



SEI-SICITE 2021

Pesquisa e Extensão para um mundo em transformação

Síntese e caracterização de compósito magnético

Magnetic composite synthesis and characterization

Natália Cardoso Moraes*, Milena Martins Andrade[†],
Rafael Block Samulewski[‡], Ana Isabela Zavilenski[§], Alessandra Machado Baron[¶],
Patrícia Salomão Garcia^{||}

RESUMO

O presente trabalho teve como objetivo produzir catalisadores heterogêneos que possam ser facilmente recuperados e reutilizados. Desta forma, o óxido metálico, com estrutura espinélio, aluminato de zinco ($ZnAl_2O_4$) foi sintetizado por combustão, enquanto o tetróxido de cobalto (Co_3O_4) e o compósito $ZnAl_2O_4-Co_3O_4$, com propriedades magnéticas, foram sintetizados por método mecanoquímico. Após a realização das sínteses, os materiais foram caracterizados por análises de espalhamento dinâmico de luz (DLS) e difratometria de Raio-X (DRX). Os dados obtidos com a análise de DLS indicaram presença de aglomeração nas partículas de $ZnAl_2O_4$ e também no compósito $ZnAl_2O_4-Co_3O_4$, com distribuição de tamanho não uniforme. Indicaram também que não houve nenhum processo de adsorção ou entrada de partículas em posições superficiais ou lamelares das partículas de zinco. As análises de DRX evidenciam que a incorporação de Co_3O_4 ao óxido com estrutura espinélio não provocou deslocamento dos valores de 2θ , mostrando que não há alteração estrutural no composto. Os catalisadores heterogêneos obtidos são promissores para serem utilizados na síntese de biodiesel, reduzindo o custo da reação, já que podem ser facilmente recuperados e reutilizados, colaborando com a redução de poluentes no meio ambiente.

Palavras-chave: $ZnAl_2O_4$, Co_3O_4 , biodiesel, nanopartículas magnéticas, catalisadores heterogêneos

ABSTRACT

This work aimed to produce heterogeneous catalysts that can be easily recovered and reused. Therefore, metallic oxide, with spinel structure, zinc aluminate ($ZnAl_2O_4$) was synthesized by combustion, cobalt tetroxide (Co_3O_4) and the composite $ZnAl_2O_4-Co_3O_4$, with magnetic properties, were synthesized by mechanochemical method. After performing the syntheses, the materials were characterized by dynamic light scattering (DLS) and X-ray diffraction (DRX) analysis. DLS analysis data indicated presence of agglomeration in the $ZnAl_2O_4$ and $ZnAl_2O_4-Co_3O_4$ composite particles, with non-uniform size distribution. They also indicated that there was no process of adsorption or entry of particles into superficial or lamellar positions of zinc particles. XRD analyzes show that the incorporation of Co_3O_4 to the oxide with spinel structure did not cause displacement of 2θ values, showing that there is no structural change in the compound. The heterogeneous catalysts obtained are promising to be used in the synthesis of biodiesel, reducing the cost of the reaction, since they can be easily recovered and reused and collaborate with the reduction of pollutants in the environment.

Keywords: $ZnAl_2O_4$, Co_3O_4 , biodiesel, magnetic nanoparticles, heterogeneous catalysts

*Licenciatura em Química, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Apucarana, Paraná, Brasil; natalia1234belgica@gmail.com

[†] Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campus Apucarana; milenaandrade@utfpr.edu.br

[‡] Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campus Apucarana; samulewski@utfpr.edu.br

[§] Programa de Pós Graduação em Engenharia Química, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campus Apucarana; anazavilenski@alunos.utfpr.edu.br

[¶] Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campus Apucarana; alessandrab@utfpr.edu.br

^{||} Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campus Apucarana; patriciagarcia@utfpr.edu.br



1 INTRODUÇÃO

O diesel é o combustível mais consumido no Brasil (UDOP, 2020) e sua queima produz emissões de compostos sulfurados, nitrogenados, CO₂ e CO que produzem o efeito estufa. O biodiesel surge com uma fonte alternativa que contribui de maneira significativa na redução de emissão de gases já que o gás carbônico produzido na sua combustão é quase que totalmente capturado pelas oleaginosas, utilizadas em sua produção, durante o crescimento (CORDEIRO et al., 2011).

