

# DESENVOLVIMENTO DE CATALISADOR DO TIPO $MgFe_2O_4$ ENRIQUECIDA COM MAGNÉSIO PARA UTILIZAÇÃO NA REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO DO ÓLEO DE SOJA

Vagno Silva Carvalho<sup>1</sup>; Tallyta Nogueira Fernandes<sup>2</sup>; Carlos Eduardo Nunes Santos<sup>3</sup>; Ewerton Gomes Vieira<sup>4</sup>; Antonio do Nascimento Cavalcante<sup>5</sup>; Wiury Chaves de Abreu<sup>6</sup>;

## Resumo

A crescente demanda por alternativas energéticas sustentáveis tem impulsionado o desenvolvimento de catalisadores eficientes para a produção de biodiesel. Este trabalho teve como objetivo sintetizar e avaliar o desempenho do catalisador heterogêneo  $MgO/MgFe_2O_4$  na reação de transesterificação do óleo de soja. O óxido de magnésio ( $MgO$ ) foi obtido a partir da calcinação do hidróxido de magnésio, enquanto a ferrita de magnésio ( $MgFe_2O_4$ ) foi preparada por co-precipitação. O catalisador foi sintetizado pelo método de impregnação, calcinado e caracterizado por DRX e VSM, confirmando a formação das fases cristalinas de interesse, bem como propriedades magnéticas adequadas para separação rápida e eficiente. Os testes catalíticos foram conduzidos a 150 °C, sob razão molar óleo/álcool de 60:1, durante 4 horas, utilizando 2% em massa de catalisador. Os resultados mostraram conversão de 67% em ésteres metílicos com  $MgO$  e 79% com  $MgO/MgFe_2O_4$ , evidenciando maior atividade catalítica do compósito, atribuída à sinergia entre as fases, maior dispersão do  $MgO$  e preservação dos sítios ativos. A presença do suporte ferrimagnético garantiu propriedades que facilitam a recuperação e a reutilização do catalisador. Com isso, o estudo confirma a viabilidade do material proposto, apontando perspectivas promissoras para aplicações sustentáveis em processos de produção de biodiesel.

## Palavras-chave:

Biodiesel. Transesterificação. Catalisador heterogêneo. Óxido de magnésio. Ferrita de magnésio

---

<sup>1</sup> Estudante do Curso de Química do IFMA do Campus Buriticupu; E-mail: vagno.silva@acad.ifma.edu.br.

<sup>2</sup> Estudante do Curso de Doutorado em Química da UFPI Campus Ministro Petrônio Portella; E-mail: fernandes.tallyta@gmail.com.

<sup>3</sup> Professor EBTT de Química do IFMA Campus Buriticupu; E-mail: carlos.nunes@ifma.edu.br.

<sup>4</sup> Professor EBTT de Química do IFMA Campus Buriticupu; E-mail: ewerton.vieira@ifma.edu.br.

<sup>5</sup> Professor EBTT de Química do IFMA Campus Presidente Dutra; E-mail: antonio.cavalcante@ifma.edu.br.

<sup>6</sup> Professor EBTT de Química do IFMA Campus de Timon. Participante do Grupo de Pesquisa Grupo de Pesquisa em Química Aplicada aos Biocombustíveis, Materiais e áreas afins (GPQuim-BioMat); E-mail: wiury.abreu@ifma.edu.br.

## **Introdução**

O uso intensivo de combustíveis fósseis representa um dos principais desafios energéticos e ambientais da atualidade. A dependência da matriz energética mundial de fontes não renováveis acarreta não apenas a redução progressiva de seus reservatórios, mas também riscos à continuidade da produção energética global, visto que tais recursos possuem disponibilidade limitada (Pena, s.d.).

Diante desse cenário, a busca por combustíveis alternativos menos poluentes e de origem renovável torna-se urgente. Nesse contexto, o biodiesel apresenta-se como alternativa promissora, uma vez que é biodegradável, derivado de matérias-primas renováveis (óleos vegetais e gorduras animais) e pode substituir totalmente ou parcialmente o diesel fóssil, em diferentes proporções (Silva; Freitas, 2008). A obtenção pode ocorrer por reações químicas de craqueamento, esterificação e, principalmente, transesterificação.

