



RELISE

SÍNTESE DE CATALISADORES DE CaO SUPORTADOS EM FERRITAS MISTAS DE Ni/Co AVALIADOS NA TRANSESTERIFICAÇÃO ETÍLICA¹

Rafaela Oliveira Queiroz²

Estefânia Cardoso Faria³

Luna Clara Morais Godinho Modesto⁴

Diogo Gontijo Borges⁵

RESUMO

O crescimento desordenado e sem planejamento da população e o aumento do consumo de energia fosséis têm gerado malefícios associados ao aquecimento global e problemas patológicos associados pela geração de poluentes. Pesquisadores visam opções viáveis de energias renováveis e limpas. Dentre elas destacam-se os biocombustíveis, que têm despertado cada dia mais os interesses de pesquisadores do mundo inteiro. Ressalta entre os principais tipos de biocombustível no Brasil o biodiesel, importante como alternativa de combustível de queima limpa que pode ser utilizado puro ou adicionado ao diesel de petróleo. Sabe-se que a reação predominantemente usada para a obtenção de biodiesel é a reação de transesterificação, onde se reagem óleo vegetal, álcool de cadeia curta e catalisador. Emprega-se o uso de catalisadores que prestam a função de aumentar a velocidade de uma reação química, mostrando-se vantagens econômicas e ambientais. Visando as vantagens dos catalisadores heterogêneos, o trabalho teve como objetivo a síntese de catalisadores de cálcio suportado em ferritas mistas de níquel-cobalto ($\text{NiCoFe}_2\text{O}_4$) para o uso na transesterificação etílica. A ferrita mista $\text{NiCoFe}_2\text{O}_4$ foi sintetizada pela metodologia do citrato percurso, através da dissolução de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, e ácido cítrico, com posterior aquecimento a 70°C sob agitação constante que possibilitou a formação de um citrato precursor de alta viscosidade. O ácido cítrico foi decomposto com a elevação da temperatura para 300°C . A ferrita mista foi utilizada como suporte para impregnação de cálcio em diferentes teores de massa de 30, 40 e 50%. O catalisador $\text{CaO}/\text{NiCoFe}_2\text{O}_4$ foi obtido por calcinação a 650°C por 1 hora. Os catalisadores obtidos se mostraram ativos e estáveis na reação de

¹ Recebido em 29/09/2017.

² Universidade do Estado de Minas Gerais. rafinha_424@hotmail.com

³ Universidade do Estado de Minas Gerais. este.cfaria@gmail.com

⁴ Universidade do Estado de Minas Gerais. luna.modesto@fespmg.edu.br

⁵ Universidade do Estado de Minas Gerais. diogonbor@yahoo.com.br



RELISE

6

transesterificação entre acetato de metila e etanol, ficando evidente a maior conversão de ésteres com o aumento do teor de cálcio impregnado.

Palavras-chave: Biodiesel; Ferritas mistas; Transesterificação etílica.

ABSTRACT

The disorderly and unplanned growth of the population and the increase in fossil energy consumption have generated harms associated with global warming and pathological problems associated with the generation of pollutants. Researchers target viable renewable and clean energy options. Among them are the biofuels, which have increasingly awakened the interests of researchers from all over the world. It highlights the main types of biofuel in Brazil biodiesel, important as an alternative to clean burning fuel that can be used pure or added to petroleum diesel. It is known that the reaction predominantly used to obtain biodiesel is the transesterification reaction, where vegetable oil, short chain alcohol and catalyst are reacted. The use of catalysts is used to increase the speed of a chemical reaction, showing economic and environmental advantages. Aiming at the advantages of heterogeneous catalysts, the objective of this work was the synthesis of calcium catalysts supported on mixed nickel-cobalt ($\text{NiCoFe}_2\text{O}_4$) ferrites for use in ethyl transesterification. The $\text{NiCoFe}_2\text{O}_4$ mixed ferrite was synthesized by the citrate methodology, by dissolving $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, and citric acid, with subsequent heating at 70°C under constant agitation that allowed the formation of a high viscosity precursor citrate. The citric acid was decomposed with the elevation of the temperature to 300°C . The mixed ferrite was used as support for impregnation of calcium at different mass contents of 30, 40 and 50%. The $\text{CaO}/\text{NiCoFe}_2\text{O}_4$ catalyst was obtained by calcination at 650°C for 1 hour. The catalysts obtained were shown to be active and stable in the transesterification reaction between methyl acetate and ethanol, the higher conversion of esters with the increase of the impregnated calcium content being evident.