O biodiesel é produzido, principalmente pela reação de transesterificação de óleos vegetais ou gorduras animais, com um álcool de cadeia curta, utilizando um catalisador que podem ser enzimas ou compostos químicos ácidos ou básicos, gerando glicerol como coproduto (CHUA et al., 2020). Industrialmente, é em grande parte produzido por catálise alcalina em meio homogêneo com alcóxidos metálicos como catalisadores, variando-se o tipo de óleo vegetal. O óleo ou material graxo deve conter baixo teor de ácidos graxos livres e teor de umidade para que o processo seja viável. Os ácidos graxos presentes podem levar a formação de coprodutos indesejados e a água desloca o equilíbrio químico em favor da hidrólise dos monoésteres produzidos, aumentando assim a possibilidade da formação de emulsões e de uma consequente redução no rendimento do processo (CORDEIRO et al. 2011).

A transesterificação alcalina, embora seja a reação mais empregada industrialmente e com vantagens como a rapidez e facilidade, tem como desvantagem o favorecimento da reação de saponificação caso a matéria prima tenha ácidos graxos livres ou água no meio reacional, em decorrência da solubilização dos hidróxidos no álcool, resultando em um material de difícil purificação. Esta desvantagem não permite o uso de matérias primas com elevada acidez, como borras, óleo de fritura. Outra desvantagem é que a catálise acontece em meio homogêneo, não permitindo a recuperação do catalisador (CHUA et al., 2020).

Neste sentido, o uso de catalisadores heterogêneos pode minimizar estas questões, pois facilitam a separação do produto, proporcionando um melhor grau de pureza, podendo ser reutilizados, tornando o processo viável ambiental e economicamente. Catalisadores do tipo espinélio têm fórmula estrutural geral AB₂O₄ onde os sítios A e B são ocupados por íons metálicos 2+ e 3+ em posições tetraédricas e octaédricas. Podem ser preparados por síntese hidrotermal, coprecipitação, sol-gel ou combustão (ALVES et al., 2012). Esses óxidos têm sido estudados para reações de esterificação e transesterificação, podendo ser utilizado matérias-primas com elevado conteúdo de ácidos graxos e, por constituírem catalisadores heterogêneo são reutilizáveis.

As nanopartículas magnéticas são formadas por átomos ou moléculas que respondem a um campo magnético com tamanho reduzido entre 1 a 100 nm. A composição destes materiais pode ser originada por diferentes elementos magnéticos como o ferro, cobalto, manganês, cobre e seus respectivos óxidos, além de outros metais de transição (GUBIN, 2009). O nanomaterial mais utilizado é a ferrita. A principal vantagem de utilização de nonomateriais magnéticos é a recuperação do meio reacional, mas também se destacam características como a grande área superficial, mobilidade e alta transferência de massa (BILAL et al., 2018).

Desta forma, o presente trabalho teve como objetivo sintetizar o óxido metálico, com estrutura espinélio, aluminato de zinco (ZnAl₂O₄) e o tetróxido de cobalto (Co₃O₄) para produzir o compósito ZnAl₂O₄-Co₃O₄, com propriedades magnéticas e caracterizar estes materiais.



2 MATERIAL E MÉTODOS

Síntese do aluminato de zinco ($ZnAl_2O_4$)

Para a síntese do aluminato de zinco utilizou-se nitrato de zinco, nitrato de alumínio e ureia de acordo com a reação (1) abaixo:



A mistura foi transferida para um cadinho e levada a mufla, com taxa de aquecimento de 25°C/min até 400°C por 2 minutos. A mufla foi então aquecida até 500°C e permaneceu nesta temperatura por 20 minutos. Após este processo, o material foi triturado, peneirado e pesado.

Produção das nanopartículas magnéticas de cobalto (Co_3O_4)

Este método seguiu o proposto por Medina et al. (2017). A proporção molar 1:7 de $CoCl_2:NaBH_4$. Os compostos foram macerados por aproximadamente 5 minutos em um almofariz de ágata até a obtenção de um pó preto. Após a maceração, o produto obtido foi transferido para dois tubos de vidro de 15 mL, e água destilada foi adicionada lentamente até que a parasse de efervescer. O conteúdo foi transferido para tubos cônicos que foram preenchidos com água destilada e levados à centrífuga (6000 rpm) durante 5 minutos. O sobrenadante foi retirado e esta operação foi repetida até que o sobrenadante atingisse pH neutro. Após este processo de lavagem, o produto foi seco a vácuo.

