

# CATALISADOR HETEROGÊNEO MAGNÉTICO BÁSICO PARA TRANSESTERIFICAÇÃO METÍLICA DO ÓLEO DE SOJA: SÍNTESE E AVALIAÇÃO DE PERFORMANCE

Deborah da C. Fonseca<sup>1\*</sup>; Thaissa S. Ribeiro<sup>2</sup>; Matheus A. Gonçalves<sup>3</sup>; Beatriz dos S. Silva<sup>4</sup>; Klemerson L. da Silva<sup>2</sup>; Vicente S. Lima<sup>1</sup>; Rogério P. Lima<sup>5</sup>; Erica K. L. Mares<sup>6</sup>; Leyvison R. V. da Conceição<sup>1,2,3</sup>

<sup>1</sup>Laboratório de Catálise e Oleoquímica, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais, Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Pará, Campus Belém – [deborahcfonseca.22@gmail.com](mailto:deborahcfonseca.22@gmail.com)

<sup>2</sup>Laboratório de Catálise e Oleoquímica, Instituto de Ciências Exatas e Naturais, Universidade Federal do Pará

<sup>3</sup>Laboratório de Catálise e Oleoquímica, Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal do Pará

<sup>4</sup>Laboratório de Catálise e Oleoquímica, Instituto de Tecnologia, Universidade Federal do Pará

<sup>5</sup>Laboratório de Pesquisa e Análises de Combustíveis, Instituto Ciências Exatas e Naturais, Universidade Federal do Pará

<sup>6</sup>Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Pará, Campus Rural de Marabá

**Palavras-Chave:** biodiesel, catálise heterogênea, catalisador bifuncional

## Introdução

Por muitos anos, os combustíveis fósseis, como o petróleo bruto, dominaram o cenário energético global, sustentando tanto aplicações industriais quanto de transporte. No entanto, esses recursos tradicionais enfrentam desafios significativos, incluindo o risco de esgotamento e questões ambientais críticas (Olutoye et al., 2021). Recentemente, a preocupação com a preservação do meio ambiente tem aumentando, especialmente devido ao aumento de poluentes na atmosfera. Entre eles, o dióxido de carbono é o mais notável, pois é o principal responsável pelo efeito estufa (Rodrigues et al., 2024). Nesse contexto, o biodiesel surge como uma das alternativas mais promissoras aos combustíveis tradicionais. Suas propriedades físico-químicas são parecidas com as do diesel de petróleo, o que permite usá-lo sem precisar modificar o motor. Além disso, é biodegradável, não tóxico e pode ser produzido com facilidade por processos de esterificação ou transesterificação (Mapossa et al., 2020; Dos Santos et al., 2024).

O biodiesel é um éster alquílico produzido a partir de triglicerídeos encontrados em óleos vegetais ou gorduras animais, utilizando um catalisador adequado e condições ideais de reação. Durante o processo, os triglicerídeos são primeiro convertidos em diglicerídeos, que depois se transformam em monoglicerídeos. Os produtos finais dessa reação são glicerol e biodiesel. Para a produção de biodiesel, podem ser usados catalisadores químicos ou biológicos, e a escolha do catalisador depende principalmente do teor de ácido graxo livre do óleo utilizado. (Ameen et al., 2022). Atualmente, a produção industrial de biodiesel utiliza catalisadores homogêneos, embora essa abordagem apresente várias desvantagens, incluindo poluição ambiental, geração de efluentes, formação de emulsões e problemas de corrosão. Em contraste, a catálise heterogênea oferece vantagens significativas, como a possibilidade de regeneração e reutilização do catalisador (Tamjidi, Esmaeili, Moghadas, 2021).

Os catalisadores magnéticos, que podem ser atraídos por um campo magnético externo, têm ganhando destaque por sua eficiência e precisão na separação de partículas, especialmente quando comparados a métodos tradicionais como centrifugação e filtração (Quah et al., 2019). Seus benefícios incluem alta estabilidade, possibilidade de reuso, rápida recuperação e insolubilidade em solventes orgânicos. Além disso, apresentam um bom custo-benefício para aplicações industriais (Tamjidi, Esmaeili, Moghadas, 2021). Entre os catalisadores magnéticos, as ferritas têm se destacado por sua elevada magnetização de saturação, estabilidade térmica e química. Ferritas são óxidos de ferro que podem ser quimicamente modificados com um ou dois metais, exibindo propriedades ferrimagnéticas ou ferromagnéticas (Masunga et al., 2019).