Keywords: Biodiesel; Mixed ferrites; Ethyl transesterification.

INTRODUÇÃO

A busca por fontes renováveis de energia tem despertado grande interesse mundial, aumentando as pesquisas para substituição dos combustíveis fósseis nos últimos anos. Estes são fontes não renováveis de energia que geram poluentes e estão ligadas ao aquecimento global,



RELISE

7

mudanças climáticas e até mesmo ao aumento de danos à saúde humana. Os desafios iminentes e as implicações ambientais dos combustíveis fósseis têm sido amplamente discutidos na literatura (ARANSIOLA et al., 2014).

Biodiesel tem se mostrado como uma importante opção para substituição dos combustíveis convencionais. Pode ser produzido pela reação de transesterificação, também conhecida como alcoolise, de óleos vegetais e/ou gorduras animais, ou pela esterificação de ácidos graxos livres, mediante a utilização de um catalisador ácido, básico ou enzimático, em processos que podem ser homogêneos ou heterogêneos. Trata-se de um biocombustível que apresenta grande adaptabilidade à tecnologia atual dos motores do ciclo-diesel, configurando-se como uma alternativa técnica capaz de atender de imediato a toda a frota já existente e movida a diesel de petróleo. O biodiesel também apresenta várias vantagens ambientais em relação ao petrodiesel, como baixos níveis de emissão de monóxido de carbono e material particulado durante a combustão, a não liberação de compostos de enxofre na atmosfera, melhores propriedades combustíveis como o número de cetano e menores emissões dos principais gases do efeito estufa, pois o gás carbônico produzido na sua combustão é quase que totalmente fixado durante o cultivo das oleaginosas (CORDEIRO et al., 2011).

Normalmente, tanto uma base forte quanto um ácido forte podem ser utilizados como catalisadores na reação de transesterificação entre um triglicerídeo e um álcool de cadeia curta em um sistema homogêneo. No entanto, os catalisadores homogêneos oferecem várias desvantagens ao processo, a destinação da água utilizada na lavagem do produto e a dificuldade de operar um processo contínuo (TANG et al., 2013).

Muitos catalisadores heterogêneos, tais como óxidos e hidróxidos alcalinos, têm mostrado bons níveis de conversão neste tipo de reação. Os catalisadores heterogêneos básicos apresentam elevada atividade catalítica na



RELISE

8

reação de transesterificação quando comparados com os catalisadores heterogêneos ácidos, sendo mais adequados para óleos com baixo teor de ácidos graxos livres (EJKEME et al., 2010).

Entre os catalisadores heterogêneos básicos, os óxidos metálicos tem se destacado devido a sua elevada eficiência na reação de transesterificação de óleos.

Segundo Romero et al. (2011), para produzir 8.000 toneladas de biodiesel, são necessárias 88 toneladas de NaOH, no entanto, se o catalisador for substituído por MgO suportado, a quantidade de catalisador reduz para 5,6 toneladas para a produção de 1 milhão de toneladas de biodiesel.

A estrutura dos óxidos metálicos é constituída por íons de metais positivos (cátions) que possuem acidez de Lewis, ou seja, eles se comportam como receptores de elétrons, e os íons de oxigênio negativos (ânions), que se comportam como receptores de prótons sendo, portanto, bases de Bronsted, implicando assim a adsorção das espécies (REFAAT et al., 2009).

