

## APLICAÇÃO DE NANOPARTÍCULA MAGNÉTICA DO TIPO $MnFe_2O_4$ COMO CATALISADOR EM REAÇÃO DE ESTERIFICAÇÃO

K. R. de O. Pereira<sup>1</sup>; A. B. de S. Barros<sup>1</sup>; T. F. B. de Moura<sup>1</sup>; E. Vilar<sup>1</sup>; J. Dantas<sup>1</sup>; A. C. F. de M. Costa<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Universidade Federal de Campina Grande, Laboratório de Síntese de Materiais Cerâmicos  
Av. Aprígio Veloso, 882, Bodocongó, CEP 58429-900  
[kleberstonric@gmail.com](mailto:kleberstonric@gmail.com)

### RESUMO

*O interesse na obtenção de energia renovável desperta o interesse de pesquisadores no desenvolvimento de combustíveis de origem vegetal para substituir combustíveis convencionais. Assim, este trabalho teve como objetivo obter nanopartícula magnética de  $MnFe_2O_4$  e avaliar seu desempenho como catalisador em reação de esterificação para obtenção de biodiesel. A amostra foi sintetizada via reação de combustão e caracterizada por DRX, MEV e BET. A reação de esterificação, pela rota metílica e etílica, foi conduzida em reator de alta pressão a 180°C por 1 hora, com razão molar óleo:álcool de 1:12 com 2% de catalisador. Os resultados indicam a formação da fase da NPM de  $MnFe_2O_4$  e aglomerados na forma de placas irregulares, com partículas fortemente ligadas a superfície dos aglomerados. Os testes catalíticos realizados mostraram que a NPM foi ativa para a reação de esterificação, via rota metílica e etílica, com conversões de 52% e 48%, respectivamente.*

Palavras-chave: ferrita manganês; nanopartículas magnéticas; biocombustível.

### INTRODUÇÃO

As mudanças climáticas estão sendo colocadas como um dos principais desafios para a humanidade no século XXI. A preocupação específica com relação ao clima diz respeito ao aquecimento global (“efeito estufa”), que é gerado pelo excesso de emissão de dióxido de carbono na atmosfera. Grande parte deste excesso deriva do modelo energético global, cuja matriz tem como fonte principal de matéria-prima os recursos naturais não-renováveis, especialmente o petróleo.

Atualmente, o sistema de transporte é um dos setores responsáveis pela maior emissão de gás carbônico na atmosfera, sendo quase todo esse sistema dependente de combustíveis derivados do petróleo. Como alternativa para o uso desses derivados, a comunidade científica vem se empenhando no desenvolvimento

de combustíveis renováveis para a redução dos impactos ao meio ambiente (MATTEI, 2010).

Dentro desse contexto, o biodiesel vem se destacando por ser miscível ao diesel fóssil, levando muitos países a testar misturas binárias de biodiesel/petrodiesel (PARENTE, 2003). Essa conduta resulta na redução não apenas do consumo de combustível fóssil como também dos impactos por ele causados.

O Brasil tem sido considerado o maior e mais eficiente país produtor de biocombustível do mundo. Desde novembro de 2014, o óleo diesel comercializado em todo o Estado contém uma porcentagem obrigatória de 7 % de biodiesel (ANP, 2015).

Esse biocombustível é obtido através da reação transesterificação de óleos vegetais ou animais com um álcool na presença de catalisador. Os produtos da reação química são éster (o biodiesel) e glicerol. No caso da utilização de insumos com altos teores de ácidos graxos, como o óleo de fritura, a reação é de esterificação e não há formação de glicerol, mas de água simultaneamente ao biodiesel. Os ésteres têm características físico-químicas muito semelhantes às do diesel, conforme demonstram as experiências realizadas em diversos países (ROSA et al., 2003), o que possibilita a utilização destes ésteres em motores de ignição por compressão (motores do ciclo Diesel).

Com relação aos catalisadores para as reações de transesterificação e esterificação, existem várias opções, porém, estas reações podem ser conduzidas na ausência de catalisadores. Entretanto, o tempo e o custo energético envolvidos, para a finalização destas reações, as tornam inviáveis (OTERA e NISHIKIDO, 2010).