O aluminato de sódio ( $\text{NaAlO}_2$ ) é um composto muito básico que tem um grande potencial para ser usado na produção de biodiesel. No entanto, sua natureza corrosiva e sua tendência a absorver umidade tornam difícil seu uso direto em reações. Por isso, uma alternativa é usar o  $\text{NaAlO}_2$  com auxílio de um suporte adequado. Dessa maneira, os sítios básicos se tornam mais estáveis e acessíveis, além de facilitar o uso do catalisador em processos (Dos Santos et al., 2024). Portanto, este trabalho tem como objetivo preparar, caracterizar e avaliar o desempenho do aluminato de sódio ( $\text{NaAlO}_2$ ) suportado em ferrita de níquel ( $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ ) como catalisador heterogêneo básico magnético na produção de biodiesel por transesterificação metílica.

## Material e Métodos

### Síntese do catalisador ( $\text{NaAlO}_2/\text{NiFe}_2\text{O}_4$ )

O catalisador sólido básico magnético  $\text{NaAlO}_2/\text{NiFe}_2\text{O}_4$  foi preparado utilizando um método de impregnação úmida, conforme descrito por Dos Santos et al., (2024). Primeiramente, para preparar 1 g de catalisador, foram dissolvidas quantidades variadas de 0,10 g, 0,20 g, 0,30 g, 0,40 g e 0,5 g de aluminato de sódio em um béquer contendo 100 mL de água destilada para obter teores de 10, 20, 30, 40 e 50%, respectivamente. Após a impregnação, a mistura foi agitada mecanicamente por 2 horas à temperatura ambiente. Em seguida, o material foi seco em estufa por 24 horas a 60 °C e tratado termicamente a 600 °C por 4 h para formar o catalisador  $x\text{-NaAlO}_2/\text{NiFe}_2\text{O}_4$ , onde x indica o teor de aluminato de sódio impregnado na ferrita.

### Reação de transesterificação

As reações de transesterificação foram realizadas utilizando óleo de soja e metanol na razão molar de 13:1, usando o catalisador sintetizado  $x\text{-NaAlO}_2/\text{NiFe}_2\text{O}_4$  na concentração de 8%. Todas as reações foram realizadas em um multireator modelo PARR 5000, com anel de agitação constante a 900 rotações por minuto (RPM). A temperatura de reação foi de 95 °C e o tempo reacional de 1 h. Após a reação, o catalisador foi separado do sistema reacional usando um ímã de neodímio para atraí-lo magneticamente. Em seguida, os produtos da reação foram transferidos para um funil, onde foram separados e lavados com água destilada a 80 °C para eliminar os produtos secundários e substâncias indesejadas. Por fim, as amostras de biodiesel foram secas em estufa a 60 °C durante 12 h e depois armazenadas para análise posterior de cromatografia gasosa, afim de determinar os teores de ésteres.

### Técnicas de caracterização

Os materiais sintetizados foram caracterizados por meio da Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), onde as propriedades morfológicas de superfície dos materiais  $\text{NaAlO}_2$ ,  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  e  $\text{NaAlO}_2/\text{NiFe}_2\text{O}_4$  foram investigadas por um microscópio Tescan, modelo VEJA 3 LMU operando com tensão de aceleração de 20 kV. Os sítios básicos responsáveis pela atividade catalítica do sólido  $\text{NaAlO}_2/\text{NiFe}_2\text{O}_4$  foram quantificados através de titulação ácido-base, utilizando uma metodologia adaptada de Boehm et al., (1994). Os teores de ésteres das amostras de biodiesel foram analisados e determinados através da cromatografia gasosa, utilizando a metodologia adaptada da norma europeia EN 14103, apresentada por Mares et. al., (2021).