Incorporação das partículas magnéticas de cobalto ao aluminato de zinco ($ZnAl_2O_4-Co_3O_4$)

Este método foi desenvolvido a partir da síntese mecanoquímica descrita por Medina (2017) com modificações, utilizando a proporção molar 1:7:1 de $CoCl_2:NaBH_4:ZnAl_2O_4$ de forma análoga a descrita acima.

2.2 Caracterização dos materiais

2.2.1 Espalhamento dinâmico de luz e Difratomia de Raio-X

Utilizou-se o equipamento Nanoplus onde 1 mL da amostra foi adicionado a uma cubeta de vidro e completado com água deionizada. O meio dispersante utilizado foi água, temperatura de 25 °C, com tempo de equilíbrio de 30 segundos, ângulos de medição de 173° Backscatter (NIBS default) e duração de 10 segundos.

As amostras foram analisadas em um difratômetro de Raio X ((D2 Phaser, Bruker) com ânodo de cobre, linha de emissão característica de 1,54 Å / 8,047 keV (Cu-K α 1) e potência máxima de 300W (30 kV x 10 mA). A faixa angular foi de 5 a 60° em 2 θ .

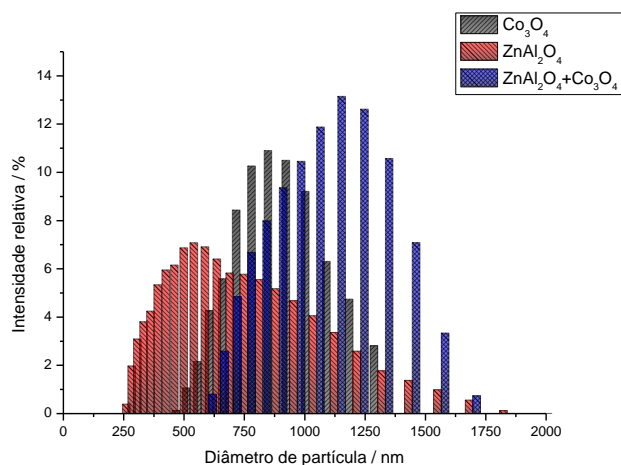
3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A partir das análises de espalhamento dinâmico de luz (DLS), é possível observar um aglomerado de partículas (Figura 1). As partículas de $ZnAl_2O_4$ apresentam distribuição de tamanho não uniforme com tamanho médio de 635 nm. Em relatos da literatura é possível notar valores abaixo de 100 nm. Isto pode ser relativo ao método de síntese empregado, temperatura de calcinação, como também ao tratamento da amostra para a análise. Roudbaraki et al. (2019) sintetizaram $ZnAl_2O_4$ pelo método de coprecipitação com calcinação a 750 °C e para a análise de DLS a amostra foi diluída em etanol (1 gL⁻¹) e sonicada por 2h. O resultado revelou



que o tamanho de partícula foi em torno de 55 nm. Neste presente trabalho o $ZnAl_2O_4$ foi produzido por combustão a 500 °C e a amostra foi dispersa em água para a análise de DLS. A distribuição de partículas do composto $ZnAl_2O_4-Co_3O_4$ apontou aumento do tamanho médio (1037 nm) que provavelmente ocorre em função da aglomeração entre as partículas, indicando que não há nenhum processo de adsorção ou entrada de partículas em posições superficiais ou lamelares da estrutura das partículas de zinco.