Entretanto, alguns estudos indicam que alguns óxidos básicos apresentam baixa estabilidade no meio reacional, podendo sofrer dissolução em solução alcóolica sendo de difícil remoção após a reação (GRYGLEWCZ, 1999; KOUZU et al., 2009).

Para contornar esses problemas, tem sido investigada a utilização de catalisadores básicos suportados em diferentes matrizes a fim de aumentar sua estabilidade, permitindo o reuso do catalisador. Pesquisas centradas na utilização de partículas magnéticas como solução de problemas ambientais têm sido constantes, encontrando inúmeras aplicações nos campos da biomedicina, biologia molecular, bioquímica, catálise, etc. Este interesse é devido à alta superfície em relação ao volume de cristais, esperando que resultem em um material com excelentes propriedades magnéticas (HUIXIA et al., 2014), facilitando assim a remoção do catalisador do meio reacional e, com isso,



RELISE

9

eliminando a etapa de filtração. As nanopartículas de ferrita são de grande interesse científico devido às suas propriedades magnéticas, que estão diretamente relacionadas ao método de síntese e tratamento térmico, podendo ser divididas em dois grupos: ferritas cúbicas ou espinélicas e ferritas hexagonais ou hexaferritas (MOZAFFARI et al., 2014; ARANA et al., 2013).

Entre essas nanopartículas, a ferrita de cobalto (CoFe_2O_4) tem sido amplamente utilizada, tanto em seu estado puro como combinada com outras ferritas, devido à sua alta coercitividade, magnetização de saturação moderada, boa estabilidade e elevada dureza mecânica (HUIXIA et al., 2014).

Neste contexto, o presente trabalho tem como objetivo principal a obtenção de catalisadores básicos suportado em partículas magnéticas de ferritas mistas de níquel e cobalto ($\text{NiCoFe}_2\text{O}_4$) e sua aplicação como catalisadores para reação de transesterificação.

MATERIAIS E MÉTODOS

Síntese dos catalisadores

A síntese dos catalisadores foi desenvolvida no Laboratório de Química da UEMG/Unidade Passos (MG).

A ferrita $\text{NiCoFe}_2\text{O}_4$, foi sintetizada segundo metodologia do citrato precursor descrito por Zhang e colaboradores (2012). Este método une os processos de geleificação e combustão, e apresenta vantagens devido ao baixo custo dos reagentes utilizados, curto tempo de preparação e relativa simplicidade (ZHANG et al., 2012).

Em um béquer, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (4 mmol), $\text{M}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (2 mmol) e ácido cítrico (9 mmol) foram completamente dissolvidos em 50 mL de água destilada. Em seguida, a solução foi aquecida a 70°C em banho de silicone e agitação contínua para a remoção do excesso de solvente, formando um citrato

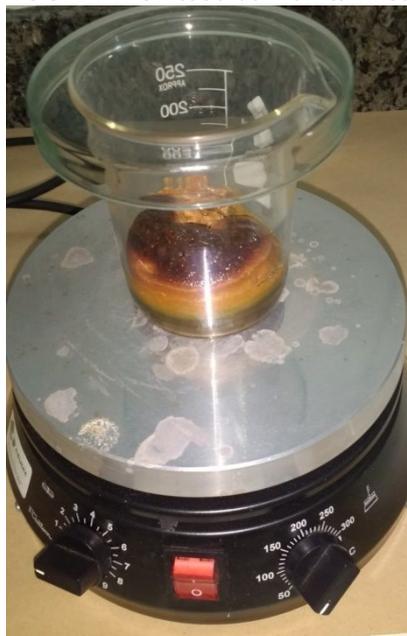


RELISE

10

precursor de alta viscosidade (Figura 1). Após a evaporação da água, a temperatura foi elevada a 300°C para a decomposição do ácido cítrico.

FIGURA 1. Síntese da Ferrita Mista



A ferrita mista preparada foi utilizada como suporte para adição de CaO pelo método de impregnação via úmida. Para tal, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ foi dissolvido em 25 mL de água, acrescentando-se em seguida a ferrita e variando os teores em massa do catalisador básico em 30, 40 e 50%. A suspensão foi mantida sob agitação, a 70°C, até completa evaporação do solvente (Figura 2).