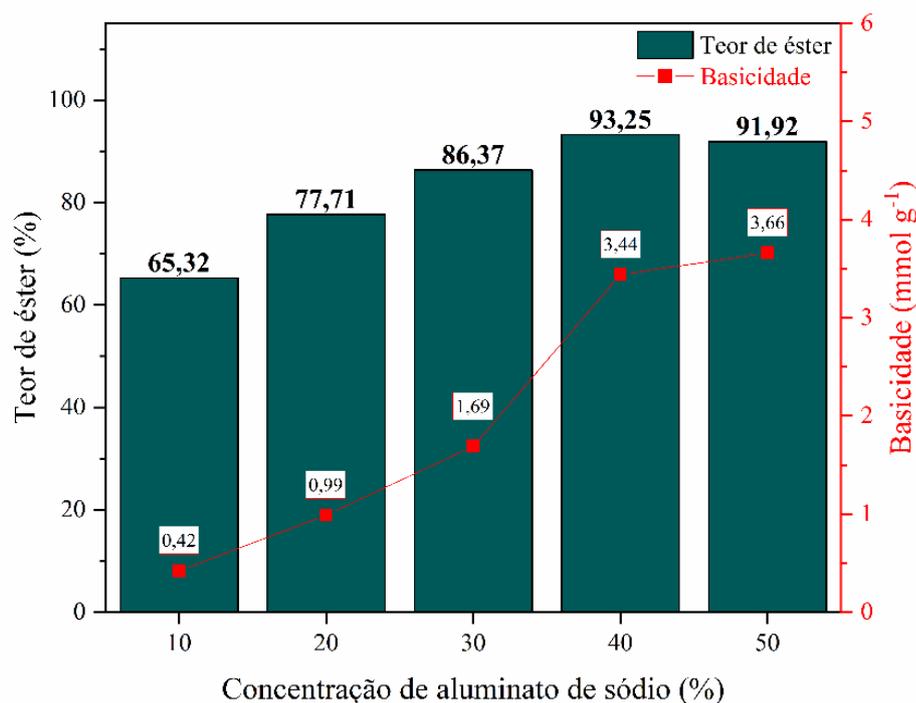
As caracterizações citadas acima foram conduzidas no Laboratório de Caracterização de Materiais do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia (IFPA), no Laboratório de Catálise e Oleoquímica (LCO) e no Laboratório de Pesquisa e Análises de Combustíveis (LAPAC) da Universidade Federal do Pará (UFPA), respectivamente.

## Resultados e Discussão

### Influência da dosagem de $\text{NaAlO}_2$ nos catalisadores

A influência da dosagem de aluminato de sódio (10, 20, 30, 40 e 50%) sobre o desempenho catalítico na transesterificação foi avaliada para identificar a concentração ideal da fase ativa no suporte magnético. Os resultados estão ilustrados na Figura 1. Os catalisadores foram avaliados com base na basicidade e no teor de éster dos biodieseis produzidos sob condições não ideais: temperatura de 95 °C, relação álcool:óleo de 13:1, dosagem de catalisador de 8% e tempo de reação de 1 h.

**Figura 1.** Influência da concentração de aluminato de sódio na síntese do catalisador



Fonte: Autor

A conversão em ésteres dos biodieseis usando catalisadores com 10%, 20%, 30%, 40% e 50% de aluminato de sódio foi de 65,32%, 77,71%, 86,37%, 93,25% e 91,92%, respectivamente. O aumento do teor de aluminato melhora a conversão de triglicerídeos em ésteres devido à maior disponibilidade de sítios básicos no catalisador, o que facilita a reação (Liu et al., 2018). Entre os catalisadores avaliados, os com 40% e 50% de aluminato se destacaram pela alta eficiência. Optou-se pelo catalisador com 40% de aluminato, denominado 40- $\text{NaAlO}_2/\text{NiFe}_2\text{O}_4$ , pois oferece excelente desempenho catalítico e reduz o custo com o precursor, mantendo conversões em ésteres de 93,25%.