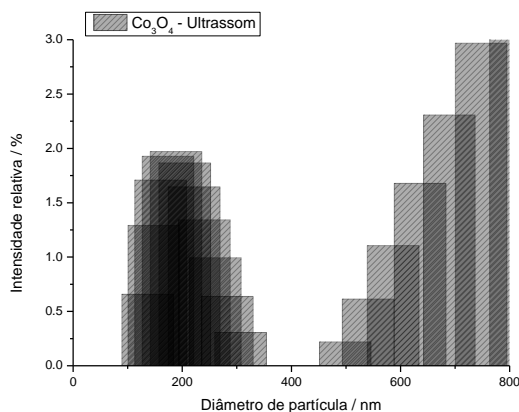
Figura 1 – Análise de DLS dos compostos



Fonte: Autoria própria (2021)

O tamanho médio das partículas de Co_3O_4 obtido neste trabalho foi de 878 nm, o que corresponde a um aumento do tamanho real. Medina et al. (2019) sintetizaram o Co_3O_4 pelo mesmo método mecanoquímico e relataram tamanho médio de partículas de 120 ± 40 nm. Vale ressaltar que as análises por espalhamento dinâmico de luz (DLS) foram realizadas observando o diâmetro das partículas hidratadas o que pode explicar esse aumento de tamanho. Quando a amostra de Co_3O_4 foi tratada no ultrassom por 15 minutos, observa-se que as partículas se desagregam e foi possível observar um pequeno pico em 185 nm, (Figura 2), corroborando o estudo anterior.

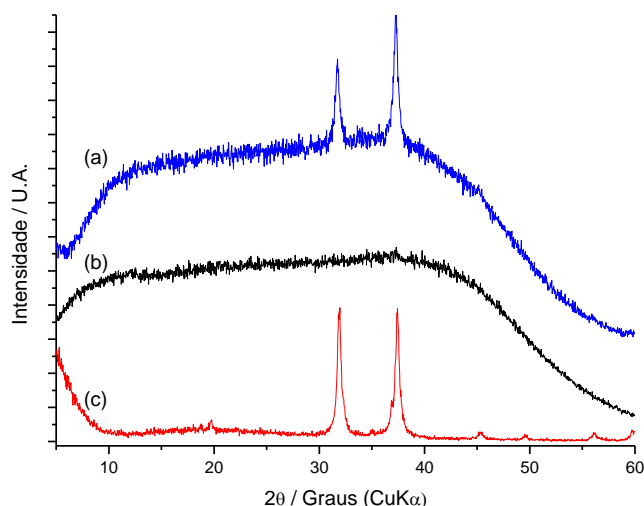
Figura 2 – Análise de DLS do Co_3O_4 após tratamento com ultrassom



Fonte: Autoria própria (2021)

A caracterização estrutural dos materiais foi realizada por difratometria de Raios X (DRX). Os difratogramas estão disponíveis na Figura 3, em que (a) corresponde a ZnAl_2O_4 - Co_3O_4 ; (b) Co_3O_4 e (c) ZnAl_2O_4 .

Figura 3 – Difratogramas dos compostos sintetizados



Fonte: Autoria própria (2021)

Ao ser analisado individualmente, o difratograma do Co_3O_4 apresenta sinal bem alargado, típico de material amorfo. Esse resultado já era esperado, uma vez que a moagem causa bastante diminuição da cristalinidade das partículas. Além disso, em virtude do tamanho das partículas, a radiação $\text{CuK}\alpha$ ($1,5406 \text{ \AA}$) não apresenta inserção suficiente na amostra para que seja possível a caracterização de planos de reflexão em regiões mais internas da amostra e, provavelmente mais cristalinas, havendo necessidade de uso de menor comprimento de onda como fonte de radiação, por exemplo $\text{MoK}\alpha$ ($0,71073 \text{ \AA}$), para que haja maior inserção da radiação na amostra. (Medina et al, 2019)

Quando analisado o difratograma do ZnAl_2O_4 , ele se encontra acordo com os dados obtidos por Wang et al. (2015). Os valores de $2\theta = 31,22^\circ$, $36,77^\circ$, $44,69^\circ$, $48,98^\circ$, $55,52^\circ$ e $59,27^\circ$ são correspondentes respectivamente aos planos de reflexão (220), (311), (400), (331), (442) e (511).

Com relação ao difratograma do composto ZnAl_2O_4 - Co_3O_4 é possível observar as duas fases coexistentes. O alargamento de sinal, exatamente como observado no difratograma do Co_3O_4 , mostra que há presença de fase amorfa do óxido de cobalto. Contudo, também é possível visualizar dois picos de difração típicos do aluminato de zinco de maior intensidade em $31,22^\circ$ e $36,77^\circ$ e um pequeno pico com menor intensidade em $44,69^\circ$. Não há deslocamentos nos valores de 2θ quando há incorporação do óxido de cobalto na estrutura do espinélio, mostrando que não há nenhuma alteração estrutural no aluminato de zinco, apenas incorporação do óxido de cobalto na superfície.