A reação de transesterificação, amplamente empregada, consiste na conversão de triglicerídeos em ésteres de ácidos graxos (biodiesel), pela interação com um álcool na presença de catalisador, que reduz a energia de ativação e acelera o processo (Lima, 2020). A escolha do catalisador é determinante para a eficiência da reação. Nesse sentido, os catalisadores heterogêneos vêm ganhando destaque devido a possibilidade de reutilização, reduzindo custos e impactos ambientais. Os catalisadores heterogêneos a base de óxidos metálicos está despertando atenção relacionado aos altos valores de conversão nas reações de transesterificação e longo período de vida útil, nos quais merecem destaque os óxidos de cálcio, magnésio e estrôncio.

O Estudo de ferritas magnéticas como suporte dos óxidos metálicos tem movimentado bastante as pesquisas relacionadas a síntese de catalisadores sólidos, pois apresentam separação fácil, rápida e ecológica (Rossi et al., 2014). E ainda podem influenciar diretamente no efeito catalítico do material, devido a elevada área superficial, robustez e alcalinidade (Mokhtary; Torabi, 2017). Trabalhos anteriormente desenvolvido por nós constatou o efeito benéfico da utilização de magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) suportada com óxido de estrôncio (SrO) quando aplicado no processo de transesterificação do óleo de babaçu (Moraes et al., 2019).

Frente ao exposto até aqui, este trabalho teve como objetivo o desenvolvimento de catalisador heterogêneo do tipo  $\text{MgO}/\text{MgFe}_2\text{O}_4$  e a utilização frente a transesterificação do óleo de soja.

## **Metodologia**

### *Síntese do MgO*

O óxido de magnésio (MgO) foi obtido a partir da síntese prévia do hidróxido de magnésio (Mg(OH)<sub>2</sub>) pelo método de precipitação. Para isso, foi dissolvido 8,0 g de hidróxido de sódio, 1,0 g de ureia e 8 mL de etanol em 50 mL de água deionizada, seguido da adição controlada de 50 mL da solução de nitrato de magnésio hexahidratado (4 mol/L) sob agitação a 60 °C. A suspensão resultante foi mantida por 1 hora e posteriormente envelhecida por 10 horas a 160 °C, sendo então lavada e seca, originando cristais brancos de Mg(OH)<sub>2</sub>. Em seguida, o material obtido foi submetido à calcinação em forno mufla a 500 °C por 4 horas, promovendo a decomposição térmica do hidróxido de magnésio em óxido de magnésio.

### *Síntese da MgFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>*

A ferrita de magnésio (MgFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) foi sintetizada a partir de uma adaptação do método de co-precipitação proposto por Moraes et al. (2019). Inicialmente, uma solução aquosa de FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O (5 mL, 8,2 mmol) foi misturada a uma solução aquosa de MgCl<sub>2</sub> (2,5 mL, 4,1 mmol). A solução resultante foi adicionada a 125 mL de NH<sub>4</sub>OH (0,7 mol L<sup>-1</sup>) e submetida à agitação magnética por 120 minutos, à temperatura ambiente. O precipitado formado foi coletado por separação magnética utilizando ímã de Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B, lavado três vezes com água destilada e uma vez com acetona. Em seguida, o sólido foi seco em estufa a 80 °C por 12 horas.

### *Síntese do Catalisador MgO/MgFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>*

O catalisador MgO/MgFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> foi preparado pelo método de impregnação, conforme Falcão et al. (2018). Para isso, MgO e MgFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> foram misturados na proporção molar de 5:1, em meio acetônico, sob agitação constante a 55 °C durante 24 horas. O sólido resultante foi recuperado magneticamente (ímã Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B), seco em estufa a 80 °C por 12 horas e, posteriormente, calcinado a 800 °C por 4 horas.