RELISE

11

FIGURA 2. Impregnação de Cálcio no Suporte de Ferrita Mista



Avaliação catalítica

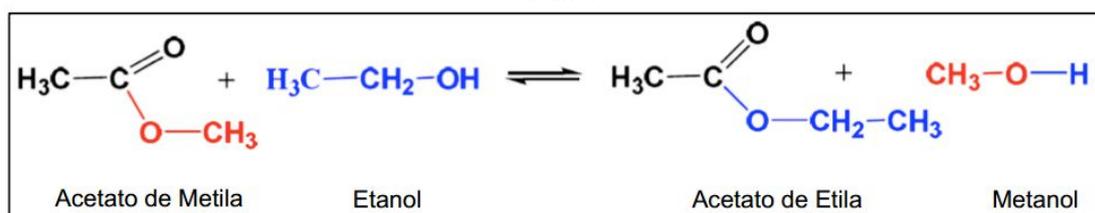
A atividade dos catalisadores foi avaliada através da reação modelo de transesterificação entre acetato de metila e etanol anidro de acordo com a Figura 3. A utilização de reação modelo é bastante útil nesse trabalho que tem como objetivo principal a investigação da atividade e estabilidade dos catalisadores para transesterificação. Os reagentes empregados são compostos de baixa massa molecular e, portanto, facilmente monitorados por cromatografia em fase gasosa.



RELISE

12

Figura 3. Reação modelo de transesterificação entre acetato de metila e etanol



Fonte: Castro (2014)

Foram utilizadas as seguintes condições de reação: relação molar etanol/acetato de metila = 6/1; 4% de catalisador (massa de catalisador/massa da mistura reacional) e temperatura de 70°C. Os ensaios foram realizados em um sistema desenvolvido por Martins (2008), que é constituído de um “carrossel” com 6 micro reatores do tipo batelada, sendo cada reator de capacidade volumétrica de 2 mL. Esse carrossel é mantido mergulhado em um becker contendo água aquecida a 70°C por uma placa aquecedora com agitação magnética (MARTINS, 2008).

A reação foi interrompida pela imersão do reator em banho de gelo. O catalisador foi separado por um campo magnético (ímã), como apresentado na Figura 4, e o sobrenadante recuperado para análise dos produtos por cromatografia em fase gasosa.

FIGURA 4. Catalizador magnético





RELISE

13

Testes de estabilidade

A investigação da estabilidade de catalisadores heterogêneos no meio reacional é de suma importância para este trabalho. O estudo da lixiviação de cátions para a solução é bastante relevante, visto que pode levar à contaminação do biodiesel, além de causar a desativação do catalisador, limitando a sua reutilização.

Portanto, a avaliação da estabilidade dos catalisadores foi feita através de testes de lixiviação das espécies básicas para a solução e da determinação da contribuição homogênea por possíveis espécies lixiviadas do sólido para a solução, além do reuso do catalisador em diferentes bateladas.

O reuso dos catalisadores foi feito usando as mesmas condições descritas para os testes catalíticos. Após a reação, a mistura foi centrifugada, o sobrenadante foi removido do reator e uma nova mistura reacional foi colocada em contato com o catalisador usado para um novo ciclo de reação.

A determinação da contribuição homogênea foi investigada pela remoção do catalisador no meio da reação e avaliação da composição do filtrado, segundo metodologia proposta por Sheldon et al. (1998). Os catalisadores foram filtrados no meio da reação (cerca de 50% de conversão) e a solução remanescente foi mantida sob as mesmas condições reacionais, tendo sua composição monitorada em intervalos regulares de tempo.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Uma vez preparados os catalisadores de cálcio suportados em ferritas mistas de Ni/Co sintetizado pelo método do citrato precursor, os mesmos foram avaliados na reação modelo de transesterificação entre acetato de metila e etanol assim como os testes de reuso e estabilidade para a mesma reação.



