

Sólido catalítico básico magnético na produção de ésteres metílicos: Síntese e otimização por metodologia de superfície de resposta

Deborah da C. Fonseca^{1*}, Thaissa S. Ribeiro², Beatriz dos S. Silva³, Izadora de A. Sobrinho², Klemerson L. da Silva², Matheus A. Gonçalves⁴, Orlando S. Neto⁴, Geraldo N. da R. Filho², Leyvison R. V. da Conceição^{1,2,4}

¹Laboratório 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)

²Laboratório de Catálise e Oleoquímica, Instituto de Ciências Exatas e Naturais, Universidade Federal do Pará

³Laboratório de Catálise e Oleoquímica, Instituto de Tecnologia, Universidade Federal do Pará

⁴Laboratório de Catálise e Oleoquímica, Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal do Pará

Resumo/Abstract

RESUMO - Neste estudo, foi desenvolvido um catalisador heterogêneo magnético básico composto por aluminato de sódio (NaAlO_2) como fase ativa e ferrita de níquel (NiFe_2O_4) como suporte magnético para a transesterificação metílica do óleo de soja. Os materiais foram caracterizados pela técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Um delineamento composto central de face centrada (FCCD 2⁴) foi empregado para modelar o comportamento do teor de éster em função de quatro variáveis: temperatura, razão molar MeOH :óleo, concentração de catalisador e tempo reacional. O modelo de regressão apresentou $R^2 = 0,9798$ e erro relativo inferior a 5% entre os valores experimentais e preditos. A partir da metodologia de superfície de resposta (MSR) e regressão linear, foi possível otimizar as condições da reação, alcançando 94,64% de conversão em ésteres com temperatura de 92 °C, razão molar de 16:1, 5% de catalisador e 1,3 h de reação. O catalisador 40- $\text{NaAlO}_2/\text{NiFe}_2\text{O}_4$ demonstrou ser uma alternativa viável e promissora no processo de produção de biodiesel, com bom desempenho catalítico e magnético.

Palavras-chave: catalisador magnético, ferrita de níquel, biodiesel, catálise heterogênea básica.

ABSTRACT - In this study, a basic magnetic heterogeneous catalyst was developed, composed of sodium aluminate (NaAlO_2) as the active phase and nickel ferrite (NiFe_2O_4) as the magnetic support for the methylic transesterification of soybean oil. The materials were characterized using Scanning Electron Microscopy (SEM). A face-centered central composite design (FCCD 2⁴) was employed to model the ester content behavior as a function of four variables: temperature, MeOH :oil molar ratio, catalyst concentration, and reaction time. The regression model showed a $R^2 = 0,9798$ and a relative error below 5% between the experimental and predicted values. Using response surface methodology (RSM) and linear regression, it was possible to optimize the reaction conditions, achieving 94,64% ester conversion at 92 °C, a 16:1 molar ratio, 5% catalyst concentration, and 1,3 h of reaction time. The 40- $\text{NaAlO}_2/\text{NiFe}_2\text{O}_4$ catalyst proved to be a viable and promising alternative for biodiesel production, showing good catalytic and magnetic performance.

Keywords: magnetic catalyst, nickel ferrite, biodiesel, basic heterogeneous catalysis.

Introdução

Nas últimas décadas, pesquisas por fontes alternativas de energia menos poluentes que os combustíveis fósseis tem sido desenvolvidas. O biodiesel se destaca por ter origem renovável e propriedades semelhantes ao diesel convencional (1). Pode ser obtido por esterificação ou transesterificação com álcoois de cadeia curta e diferentes catalisadores (2). Catalisadores heterogêneos, especialmente os magnéticos como as ferritas, destacam-se pela separação fácil, estabilidade e possibilidade de funcionalização (3). Assim, o presente estudo tem por objetivo estudar e otimizar o desempenho do catalisador 40- $\text{NaAlO}_2/\text{NiFe}_2\text{O}_4$ na produção de biodiesel.

Experimental

Síntese do catalisador

A preparação do catalisador foi realizada por impregnação via úmida para a obtenção da concentração de 40% da fase ativa (NaAlO_2) em 100 mL de água destilada. Em seguida, o suporte magnético (NiFe_2O_4) foi adicionado à solução e agitado magneticamente por 2h à temperatura ambiente. Posteriormente o material foi seco a 60 °C por 24 h e, por fim, tratado termicamente em forno mufla a 600 °C por 4 h.

Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As propriedades morfológicas de superfície do NaAlO_2 , NiFe_2O_4 e do catalisador 40- $\text{NaAlO}_2/\text{NiFe}_2\text{O}_4$ foram analisadas utilizando um Microscópio VEGA3 LMU da Tescan, modelo Vega 3LMU.

Síntese do biodiesel

As reações de transesterificação foram conduzidas em um multireator modelo PARR 5000, com agitação fixa de 900 RPM, utilizando óleo de soja e metanol em condições reacionais otimizadas: temperatura de 92°C, razão molar MeOH:óleo de 16:1, 5% de catalisador e tempo de 1,3 h. Ao final dos testes, o catalisador foi recuperado por separação magnética, lavado com álcool etílico e hexano. O biodiesel obtido foi separado e purificado para, posteriormente, ser avaliado por Cromatografia Gasosa (CG-FID).