O ponto negativo, quanto ao uso de catalisadores homogêneos na obtenção de biodiesel encontram-se nas limitações da infraestrutura a ser utilizada, na qualidade da matéria-prima, nos custos com energia, na obtenção dos insumos, geração de efluentes, etc. Diante disso, os catalisadores heterogêneos tem sido foco de diversas pesquisas desenvolvidas no Brasil, pela melhoria provida ao produto final por não produzirem emulsões, a redução de problema com corrosão, a facilidade na sua remoção, gerar menos efluentes químicos e permitir o uso de matérias-primas com distintas características (WEI, XU, LE, 2009).

Diante disso, o desenvolvimento de catalisadores heterogêneos para a obtenção de biodiesel é o grande desafio das indústrias químicas e centros de

pesquisa, os quais procuram desenvolver novos materiais que sejam seletivos, de fases altamente dispersas, que resultem em altas conversões e possuam superfícies ativas.

Atualmente, o desenvolvimento de catalisadores com uma maior quantidade de sítios químicos ativos visando uma expansão da área superficial tornou-se o atual desafio da comunidade científica (CHATURVEDI; DAVE; SHAH, 2012). Dentro deste contexto, a redução do tamanho da partícula destes materiais, até uma escala nanométrica, vem sendo foco de diversos estudos. A nanociência diante disso, é a principal responsável por tais desafios, uma vez que visa a manipulação de estruturas em nanoescala e a integração destas para formar nanocatalisadores com distintas aplicações.

Os tipos, a forma de obtenção e as aplicações dos catalisadores nanométricos são amplos, contudo, citam-se os nanocatalisadores  $ZrO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $XAl_2O_4$  ( $X= Ni, Co, Cu, etc.$ ),  $TiO_2$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $XFe_2O_4$  ( $X= Ni, Co, Cu, Mn, etc.$ ), zeólitas, nanotubos de carbonos, etc. As nanopartículas magnéticas (NPM's), dentro deste grupo de materiais, tem-se apresentado como materiais promissores devido a suas aplicações diversas. O atrativo nas NPM's se dá a elevada área superficial destes materiais, a facilidade de recuperação e reuso, pelo emprego de campo magnético, a presença de sítios ativos básicos ou ácidos, etc. (GUO et al., 2012).

Sendo assim, o objetivo deste estudo é desenvolver catalisadores do tipo  $MnFe_2O_4$  e avaliar o desempenho destes em reação de esterificação de óleo de soja.

## METODOLOGIA

Os experimentos foram realizados no Laboratório de Síntese de Materiais Cerâmicos (LabSMaC) da Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais na Universidade Federal de Campina Grande.

Para a síntese da amostra foram utilizados os reagentes:

- Ureia -  $CO(NH_2)_2$  (Vetec) 98%;
- Nitrato de manganês II hexahidratado  $Mn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  98%
- Acetato de ferro II  $FeOH(C_2H_3O_2)_2$  98%.

A amostra foi sintetizada pelo método de reação de combustão, que se baseia na teoria dos propelentes e explosivos, conforme descrito por Jain et al. (1981). A

reação de combustão ocorre mediante interação de soluções de reagentes oxidantes (fonte dos cátions metálicos) e de reagentes redutores (combustível; ureia), de modo a favorecer uma relação estequiométrica oxidante / combustível ( $\Phi_e$ ) igual a um ( $\Phi_e = 1$ ).

A mistura dos insumos químicos, preparados de acordo com a estequiometria pré-estabelecida, foi disposta em recipiente de aço inox (COSTA e KIMINAMI, 2012), que foi aquecido diretamente em uma base cerâmica com resistência elétrica (temperatura aproximada de 600 °C) até atingir a autoignição (combustão).

Finalizada a reação, a amostra obtida sob a forma de flocos, foi passada em peneira #325 (45 mm) e posteriormente caracterizada por difração de raios X, microscopia eletrônica de varredura e análise textural.