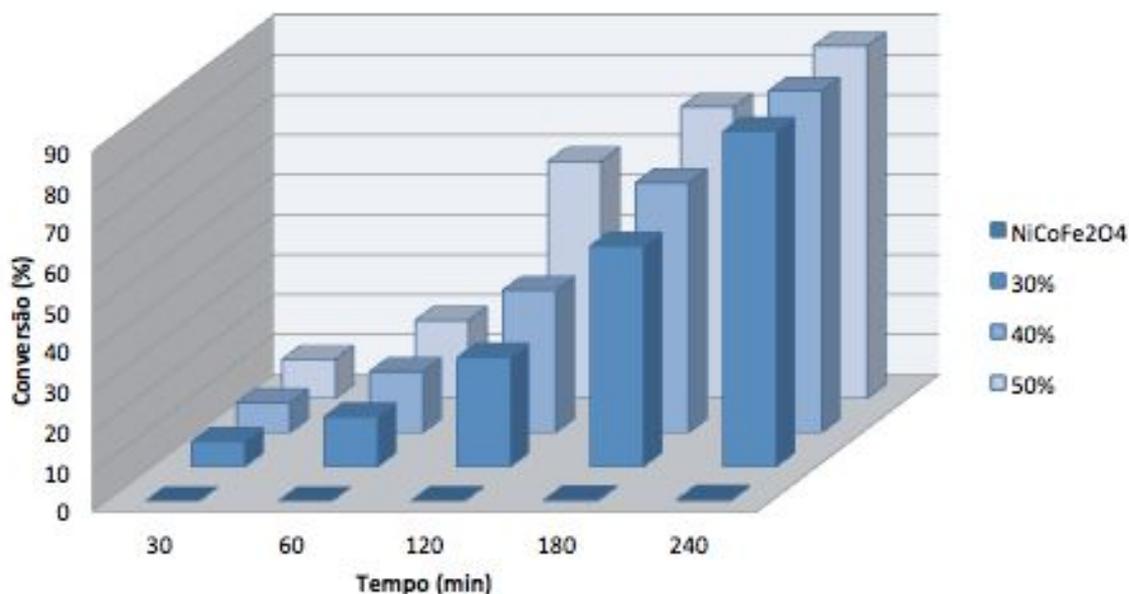
RELISE

14

Teste catalítico na reação modelo de transesterificação para os catalisadores XCaO/NiCoFe₂O₄

A atividade catalítica dos materiais foi avaliada através da reação modelo de transesterificação entre acetato de metila e etanol. Na Figura 5 estão apresentados os testes catalíticos para XCaO/NiCoFe₂O₄ sintetizados pelo método do citrato precursor.

FIGURA 5. Resultados das avaliações catalíticas



Como pode ser observado, o suporte NiCoFe₂O₄ sintetizado pelo método do citrato precursor não apresentou atividade catalítica para a reação de transesterificação, podendo ser atribuída ausência de sítios básicos nas ferritas, fator necessário para obtenção de produto nesse tipo de reação (BORGES, 2015). Observa-se também que com aumento do tempo e do teor de CaO houve o aumento expressivo na atividade catalítica dos materiais, devido ao surgimento de sítios básicos fortes. Baseado nisso, é possível inferir que o aumento do tempo e da concentração de CaO suportado em NiCoFe₂O₄ é imprescindível para a criação dos sítios ativos para a reação, tendo a ferrita a