4 CONCLUSÃO

Utilizando diferentes técnicas de síntese foi possível obter o óxido metálico tipo espinélio aluminato de zinco ($ZnAl_2O_4$) e o tetróxido de cobalto (Co_3O_4), comprovado pelos resultados obtidos com a caracterização destes materiais. Utilizando a junção das técnicas foi possível obter o compósito $ZnAl_2O_4-Co_3O_4$, que apresentou propriedades magnéticas e cuja caracterização apontou a manutenção das propriedades dos óxidos precursores, mostrando que material produzido é promissor para ser aplicado na produção de biodiesel.

AGRADECIMENTOS

À Fundação Araucária, através do Programa Institucional de Bolsa de Iniciação em Desenvolvimento Tecnológico e Inovação (PIBIT), pela bolsa concedida. Aos laboratórios LAMAP – Laboratórios Multiusuário de Apoio à Pesquisa do Câmpus Apucarana e LabMultiLD Laboratório Multiusuário do Câmpus Londrina pelo auxílio nas análises.

REFERÊNCIAS

- ALVES, C. T.; OLIVERIA, A. S.; CARNEIRO, S. A. V.; SANTOS, R. C. D.; VIEIRA DE MELO, S. A. B.; ANDRADE, H. M. C.; MARQUES, F. C.; TORRES, E. A. Transesterification of waste frying oils using $ZnAl_2O_4$ as heterogeneous catalyst. *Procedia Engineering*, v. 42, p. 1928 – 1945, 2012.
- BILAL, M., et al. Magnetic nanoparticles as versatile carriers for enzymes immobilization: A review. *International Journal of Biological Macromolecules*, v. 120, p. 2530–2544, 2018.
- CHUA, S. Y. Biodiesel synthesis using natural solid catalyst derived from biomass waste — A review. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, v. 81, p. 41–60, 2020.
- CORDEIRO, C. S.; SILVA, F. R.; WYPYCH, F.; RAMOS, L. P. Catalisadores heterogêneos para a produção de monoésteres graxos (biodiesel). *Química Nova*, vol. 34, n. 3, p. 477-486, 2011.
- GUBIN, S. P. Introduction – Magnetic Oxides. Federal Republic of Germany: Wileyvch Verlag GmbH&co, p. 483, 2009.
- MEDINA, B.; FRESSATI, M. G. V.; GONÇALVES, J. M.; BEZERRA, F. M.; SCHACCHETTI, F. A. P.; MOISÉS, M. P.; BAIL. A.; SAMULEWSKI, R. B. Solventless preparation of Fe_3O_4 and Co_3O_4 nanoparticles: A mechanochemical approach. *Materials Chemistry and Physics*, v. 226, n. 15, p. 318-322, 2019.
- ROUDBARAKI, S. J.; JANGHORBAN, S.; GHASHANG, M. Green Chemistry Preparation of Thiochromeno[4,3-b]pyran and Benzo[h]thiazolo[2,3-b]quinazoline Derivatives Using HSBM Technique Over $ZnAl_2O_4$ Nano-Powders. *Combinatorial Chemistry & High Throughput Screening*, v. 22, p. 421-427, 2019.
- UDOP – União Nacional da Bioenergia. Vendas de diesel no Brasil avançam pelo 4º ano seguido em 2019; etanol tem recorde. Disponível em: <https://www.udop.com.br/noticia/2020/02/04/vendas-de-diesel-no-brasil-avancam-pelo-4-ano-seguido-em-2019-etanol-tem-recorde.html>. Acesso em: 9 set. 2021.
- WANG, S-F.; SUN, G.-Z.; FANG, L.-M.; LEI, L.; XIANG, X.; ZU, X.-T. A comparative study of $ZnAl_2O_4$ nanoparticles synthesized from different aluminum salts for use as fluorescence materials. *Scientific reports*, v. 5, n. 1, p. 1-12, 2015.