### *Testes Catalíticos*

A reação modelo de transesterificação foi conduzida sob razão molar óleo/álcool de 60:1, utilizando 2% em massa de catalisador em relação à massa do óleo, durante 4 horas a 150 °C. Os ensaios foram realizados em copos de Teflon inseridos em autoclaves de aço inoxidável. Inicialmente, o catalisador foi disperso em metanol sob agitação constante por 20 minutos e, posteriormente, o óleo foi adicionado à mistura. (Moraes et al., 2019; Pinto et al., 2019).

## Caracterizações

O catalisador foi caracterizado por DRX e VSM. A Difração de Raios X (DRX) foi realizada em equipamento Bruker D8 Advance, com radiação Cu K $\alpha$  ( $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$ ), tensão de 40 kV, corrente de 40 mA e varredura de  $2\theta$  de  $10^\circ$  a  $90^\circ$ . A caracterização magnética foi conduzida em Magnetômetro de Amostra Vibrante (VSM, MicroSense EZ9), utilizando campo de -22 a +22 kOe.

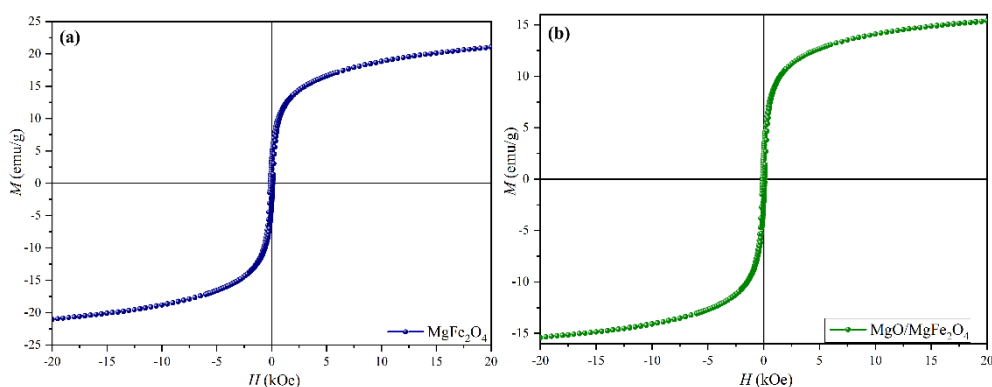
Os biodieseis purificados foram caracterizados de acordo com a norma europeia EN 14103. As análises foram realizadas em cromatógrafo gasoso GC–Shimadzu 2010 Plus, equipado com coluna capilar Rx-Wax e detector de ionização de chama (FID). As condições de análise incluíram: injeção de 1  $\mu\text{L}$  da amostra, programa de temperatura da coluna mantida a  $210 \text{ }^\circ\text{C}$  por 50 minutos, temperatura do FID de  $250 \text{ }^\circ\text{C}$  e fluxos de H $_2$ , ar e N $_2$  de 40, 400 e 25 mL min $^{-1}$ , respectivamente.

## Resultados e Discussão

### Caracterização do catalisador

O uso de suportes magnéticos na síntese de catalisadores heterogêneos proporciona uma separação rápida, eficiente e ecológica (Alves et al., 2014; Mokhtary; Torabi, 2017). Neste estudo, conforme previamente relatado, o método de co-precipitação foi utilizado para preparar a magnésio ferrita em condições alcalinas, o que torna o procedimento simples e confere ao material final propriedade magnética satisfatória. Para observar as forças magnéticas do suporte e catalisador, a análise de magnetização foi realizada em função do campo magnético aplicado, variando de +22 kOe a -22 kOe, obtendo-se curvas de histerese características dos materiais (Figura 1).

**Figura 1.** Magnetização em função do campo magnético aplicado para (a) MgFe $_2$ O $_4$  e (b) MgO/MgFe $_2$ O $_4$  a temperatura ambiente.