RELISE

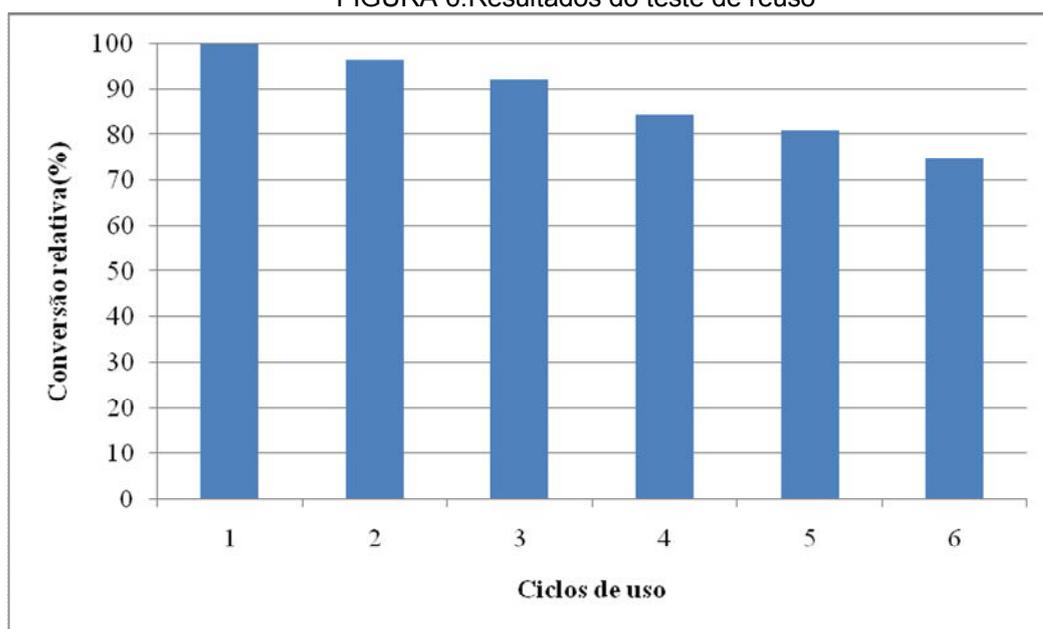
função de auxiliar na dispersão e estabilização da fase ativa (CaO).

Devido ao melhor desempenho do catalisador $50\text{CaO}/\text{NiCoFe}_2\text{O}_4$ na reação de transesterificação entre acetato de metila e etanol, este foi escolhido para aplicação nos testes de reuso e estabilidade.

Teste de estabilidade do catalisador $50\text{CaO}/\text{NiCoFe}_2\text{O}_4$

Visto que o presente trabalho busca a produção de catalisadores heterogêneos, o estudo de estabilidade torna-se necessário. Um dos grandes obstáculos na produção de catalisadores heterogêneos está relacionado à perda da fase ativa para o meio reacional por lixiviação, uma vez que essas espécies podem se solubilizar no meio líquido e catalisar a reação em meio homogêneo. A reutilização do catalisador $50\text{CaO}/\text{NiCoFe}_2\text{O}_4$ estudou-se em 6 bateladas consecutivas na reação de transesterificação entre o acetato de metila e etanol. Após a reação, o sobrenadante foi removido com o auxílio de um ímã, e uma nova mistura reacional foi colocada em contato com o catalisador usado. Os Resultados obtidos estão apresentados na Figura 6.