### Processo catalítico

As reações foram conduzidas via rota etílica e metílica e realizadas em um reator de aço inox com agitação, a temperatura de 180 °C, razão molar óleo:álcool de 1:12 e 2% de catalisador. A mistura submetida à agitação e aquecimento durante 1 hora no reator, promovidos por uma placa com aquecimento e agitação magnética. O produto reacional obtido foi reservado em um funil de decantação para separação de fase e lavagem com água destilada. Finalizada a lavagem o produto reacional foi encaminhado à centrifugação por 20 minutos a 9000 rotações por minuto (RPM) com finalidade de separar resíduos de água e/ou catalisador remanescentes. Após esta etapa, o produto reacional foi caracterizado por cromatografia gasosa.

## RESULTADOS E DISCUSSÕES

Na Figura 1 está apresentada a curva de difração de raios X para a nanopartícula magnética  $MnFe_2O_4$ .

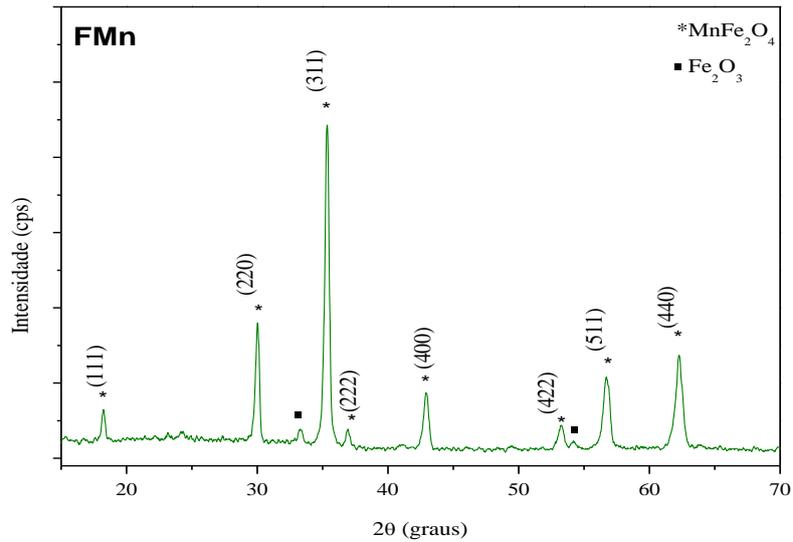


Figura 1 - Curva de difração de raios X da nanopartícula magnética MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

A análise deste resultado revelou para a nanopartícula magnética sintetizada a fase espinélio como majoritária, conforme ficha padrão JCPDF 89-8104, entretanto, este sistema apresentou segregação da fase Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (JCPDS 79-0007).

Na Figura 2 encontram-se apresentadas as imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura para a nanopartícula magnética MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

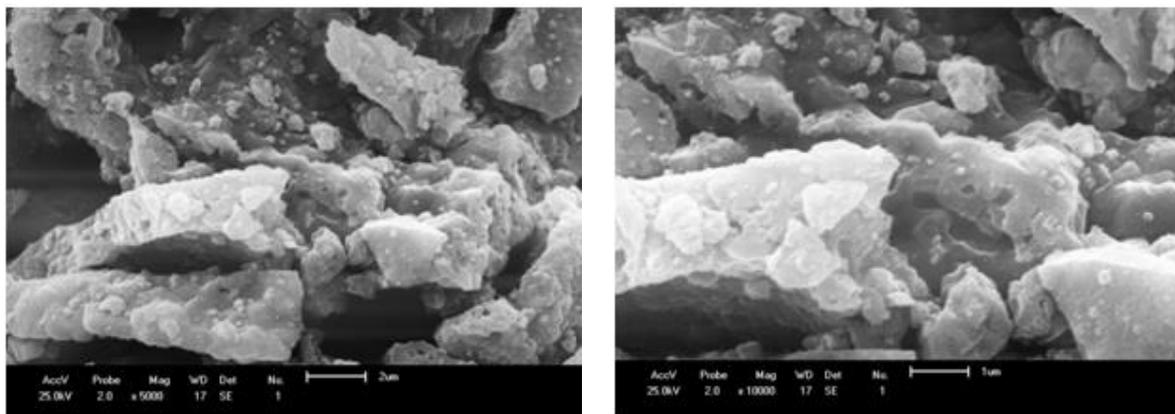


Figura 2 - Microscopia eletrônica de varredura da nanopartícula magnética MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

No tocante a morfologia dos materiais o processo de aglomeração das partículas, refere-se à adesão destas entre si por forças de atração fracas como as de van der Waals, as quais são significativamente maiores em nanopartículas.

