Moura, E. M. Magnesium surface enrichment of CoFe_2O_4 magnetic nanoparticles immobilized with gold: reusable catalysts for green oxidation of benzyl alcohol. **RSC advances**, 8(7), 3903-3909, 2018.
- Falcão, M. S.; Garcia, M. A. S.; Moura, C. V. R.; Nicolodi, S.; Moura, E. M. Synthesis, characterization and catalytic evaluation of magnetically recoverable $\text{SrO}/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ nanocatalyst for biodiesel production from babassu oil transesterification. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, 29(4), 845-855, 2018.
- Mansoorsamaei, Z.; Mowla, D.; Esmailzadeh, F.; Dashtian, K. Sustainable biodiesel production from waste cooking oil using banana peel biochar- $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{K}_6\text{O}_5$ magnetic catalyst. **Fuel**, 357, 129821, 2024.
- Moura, E. M.; Garcia, M. A. S.; Gonçalves, R. V.; Kiyohara, P. K.; Jardim, R. F.; Rossi, L. M. Gold nanoparticles supported on magnesium ferrite and magnesium oxide for the selective oxidation of benzyl alcohol. **RSC Advances**, 5(20), 15035-15041, 2015.
- Rahmanivahid, B.; Ajamein, H.; Zakizadeh, T.; Nayebzadeh, H. Fabrication of super basic $\text{Ba}_x\text{Mg}_{(1-x)}\text{Fe}_2\text{O}_4$ magnetic spinel nanocatalyst toward biodiesel production. **Materials Research Bulletin**, 165, 112321, 2023.
- Vargas, E.; Smolentseva, E.; Estrada, M.; Fuentes, S.; Simakov, A.; López-Cisneros, M.; Beloshapkin, S. CO oxidation over gold nanoparticles on $\text{Mg}(\text{OH})_2$ and MgO subjected to different redox treatments. **International Journal of Nanotechnology**, 13(1-3), 208-226, 2016.
- Yang, X.; Liu, W.; Zhao, R.; Raise, A. Enhanced conversion of non-edible *Jatropha* oil to biodiesel utilizing highly reusable Mg decorated CoFe_2O_4 nanocatalyst: Optimization by RSM. **Industrial Crops and Products**, 204, 117319, 2023.