FIGURA 6. Resultados do teste de reuso





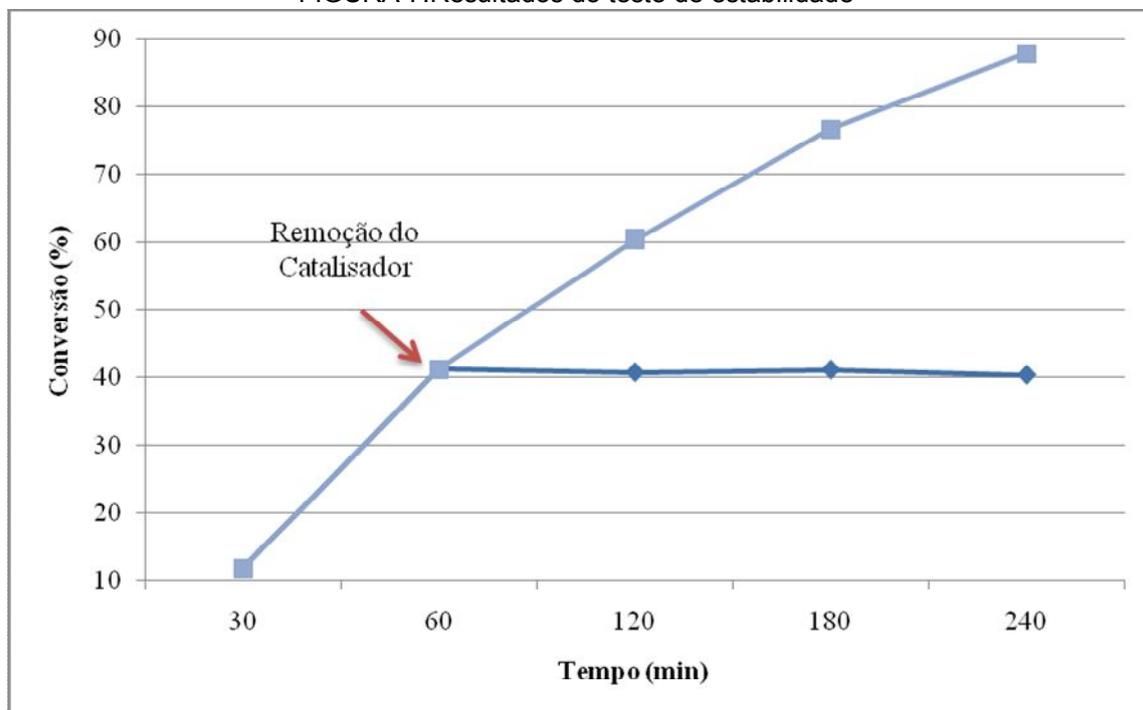
RELISE

16

Observando a Figura 6, nota-se que o catalisador investigado pode ser reutilizados por pelo menos 6 ciclos, tendo perda de atividade de aproximadamente 25% até o último ciclo de reação. A desativação do CaO pode estar relacionada tanto pelo CO₂ ambiente e H₂O que podem estar sendo adsorvidas nos sítios básicos do catalisador durante as sucessivas bateladas, quanto pela interação dos sítios básicos com a água presente nos reagentes (KULKARNI; DALAI, 2006).

Uma vez que foi detectada a lixiviação do catalisador para o meio reacional, é importante investigar se o mesmo não é ativa reação, sendo capaz de catalisar em fase homogênea. A Figura 7 apresenta o resultado do estudo de estabilidade.

FIGURA 7. Resultados do teste de estabilidade



Fica evidente que, com a remoção do catalisador, houve a interrupção da reação, pois a concentração de produtos permaneceu constante, mantendo inalterado o grau de conversão. Este fato mostra que o processo catalítico é



RELISE

17

estritamente dependente do sólido, indicando que a reação ocorreu em fase heterogênea para os catalisadores $50\text{CaO}/\text{NiCoFe}_2\text{O}_4$.

CONCLUSÕES

Foi verificado que a ferrita $\text{NiCoFe}_2\text{O}_4$ sintetizada pelo método citrato precursor e utilizada como suporte têm como característica a fácil separação do meio reacional devido à sua boa propriedade magnética, além de proporcionarem boa dispersão da fase ativa (CaO), contribuindo com o aumento na conversão de ésteres.

O desempenho catalítico melhora consideravelmente à medida que há o aumento do tempo e no teor de CaO disperso sobre o suporte. Quanto maior o tempo e o teor de CaO , maior a atividade.

Os testes de reuso mostraram que é viável a sua reutilização do catalisador por no mínimo 6 vezes, apresentando pequena desativação entre as bateladas.

Mesmo havendo a lixiviação de CaO para o meio reacional, esse composto não é capaz de formar espécies ativas em meio homogêneo, sendo considerado promissores para a catálise heterogênea.

REFERÊNCIAS

ARANA, M.; GALVÁN, V.; JACOBO, S. E.; BERCOFF, P. G. **Cation distribution and magnetic properties of Limzn ferrites**, Journal of Alloys and Compounds, 568, 5–10, 2013.