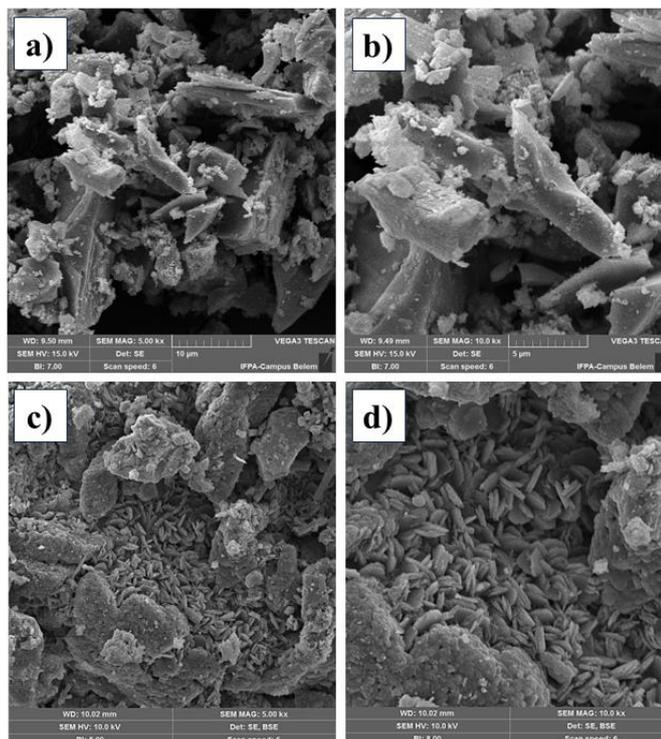
Com o aumento da dosagem de  $\text{NaAlO}_2$ , a basicidade do catalisador aumentou de 0,42 mmol/g para 3,66 mmol/g, indicando mais sítios ativos, portanto, tem um impacto significativo na basicidade e eficiência do catalisador. O catalisador com 40% de  $\text{NaAlO}_2$  teve uma basicidade de 3,44 mmol/g e produziu o biodiesel com o maior teor de éster. Contudo, uma concentração excessiva de  $\text{NaAlO}_2$  (50%) levou a uma redução no teor de éster para 91,92%, possivelmente devido à formação de aglomerados que bloqueiam os poros do suporte e dificultam o contato com os reagentes (Chen et al., 2021; Zhao et al., 2021).

### Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As morfologias de superfície das amostras de  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  e do catalisador 40- $\text{NaAlO}_2/\text{NiFe}_2\text{O}_4$  foram investigadas por meio da análise de MEV. As micrografias obtidas nas

resoluções 5000× e 10000× são ilustradas na Figura. 2. Nas Figuras 2a e 2b mostram o suporte magnético de  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  utilizado para sintetizar o catalisador, onde foi observado a ausência de uma morfologia definida, com grandes aglomerados, de tamanhos diferentes, semelhante aos resultados retratados nos estudos desenvolvidos por Gonçalves et al., 2024.

**Figura 2.** Micrografias dos materiais (a)  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  5000×; (b)  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  10000×; (c) 40- $\text{NaAlO}_2/\text{NiFe}_2\text{O}_4$  5000×; (d)  $\text{NaAlO}_2/\text{NiFe}_2\text{O}_4$  10000×