Materiais aglomerados desta forma, portanto, são facilmente desaglomerados em meio líquido ou fisicamente (REED, 1994).

A morfologia da nanopartícula magnética  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  (Figura 2) é caracterizada pela presença de aglomerados na forma de placas irregulares, de baixa porosidade, com partículas fortemente ligadas a superfície dos aglomerados devido a pré-sinterização destas. A presença de partículas fortemente ligadas está diretamente relacionada a temperatura de combustão.

Na Figura 3 apresentam-se as isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio da nanopartícula magnética  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$ .

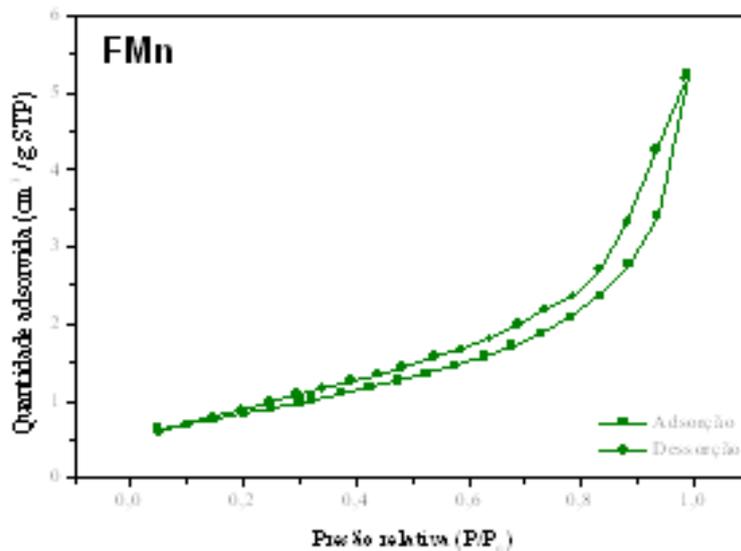


Figura 3 - Isotermas de adsorção e dessorção da nanopartícula magnética  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$ .

Segundo classificação da IUPAC - *International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC, 1976), a amostra sintetizada apresenta perfil de isoterma que variam entre os tipos III, que corresponde à adsorção em camadas múltiplas sobrepostas. Apresenta histerese do tipo H3, estando normalmente associado a agregados não rígidos de partículas em forma de placa, originando poros em fenda (FERNANDES, 2005). Observou-se ainda que todas as isotermas apresentaram inflexão a uma pressão relativa ( $P/P_0$ ) em aproximadamente 0,2, o que indica a presença de microporos na estrutura morfológica destes materiais.

Na Figura 4 apresentam-se os resultados de conversão obtidos pela nanopartícula magnética  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$ .