ARANSIOLA, E. F.; OJUMU, T. V.; OYEKOLA, O. O.; MADZIMBAMUTO, T. F.; IKHUOMOREGBE, D. I. O.; **A review of current technology for biodiesel production: State of the art**, Biomass and Bioenergy, 61, 276-297, 2014.

BORGES, D. G. **Síntese e caracterização de catalisadores de óxido de cálcio suportado em ferritas magnéticas avaliados na reação de transesterificação etílica**. 2015.



RELISE

18

CASTRO, C. S. **Óxidos mistos de magnésio e alumínio contendo lítio e cálcio como catalisadores para transesterificação etílica.** Universidade Federal de São Carlos. São Carlos. 2014.

CORDEIRO, C. S.; DA SILVA, F. R.; WYPYCH, F.; RAMOS, L. P.; **Catalisadores Heterogêneos Para A Produção De Monoésteres Graxos (Biodiesel),** Química Nova, 34, 477-486, 2011.

EJIKEME, P.M.; ANYAOGU, I.D.; EJIKEME, C.L.; AFOR, N.P.; EGBUONU, C.A.C.; UKOGU, K; IBEMESI, A.J. **Catalysis in Biodiesel Production by Transesterification Processes-An Insight,** Journal of Chemistry, 7, 1120-1132, 2010.

GRYGLEWCZ, S. **Rapeseed oil methyl esters preparation using heterogeneous catalysts,** Bioresource Technology, 70, 249-253, 1999.

HUIXIA, F.; BAIYI, C.; DEYI, Z; JIANQIANG, Z; LIN, T. **Preparation and characterization of the cobalt ferrite nano-particles by reverse coprecipitation,** Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 356, 68–72, 2014.

KOUZU, M.; YAMANAKA, S.; HIDAKA, J.; TSUNOMORI, M. **Heterogeneous catalysis of calcium oxide used for transesterification of soybean oil with refluxing methanol,** Applied Catalysis A: General, 355, 94-99, 2009.

KULKARNI, M. G.; DALAI, A. K. **Waste cooking oil – an economical source for biodiesel: a review.** IndEngChem Res, 45:2901–13, 2006.

MARTINS, L. **Aplicação de peneiras moleculares contendo cátions orgânicos em catálise básica.** Universidade Federal de São Carlos. São Carlos. 2008.

MOZAFFARI, M.; AMIGHIAN, J.; DARSHESH DAR, E. **Magnetic and structural studies of nickel-substituted cobalt ferrite nanoparticles, synthesized by the sol-gel method,** Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 350, 19–22, 2014.

REFAAT, A. A. **Different Techniques For The Production Of Biodiesel From Waste Vegetable Oil.** International Journal Of Environmental Science & Technology, 7(1), 183–213, 2009.



RELISE

19

ROMERO, R.; MARTÍNEZ, S.L.; NATIVIDAD, R. **Biodiesel Production by using Heterogeneous Catalysts**, *Alternative Fuel*, 3-20, 2011.

SHELDON, R. A.; WALLAU, M.; ARENDS, I. W.; SCHUCHARDT, U. **Heterogeneous Catalysts for Liquid-Phase Oxidations: Philosophers' Stones or Trojan Horses?** *Accounts of Chemical Research*, v. 31, p. 485-493, 1998.

TANG, Z.; XU, J.; ZHANG, J; LU, Y. **Biodiesel production from vegetable oil by using modified CaO as solid basic catalysts**, *Journal of Cleaner Production*, 42, 198-203, 2013.

ZHANG, R.; MIAO, C.; SHEN, Z.; WANG, S.; XIA, C. AND SUN, W. **Magnetic Nanoparticles of Ferrite Complex Oxides: A Cheap, Efficient, Recyclable Catalyst for Building the C-N Bond under Ligand-Free Conditions**. *ChemCatChem*, 4, 824 – 830, 2012.