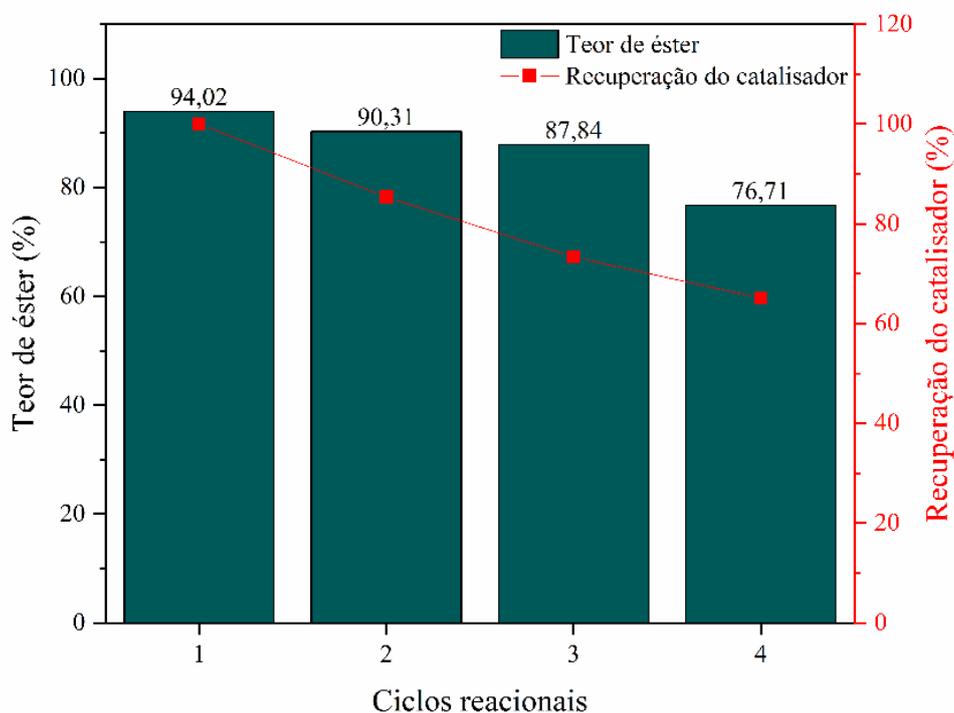
Fonte: Autor

As micrografias do catalisador 40- $\text{NaAlO}_2/\text{NiFe}_2\text{O}_4$  (Figuras. 2c e 2d), mostram que a morfologia da ferrita permanece intacta, mesmo após a síntese com o aluminato de sódio. As partículas depositadas na superfície da ferrita estão de forma irregular e tamanhos variados em virtude da dispersão do  $\text{NaAlO}_2$  no suporte magnético ( $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ ). Essas partículas do aluminato de sódio apresentaram uma morfologia de hastes com tamanhos relativamente pequenos, conforme observado nos estudos desenvolvidos por Ning et al., (2021), o que evidencia a eficiência do processo de impregnação adotado.

#### **Avaliação da capacidade de reutilização e recuperação do catalisador magnético 40- $\text{NaAlO}_2/\text{NiFe}_2\text{O}_4$**

Os resultados obtidos no estudo de reuso são apresentados na Figuras 3. É possível notar que a reação de transesterificação usando o catalisador magnético 40- $\text{NaAlO}_2/\text{NiFe}_2\text{O}_4$  prossegue pela rota heterogênea, sendo eficiente na atividade catalítica até o 4º ciclo de reação. O biodiesel atingiu um valor de teor de éster de 94,02% no primeiro ciclo de reação e manteve uma atividade catalítica estável, em torno de 87,84%, até o terceiro ciclo de reação. No 4º ciclo de reação, a eficiência catalítica para obter biodiesel reduziu para 76,71% do teor de éster.

O decréscimo do teor de éster pode ser atribuído à lixiviação dos sítios ativos de  $\text{NaAlO}_2$  da superfície da ferrita de níquel, indicando que parte da fase ativa se desprende do suporte para o meio reacional. Como resultado, a interação do catalisador com os reagentes durante a reação de transesterificação foi prejudicada, levando a uma menor conversão de triglicerídeos em ésteres (Dos Santos et al., 2024).

**Figura 3.** Estudo da reutilização do catalisador

Fonte: Autor

### Conclusões

Este trabalho avaliou e estudou as diferentes concentrações de aluminato de sódio ( $\text{NaAlO}_2$ ) no catalisador sólido básico magnético ( $\text{NaAlO}_2/\text{NiFe}_2\text{O}_4$ ) e sua aplicação na reação de transesterificação metílica para síntese de biodiesel. Com base nas caracterizações de basicidade, teor de éster e MEV do catalisador sintetizado, foi verificado que a dosagem do aluminato de sódio que obteve o melhor desempenho catalítico foi o de 40%, no qual mostrou uma conversão superior a 93% em ésteres, mesmo sob as condições reacionais não otimizadas: temperatura de 95 °C, razão molar álcool:óleo de 13:1, concentração de catalisador de 8% e tempo de reação de 1 h. Além disso, o catalisador demonstrou manter sua atividade estável após 3 ciclos reacionais, mantendo a conversão de teor de ésteres em 90,31%, bem como demonstrou facilidade de separação do meio reacional pela aplicação de um campo magnético, com uma perda relativamente pequena de massa em relação à recuperação do catalisador para o reuso entre os ciclos reacionais, o que evidencia seu potencial para seu desenvolvimento e aplicação futura.