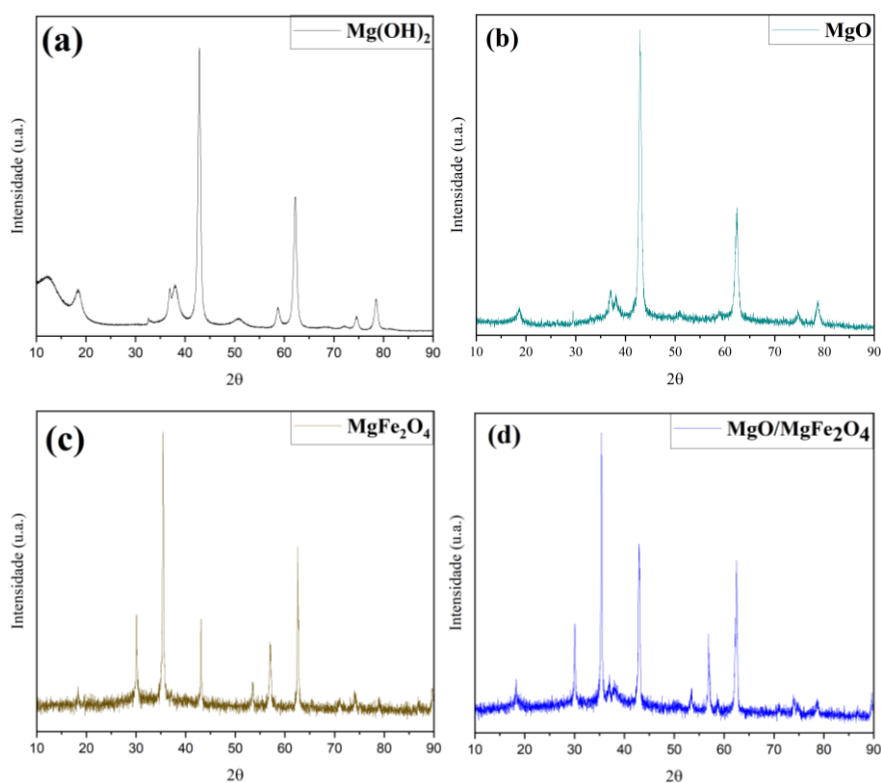


Fonte: Dados da pesquisa.

A análise das curvas de magnetização mostrou que o suporte  $\text{MgFe}_2\text{O}_4$  apresentou elevada magnetização de saturação ( $\sim 21 \text{ emu}\cdot\text{g}^{-1}$ ) e comportamento magnético macio, com baixa coercividade e remanência, características favoráveis para separação magnética rápida. Ao incorporar o  $\text{MgO}$  no suporte  $\text{MgFe}_2\text{O}_4$  (proporção molar 5:1), observou-se uma redução esperada na magnetização de saturação ( $\sim 15 \text{ emu}\cdot\text{g}^{-1}$ ) devido à presença da fase não magnética de  $\text{MgO}$ . Entretanto, o catalisador manteve propriedades magnéticas suficientes para permitir a coleta instantânea com ímã e a redispersão imediata após a remoção do campo (De Abreu et al., 2018; Moraes et al., 2019). A baixa coercividade indica facilidade de magnetização/desmagnetização, reduzindo a aglomeração irreversível das partículas. Com isso, mesmo com a adição de  $\text{MgO}$ , o compósito preservou as condições necessárias para aplicação como catalisador heterogêneo magneticamente recuperável (De Abreu et al., 2018; Falcão et al., 2018; Moura et al., 2015).

A Figura 2a apresenta o difratograma de raios X da amostra  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ . O padrão de difração obtido indexou a fase brucita (ICSD 64722), grupo espacial P-3m1 e estrutura cristalina hexagonal. A ausência de picos adicionais atribuíveis a fases cristalinas secundárias ou impurezas, evidencia a eficácia da metodologia de síntese, assegurando a formação da fase  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ . Em seguida, foi realizada análise de DRX para amostra de  $\text{MgO}$  e o padrão obtido (Figura 2b) indexou duas fases cristalinas, a primeira correspondendo a periclásio (ICSD 60692), grupo espacial Fm-3m e estrutura cúbica de face centrada e a segunda referente ao  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  do tipo brucita (ICSD 64722), grupo espacial P-3m1 e estrutura cristalina hexagonal. A presença residual de  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  pode ser explicada pelo efeito memória associado à desidratação-reidratação do precursor e pelo caráter higroscópico do  $\text{MgO}$ , que favorece a reabsorção de umidade ambiental e a regeneração parcial do hidróxido (Aramendía et al., 1999; Sierra-Fernandez et al., 2014; Tai et al., 2007).