Planejamento experimental e metodologia de superfície de resposta

Para otimizar o processo com o catalisador magnético 40-NaAlO₂/NiFe₂O₄, foi aplicado um planejamento fatorial composto central de face centrada (FCCD 2⁴) associado à metodologia de superfície de resposta (MSR). Quatro variáveis foram avaliadas em três níveis codificados (-1, 0 e +1), totalizando 29 ensaios. Os experimentos foram realizados aleatoriamente para minimizar erros sistemáticos. A Tabela 1 apresenta os intervalos e a codificação dos níveis das variáveis independentes.

Tabela 1. Variáveis independentes e níveis de planejamento

Variáveis independentes	Níveis de fatores		
	-1	0	+1
Temperatura (°C)	60	95	130
Tempo (h)	0,5	1,5	2,5
Razão molar MeOH:óleo	8	13	18
Concentração de catalisador (%)	2	6	10

Resultados e Discussão

Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As micrografias dos materiais são mostradas na Figura 1. A Figura 1a, referente ao NaAlO₂, sugere uma morfologia superficial com aglomerados de grãos irregulares e de cristais em forma de agulha entrelaçados em diferentes direções (4). A micrografia da NiFe₂O₄ (Figura 1b) também sugere a ausência de uma morfologia superficial definida, com grandes aglomerados de tamanhos variados (1). A Figura 1c, refere-se ao catalisador 40-NaAlO₂/NiFe₂O₄, onde a morfologia superficial 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 NaAlO₂ no suporte magnético (NiFe₂O₄).

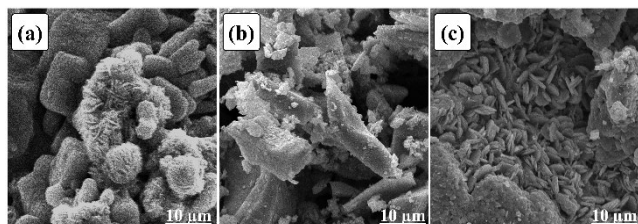


Figura 1. Micrografias dos materiais (a) NaAlO₂ 10000×; (b) NiFe₂O₄ 10000×; (c) 40-NaAlO₂/NiFe₂O₄ 10000×.

Metodologia de superfície de resposta (MSR)

Os gráficos de superfície de resposta 3D estão apresentados na Figura 2. A metodologia de superfície de resposta foi utilizada para investigar as interações entre as variáveis independentes e otimizar o teor de éster. Foram gerados seis gráficos com base nas quatro variáveis estudadas, cada um considerando duas variáveis independentes, mantendo as outras duas fixas no ponto central (0).

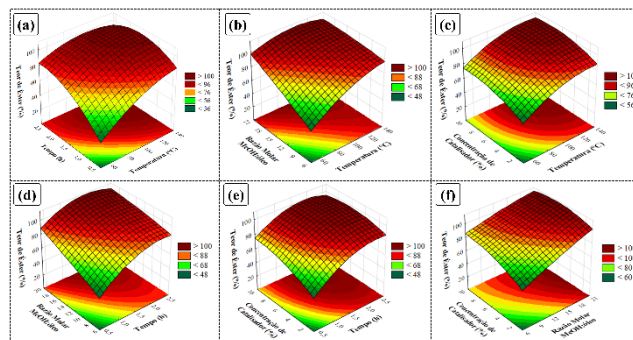


Figura 2. Gráficos de superfície de resposta.

O modelo desenvolvido ($R^2 = 0,9798$) foi aplicado para otimizar as variáveis da reação de transesterificação utilizando o catalisador 40-NaAlO₂/NiFe₂O₄. A função de desejabilidade indicou como condição ótima para a produção de biodiesel, a partir do óleo de soja: temperatura de 92 °C, razão molar MeOH:óleo de 16:1, 5% de catalisador e 1,3 h de tempo reacional. Nessas condições, o teor de éster predito foi de 97,15%, e o experimental de 94,64%, com erro relativo inferior a 5%.

Conclusões

O presente trabalho estudou a aplicação e otimização do catalisador 40-NaAlO₂/NiFe₂O₄ no processo de transesterificação metílica do óleo de soja, obtendo um bom desempenho catalítico. Além disso, apresentou boa recuperação do meio reacional por decantação magnética, evidenciando o seu potencial no emprego de catalisadores heterogêneos básicos bifuncional (magnético).

Agradecimentos

Agradecimentos ao LCO/UFPA, LAPAC/UFPA e IFPA.

Referências

- Gonçalves, M. A., et al. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 135 (2024): 270-285.
- Ribeiro, T. S., et al. *Molecules* 28.24 (2023): 7980.
- Masunga, N., et al. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 7.3 (2019): 103179.
- Yan, Y., et al. *Applied Surface Science* 256.21 (2010): 6359-6366.