### Agradecimentos

Ao Laboratório de Catálise e Oleoquímica (LCO), Laboratório de Pesquisa e Análise de Combustíveis (LAPAC), ao Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Pará (IFPA) e a Universidade Federal do Pará (UFPA).

### Referências

CHEN, L. et al. Overuse of sodium aluminate in catalytic systems: Impacts on catalyst performance and pore blockage. *Catalysis Today*, v. 332, p. 134-143, 2021.

DOS SANTOS, H. C. L.; GONÇALVES, M. A.; LIMA, V. S.; VIEGAS, A. C.; ROCHA FILHO, G. N.; CONCEIÇÃO, L. R. V.  $\text{NaAlO}_2/\text{CuFe}_2\text{O}_4$  as a novel basic magnetic heterogeneous catalyst for effective biodiesel production: Synthesis, characterization, and optimization via RSM-FCCD modeling approach. *Process Safety and Environmental Protection*, v. 163, p. 570-583, 2024.



GONÇALVES, M.A., SANTOS, H.C.L., SILVA, M.A.R., VIEGAS, A.C., ROCHA FILHO, G.N., DA CONCEIÇÃO, L.R.V., 2024. Biodiesel production from waste cooking oil using an innovative magnetic solid acid catalyst based on Ni-Fe ferrite: RSM-BBD optimization approach. *J. Ind. Eng. Chem.* 135, 270–285.

H.P, BOEHM. Some aspects of the surface chemistry of carbon blacks and other carbons. *Carbon*, Vol. 32, No. 5, pp. 759-769, 1994.

LIU, H. et al. Effects of NaAlO<sub>2</sub> concentration on the catalytic performance of NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> for transesterification. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 246, p. 102-112, 2019.

MAPOSSA Catalytic performance of NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> and Ni<sub>0.3</sub>Zn<sub>0.7</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> magnetic nanoparticles during biodiesel production, *Arabian Journal of Chemistry*. 2020.

MARES, E.K.L., GONÇALVES, M.A., LUZ, P.T.S., ROCHA FILHO, G.N., ZAMIAN, J.R., DA CONCEIÇÃO, L.R.V., 2021. Acai seed ash as a novel basic heterogeneous catalyst for biodiesel synthesis: optimization of the biodiesel production process. *Fuel* 299, 12887.

MASUNGA, N. et al. Recent advances in copper ferrite nanoparticles and nanocomposites synthesis, magnetic properties and application in water treatment. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 7, n. 3, p. 103179, 2019.

NING, Yilin; NIU, Shengli; WANG, Yongzheng; ZHAO, Jianli; LU, Chunmei. Sono-modified halloysite nanotube with NaAlO<sub>2</sub> as novel heterogeneous catalyst for biodiesel production: Optimization via GA\_BP neural network. *Renewable Energy*, v. 183, p. 895-907, 2021. DOI: 10.1016/j.renene.2021.10.084.

OLUTOYE, M.A., WONG, S.W., CHIN, L. H., AMANI, H., ASIF, M., HAMEED, B.H., Synthesis of fatty acid methyl esters via the transesterification of waste cooking oil by methanol with a barium modified montmorillonite K10 catalyst, *Renew Energy* 86 (2021) 392 e 398.

QUAH, R. V. et al. An overview of biodiesel production using recyclable biomass and non-biomass derived magnetic catalysts. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, p. 103219, 2019.

RODRIGUES et al., Obtenção do Biodiesel utilizando óleo de soja e catalisadores MoSBA-15 influência do suporte e do método de preparação, *Brazilian Journal of Development*. 2024.

TAMJIDI, S.; ESMAEILI, H.; MOGHADAS, B. K. Performance of functionalized magnetic nanocatalysts and feedstocks on biodiesel production: A review study. *Journal of Cleaner Production*, p. 127200, 2021.

WANG, X. et al. Influence of sodium aluminate on the performance of NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> catalysts for biodiesel production. *Journal of Catalysis*, v. 391, p. 60-69, 2020.

ZHANG, L. et al. Influence of active phase dispersion on the catalytic performance of supported catalysts. *Journal of Catalysis*, v. 383, p. 203-213, 2021.

ZHAO, Y. et al. Optimization of sodium aluminate concentration in magnetic catalysts for biodiesel synthesis. *Renewable Energy*, v. 167, p. 1072-1081, 2021.