**Figura 2.** Padrões de Difração de Raios X dos sólidos (a)  $\text{Mg(OH)}_2$ , (b)  $\text{MgO}$ , (c)  $\text{MgFe}_2\text{O}_4$  e (d)  $\text{MgO/MgFe}_2\text{O}_4$ .



Fonte: Dados da pesquisa.

O padrão de DRX do  $\text{MgFe}_2\text{O}_4$  sintetizado pelo método de co-precipitação é apresentado na Figura 2c. Os difratogramas exibem picos bem definidos, confirmando a natureza policristalina e monofásica do material preparado, que foram indexados ao padrão ICSD 40673, pertencente ao grupo espacial Fd-3m e estrutura cristalina cúbica. Em seguida, foi realizada a análise de DRX para a amostra de  $\text{MgO/MgFe}_2\text{O}_4$  (Figura 2d), na qual foi possível identificar a presença das fases cúbicas correspondentes à ferrita de magnésio (ICSD 40673) e ao óxido de magnésio (ICSD 60692). Esses resultados, confirmam que a metodologia proposta foi bem-sucedida e o material  $\text{MgO/MgFe}_2\text{O}_4$  foi efetivamente obtido, estando apto para aplicação como catalisador.

#### *Obtenção do biodiesel*

No âmbito deste estudo, foi investigada a conversão de ésteres metílicos de ácidos graxos do óleo de soja, empregando os catalisadores  $\text{MgO}$  e  $\text{MgO/MgFe}_2\text{O}_4$ , com o objetivo de comparar a atividade catalítica e avaliar o efeito da adição da ferrita de magnésio como suporte ao óxido. As reações foram conduzidas sob as seguintes condições experimentais: 2% em massa de catalisador em relação ao óleo, razão molar álcool/óleo de 60:1, temperatura de 150 °C e tempo reacional de 4 horas.

Após a análise triplicata do produto por cromatografia gasosa com detector de ionização em chama (GC-FID), observou-se conversão de 67% em ésteres metílicos ao utilizar MgO como catalisador. Quando aplicado o material sintetizado MgO/MgFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, a conversão alcançou 79%, evidenciando a melhora na atividade catalítica promovida pela presença do suporte ferrimagnético. A maior conversão observada quando aplicado o catalisador MgO/MgFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (79%) em comparação ao MgO puro (67%) pode ser atribuída à sinergia entre as fases presentes no material compósito. O MgO é conhecido por apresentar forte basicidade de superfície, responsável pela ativação do álcool na reação de transesterificação (Gates; Knözinger, 2006). E a ferrita de magnésio (MgFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) apresenta propriedades redox e efeitos estruturais, favorecendo a dispersão do MgO, e conseqüentemente, aumentando a acessibilidade aos sítios ativos e reduzindo a sinterização durante a reação (Moura et al., 2015). Adicionalmente, a introdução do suporte ferrimagnético confere ao catalisador propriedades magnéticas que facilitam a recuperação e reutilização, representando uma vantagem prática em relação a catalisadores convencionais (De Abreu et al., 2018).

Com isso, o resultado é considerado significativo, visto que o catalisador pode ser sintetizado de forma rápida e simples pelo método de co-precipitação. O avanço de experimentos em projetos futuros deverá possibilitar o ajuste das condições reacionais e, conseqüentemente, a obtenção de maiores conversões em ésteres metílicos. Além disso, serão realizados testes de reutilização a fim de avaliar a estabilidade e a durabilidade catalítica do material.