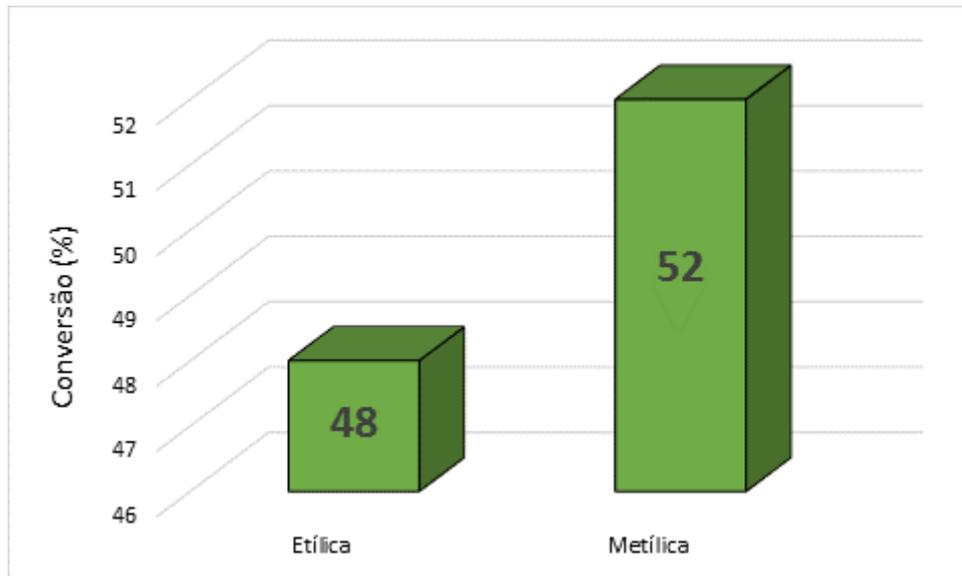


Figura 4 – Resultados de conversão em biodiesel obtido pela nanopartícula magnética  $MnFe_2O_4$ , via rota etílica e metílica.

De acordo com os resultados apresentados na Figura 4, observa-se que a amostra obteve conversão de 48 % para rota etílica e 52 % para rota metílica.

Alguns estudos têm sido verificados ao se utilizar diferentes tipos de nanopartículas magnéticas com uso na obtenção de biocombustíveis, dentre estes pode-se citar:

Em estudo desenvolvido por Dantas et al., (2012) na síntese de nanopartículas magnéticas do tipo  $CoFe_2O_4$  e  $NiFe_2O_4$  e serem avaliadas na reação de esterificação e transesterificação do óleo de algodão em biodiesel, os autores obtiveram resultados de esterificação com conversão da ferrita de  $CoFe_2O_4$  na ordem de 16,8 e 38,6%, no entanto para a reação de transesterificação foi observado que a conversão da amostra  $NiFe_2O_4$  foi de 8,6 e 16,8% em etanol e metanol, respectivamente.

Silva et al., (2012), sintetizou, caracterizou e avaliou o desempenho das nanoferritas de  $Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$ ,  $Mn_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$  e  $Ni_{0,2}Cu_{0,3}Zn_{0,5}Fe_2O_4$  como catalisadores na esterificação metílica do óleo de soja. Os resultados obtidos pelos autores indicaram que a nanoferrita  $Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$  foi o catalisador mais ativo na reação de esterificação, com conversões de 40 a 91%.

Em estudo desenvolvido por Cunha et al., (2011), que utilizaram ferrita de  $CoFe_2O_4$  na transesterificação metílica do óleo de algodão, soja e suas misturas,

verificaram quanto à análise cromatográfica da reação que os testes de transesterificação metílica do óleo de algodão, soja e de suas misturas indicou um material promissor ao resultar em conversões acima de 56 %, sendo a maior eficiência obtida para a reação utilizando a mistura dos óleos.

## CONCLUSÕES

Com base nos resultados apresentados pode-se concluir que:

- A síntese por reação de combustão foi eficiente na produção de nanopartícula magnética;
- Nanopartículas magnéticas com estrutura tipo espinélio são materiais promissores para reação de esterificação de óleo de soja para obtenção de biodiesel;
- A análise dos resultados de conversão em biodiesel confirma que a nanopartícula magnética estudada é cataliticamente ativa para a reação de esterificação metílica e etílica do óleo de soja.

## AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem o apoio financeiro da CAPES (Processo No: 23038.007104/2011-84; AUX PE – PNPd – 2490/2011), CNPQ (Processo: 402029/2013-5 e Processo: 404395/2013-9) e ao Programa Institucional de Bolsas de Iniciação Científica – PIBIC/CNPq/UFCG.

## REFERÊNCIAS

Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis BIODIESEL: INTRODUÇÃO. 2015. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/?pg=40787&m=&t1=&t2=&t3=&t4=&ar=&ps=&cachebust=1296648070546>>. Acesso em: 25 jul. 2016.

CHATURVEDI, S.; DAVE, P. N.; SHAH, N.K. Applications of nano-catalyst in new era. Journal of Saudi Chemical Society, Saudi Arabia, KSA, v. 16, p. 307–325, 2012.

COSTA, A. C. F. M. e KIMINAMI, R. H. G. A. Dispositivo para produção de nanomateriais cerâmicos em larga escala por reação de combustão e processo contínuo de produção dos nanomateriais. Depósito de patente. Revista de Propriedade Industrial – RPI, depositada em 25/01/2012, recebendo o nº BR 10 2012 002181-3.

