



Catalisadores magnéticos do tipo espinélio na produção de biodiesel

Spinel-type magnetic catalysts on biodiesel production

Renato Augusto Miquelão Barbosa*, Milena Martins Andrade[†],

Alessandra Paula Oliveira[‡], Rafael Block Samulewski[§], Márcio Eduardo Berezuk[¶]

RESUMO

A demanda por recursos energéticos renováveis vem aumentando ao longo dos anos. O biodiesel é um dos representantes dos combustíveis renováveis e tem sido introduzido na matriz energética brasileira desde 2003. O biodiesel é produzido principalmente pela reação de transesterificação de óleos vegetais em presença de um álcool de cadeia curta e um catalisador, podendo ser ácidos, básicos ou enzimáticos. O uso de catalisadores heterogêneos favorece a recuperação e reutilização e permite o uso de matérias primas com elevada acidez. Este trabalho objetivou a produção de óxidos do tipo espinélio e incorporação de partículas magnéticas para serem aplicados na síntese de biodiesel. O aluminato de zinco ($ZnAl_2O_4$) foi produzido pelo método de combustão e a incorporação das nanopartículas magnéticas foi realizada por método mecanoquímico. A produção de biodiesel foi realizada utilizando um reator de aço inox a 180 °C, durante 1 hora, razão molar óleo:etanol 1:15 com 10 % do catalisador $ZnAl_2O_4$ ou $ZnAl_2O_4-Co_3O_4$. O catalisador produzido com nanopartículas magnéticas se mostrou promissor na produção de biodiesel já que foi capaz de converter 69 % do óleo de soja em ésteres etílicos.

Palavras-chave: nanopartículas magnéticas, transesterificação, catálise heterogênea

ABSTRACT

The demand for renewable energy resources has increased over the years. Biodiesel is one of the representatives of renewable fuels and has been introduced in the Brazilian energy matrix since 2003. Biodiesel is mainly produced by the reaction of transesterification of vegetable oils in the presence of a short-chain alcohol and a catalyst, which can be acids, basic or enzymes. The use of heterogeneous catalysts favors recovery and reuse and allows the use of raw materials with high acidity. This work aimed at the production of spinel-type oxides and incorporation of nanomagnetic particles to be applied on biodiesel synthesis. Zinc aluminate ($ZnAl_2O_4$) was produced by the combustion method and the incorporation of magnetic nanoparticles was carried out by a mechanochemical method. Biodiesel production was carried out using a inox reactor at 180 °C, for 1 hour, oil:ethanol 1:15 molar ratio with 10% of the catalyst $ZnAl_2O_4$ or $ZnAl_2O_4-Co_3O_4$. The catalyst produced with magnetic nanoparticles showed promise in the biodiesel production as it was able to convert 69% of soybean oil into ethyl esters.

Keywords: magnetic nanoparticles, transesterification, heterogeneous catalysis

1 INTRODUÇÃO

A demanda por recursos energéticos renováveis vem aumentando ao longo dos anos. O biodiesel é um dos representantes dos combustíveis renováveis e tem sido introduzido na matriz energética brasileira desde

* Engenharia Química, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Apucarana, Paraná, Brasil; augustorenato98@gmail.com

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

[‡] § Programa de Pós Graduação em Engenharia Química, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campus Apucarana; lie.oliveiracherry@gmail.com

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

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



2003, sendo a sua adição ao diesel obrigatória desde 2008 e, atualmente, esta adição é de no mínimo 10 %, em volume de biodiesel, em diesel vendido ao consumidor final (ANP, 2021).

O biodiesel apresenta diversas vantagens ambientais em relação ao diesel de petróleo como diminuição de emissão de gases causadores do efeito estufa, pois o gás carbônico produzido na sua combustão é fixado quase que completamente durante o crescimento das oleaginosas utilizadas para sua produção (CORDEIRO et al., 2011).

Biodiesel é um combustível produzido a partir de biomassa renovável, sua produção envolve a transesterificação de óleos vegetais na presença de álcool, como o etanol e o metanol e um catalisador (PARAWIRA, 2009). A transesterificação, também conhecida como alcóólise de óleos vegetais e/ou gorduras animais pode ser realizada pela utilização de catalisadores ácidos, básicos ou enzimáticos, podendo ser homogêneo ou heterogêneo (CORDEIRO et al., 2011). O uso de catalisadores heterogêneos possibilita o uso de matérias primas com elevada acidez sem que ocorra a formação de sabão e ainda, permite fácil recuperação e reutilização.

Dentre os catalisadores heterogêneos encontram-se os óxidos com estrutura espinélio AB_2O_4 como o aluminato de zinco ($ZnAl_2O_4$) com alta atividade catalítica de fácil produção (ALVES et al., 2012). Esses catalisadores são considerados bifuncionais, pois em sua estrutura possuem sítios ácidos e básicos, tornando-se assim, aptos para transformar os triglicerídeos e os ácidos graxos em biodiesel, evitando assim a saponificação (PERES et al., 2016).

Este trabalho tem como objetivo a obtenção do catalisador aluminato de zinco pelo método de combustão, bem como a adição de partículas magnéticas no catalisador, para aplicação na produção de biodiesel.