CUNHA, R. B. L.; DANTAS, B. B.; SILVA, A. S.; COSTA, A. C. F. M. Síntese e caracterização de ferritas de cobalto e avaliação do desempenho na transesterificação metílica de duas fontes lipídicas. 55º CBC, 2011.

DANTAS, J.; SILVA, A. S.; SANTOS, P. T. A.; SANTOS, J. R. D.; BARBOSA, D. C.; MENEGHETTI, S. M. P.; COSTA, A. C. F. M. Evaluation of catalyst  $Ni_{0.4}Cu_{0.1}Zn_{0.5}Fe_2O_4$  on methyl esterification of free fatty acid present in cottonseed oil. Materials Science Forum, Aedermannsdorf, Suíça, v. 727-728, p 1302-1307, 2012.

FERNANDES, R. Adsorventes alternativos para remoção de fenol em solução aquosa. Dissertação de Mestrado-Universidade Federal de Santa Catarina, 2005.

GUO, F.; FANG, Z.; XU, C. C; SMITH JR., R. L. Solid acid mediated hydrolysis of biomass for producing biofuels. Progress in Energy and Combustion Science, Oxford, Inglaterra, GB, v. 38, n. 5, p. 672-690, 2012.

IUPAC – International Union of Pure and Applied Chemistry, Handbook, vol. 2, Nº 2, 1976.

JAIN, S. R.; ADIGA, K. C., PAI VERNEKER, V. A new approach to thermo chemical calculations of condensed fuel – oxide mixture. Combustion and Flame, 40, p. 71-79, 1981.

MATTEI, L. Programa Nacional para Produção e Uso do Biodiesel no Brasil (PNPB): Trajetória, Situação Atual e Desafios. v. 41, n. 04, 2010.

OTERA, J.; NISHIKIDO, J. Esterification. 2<sup>a</sup> ed., Wiley-VCH Verlag GmbH e Co: Weinheim, 376p., 2010.

PARENTE, E. J. S. Biodiesel: uma aventura tecnológica num país engraçado, Fortaleza: [S.n.], 2003. 66 p.

REED, J. S. Principles of Ceramic Processing, John Wiley & Sons, New York, 1994.

ROSA, L.P. et al (2003). Geração de Energia a partir de Resíduos Sólidos Urbanos e Óleos Vegetais. In: TOLMASQUIM, M.T (Coord) Fontes Alternativas de Energia no Brasil - CENERGIA. 1a Ed. Editora Interciência. 515 p, 2003.

SILVA, A. S.; DANTAS, J.; SANTOS, J. R. D.; CUNHA, R. B. L.; KIMINAMI, R. H. G. A.; COSTA, A. C. F. M. Synthesis, characterization and catalytic performance of nanoferrites in the esterification reaction. 20° Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais (CBECIMAT), 2012.

WEI, Z.; XU, C.; LI, B. Application of waste eggshell as low-cost solid catalyst for biodiesel production. Bioresource Technology, Essex, Inglaterra, GB, v. 100, n. 11, p. 2883-2885, 2009.

## **APPLICATION OF MAGNETIC NANOPARTICLE $MnFe_2O_4$ TYPE AS A CATALYST IN ESTERIFICATION REACTION**

### **ABSTRACT**

The interest in obtaining renewable energy arouses the interest of researchers in the development of biofuels to replace conventional fuels. This work aimed to obtain magnetic nanoparticle  $MnFe_2O_4$  and evaluate their performance as a catalyst in esterification reaction to obtain biodiesel. The sample was synthesized through the combustion reaction and characterized by XRD, SEM and BET. The esterification reaction, the methyl ethyl route was conducted in a high pressure reactor at 180 ° C for 1 hour with oil molar ratio 1:12 alcohol with 2% catalyst. The results indicate the formation of the phase  $MnFe_2O_4$  and agglomerate in the form of irregular plate, with particles bound strongly to the surface of the agglomerates. The catalytic tests showed that sample was active for the reaction of esterification methyl ethyl route, with conversions of 52% and 48%, respectively.

Key-words: manganese ferrite; magnetic nanoparticles; biofuel.