2 MATERIAL E MÉTODOS

2.1 Síntese do $ZnAl_2O_4$

Os nitratos de zinco e alumínio foram colocados em um cadinho com a ureia e triturados, obtendo-se uma pasta branca homogênea. Esta pasta foi levada à mufla a temperatura de 400 °C e taxa de aquecimento de 25°C/min que foi mantida por 2 minutos para ser aumentada para 500°C e mantida por 20 minutos.

2.2 Síntese do $ZnAl_2O_4-Co_3O_4$

Este método foi desenvolvido a partir da síntese descrita por Medina (2019) com modificações, utilizando a proporção molar 1:7:1 de $CoCl_2:NaBH_4:ZnAl_2O_4$. Os compostos foram macerados por 5 minutos em almofariz de ágata até ser obtido um pó preto que foi transferido para tubos de ensaio de vidro de 15 mL e água destilada foi adicionada, lentamente, até total efervescência. Após esse processo, os conteúdos foram centrifugados (6000 rpm) durante 5 minutos. O sobrenadante foi retirado a cada operação que foi repetida até que atingisse pH neutro. Após a lavagem, o produto foi seco a vácuo.

2.3 Produção do biodiesel

A produção de biodiesel foi realizada em um reator de aço inox com agitação magnética, a 180°C, razão molar óleo: etanol de 1:15, com 10% de catalisador $ZnAl_2O_4$ ou $ZnAl_2O_4-Co_3O_4$ durante 1 hora. Os ésteres etílicos foram quantificados em cromatógrafo Cromatógrafo Gasoso–Espectrômetro de Massa (GCMS QP2010 PLUS Shimadzu) com coluna cromatográfica de sílica fundida RESTEK-RT2560 e éster metílico do ácido tricosenóico (23:0) como padrão.



3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Após a produção do $ZnAl_2O_4$, nanopartículas magnéticas de cobalto foram incorporadas obtendo-se um pó escuro como mostra a Figura 1.

Figura 1 – Catalisador heterogêneo produzido $ZnAl_2O_4-Co_3O_4$



Fonte: Autoria própria (2021)

Na Figura 2 é possível verificar o aspecto dos produtos obtidos após a síntese em reator de aço inox com agitação magnética.

Figura 2 – Produtos de síntese obtidos utilizando a) $ZnAl_2O_4$ e b) $ZnAl_2O_4-Co_3O_4$ como catalisadores



Fonte: Autoria própria (2021)

A análise por CG-MS apontou conversão de 69 % do óleo de soja em ésteres etílicos utilizando o catalisador $ZnAl_2O_4-Co_3O_4$. Já o catalisador $ZnAl_2O_4$ foi capaz de converter 32 %. O aumento da conversão com o uso do catalisador adicionado de nanopartículas magnéticas pode ser devido ao aumento dos sítios ácidos e básicos, já que o óxido de cobalto (Co_3O_4) também possui estrutura do tipo espinélio (GALINI et al., 2018).



4 CONCLUSÃO

O catalisador $ZnAl_2O_4-Co_3O_4$ se mostrou promissor na síntese de biodiesel visto que foi capaz de converter 69 % do óleo de soja em ésteres etílicos após 1 h de reação a 180 °C, utilizando um reator de aço inox e agitação magnética.

AGRADECIMENTOS

Ao laboratório LAMAP – Laboratórios Multiusuário de Apoio à Pesquisa do Campus Apucarana pelo auxílio nas análises.

REFERÊNCIAS

- ALVES, C. T.; OLIVEIRA, 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.
- ANP- Agência Nacional do Petróleo, Gás natural e Biocombustíveis. CNPE reduz de 13% para 10% a adição de biodiesel ao óleo diesel para novembro e dezembro. Disponível em: https://www.gov.br/anp/pt-br/canais_atendimento/imprensa/noticias-comunicados/cnpe-reduz-de-13-para-10-a-adicao-de-biodiesel-ao-oleo-diesel-para-novembro-e-dezembro. Acesso em 13 set. 2021.
- CORDEIRO, C. S.; SILVA, F. R.; WYPYCH, F.; RAMOS, L. P. Catalisadores heterogêneos para a produção de monoésteres gaxos (biodiesel). **Química Nova**, v. 34, n. 3, p. 477-486, 2011.
- GALINI, M.; SALEHI, M.; BEHZAD, M. Structural, Magnetic and Dielectric Properties of Dy-doped Co_3O_4 Nanostructures for the Electrochemical Evolution of Oxygen in Alkaline Media. **Journal of Nanostructures**, v. 8, n. 4, p. 391-403, 2018.
- 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.
- PARAWIRA, W. Biotechnological production of biodiesel fuel using biocatalysed transesterification: a review. **Critical reviews in biotechnology**, v. 29, n. 2, p. 82-93, 2009.
- PEREZ, R. S.; TAPANES, N. C.; FELICIANO, C. A.; IAZ, G. C.; GAIDZINK, R.; MACÊDO, M. I. F.; ARANDA, D. A. G. Óxidos Metálicos tipo espinélio como catalisadores na produção de Biodiesel a partir de óleo e gordura residual. **Acta Scientiae et Technicae**, [S.l.], v. 4, n. 2, dez. 2016. ISSN 2317-8957. Disponível em: <<http://www.uezo.rj.gov.br/ojs/index.php/ast/article/view/128>>. Acesso em: 14 set. 2021.