### **Conclusão**

O presente estudo evidenciou o potencial do catalisador MgO/MgFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> na reação de transesterificação do óleo de soja, destacando-se como alternativa promissora para a produção de biodiesel. A síntese pelo método de co-precipitação, seguida da impregnação e calcinação, mostrou-se eficiente, resultando em um material com propriedades estruturais e magnéticas adequadas para aplicação catalítica. As análises de DRX confirmaram a formação das fases cristalinas desejadas, enquanto os estudos de magnetização demonstraram que o compósito preservou propriedades magnéticas suficientes para possibilitar recuperação e reutilização simples, representando uma vantagem frente a catalisadores convencionais.

Nos testes catalíticos, observou-se conversão de 67% utilizando MgO puro e 79% com MgO/MgFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, comprovando o efeito sinérgico entre o óxido de magnésio e a ferrita de magnésio. Tal incremento pode ser associado à maior dispersão do MgO na matriz

ferrimagnética, aumentando a exposição dos sítios ativos e reduzindo a sinterização durante a reação. Além disso, a facilidade de separação magnética confere ao sistema uma característica sustentável, com potencial de redução de custos e impactos ambientais.

Portanto, os resultados obtidos confirmam a viabilidade do catalisador proposto e indicam perspectivas positivas para estudos futuros envolvendo otimização das condições reacionais e avaliação da estabilidade em ciclos sucessivos de reutilização.

### **Agradecimentos**

Os autores agradecem ao IFMA Campus Buriticupu pelo financiamento e apoio a pesquisa.

### **Referências**

ALVES, Melquizedeque B. *et al.* Cadmium and tin magnetic nanocatalysts useful for biodiesel production. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, v. 25, n. 12, p. 2304–2313, 2014.

ARAMENDÍA, María Angeles *et al.* Study of MgO and Pt/MgO Systems by XRD, TPR, and  $^1\text{H}$  MAS NMR. *Langmuir*, v. 15, n. 4, p. 1192–1197, 1 fev. 1999.

DE ABREU, Wiury C. *et al.* Magnesium surface enrichment of  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  magnetic nanoparticles immobilized with gold: reusable catalysts for green oxidation of benzyl alcohol. *RSC Advances*, v. 8, n. 7, p. 3903–3909, 2018.

FALCÃO, M. S. *et al.* Synthesis, characterization and catalytic evaluation of magnetically recoverable  $\text{SrO}/\text{CoFe}_2\text{O}_4$  nanocatalyst for biodiesel production from babassu oil transesterification. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, v. 29, n. 4, p. 845–855, 2018.

GATES, Bruce C. ..; KNÖZINGER, H. .. *Advances in catalysis*. Vol. 49. [S.l.]: Academic, 2006.

LIMA, Bruno Felipe Bernardo de. SÍNTESE DE BIODIESEL A PARTIR DA REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO DE ÓLEO DE SOJA ETÍLICO CATALISADO POR HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES. Mestrado—Maceió: UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS, maio 2020.

MOKHTARY, Masoud; TORABI, Mogharab. Nano magnetite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), an efficient and robust catalyst for the one-pot synthesis of 1-(aryl(piperidin-1-yl)methyl)naphthalene-2-ol and 1-( $\alpha$ -amido alkyl)-2-naphthol under ultrasound irradiation. *Journal of Saudi Chemical Society*, v. 21, p. S299–S304, 2017.

MORAES, Ana Flávia *et al.* Magnetic materials enriched with strontium: A study of the use as catalysts in the transesterification reaction of Babassu oil. *Materials Research*, 2019.

MOURA, Edmilson M. de *et al.* Gold nanoparticles supported on magnesium ferrite and magnesium oxide for the selective oxidation of benzyl alcohol. *RSC Advances*, v. 5, n. 20, p. 15035–15041, 2015.

ROSSI, Liane M. *et al.* Magnetic nanomaterials in catalysis: advanced catalysts for magnetic separation and beyond. *Green Chemistry*, v. 16, n. 6, p. 2906, 2014.

SIERRA-FERNANDEZ, A. *et al.* Synthesis and morpho-structural characterization of nanostructured magnesium hydroxide obtained by a hydrothermal method. *Ceramics International*, v. 40, n. 8, p. 12285–12292, set. 2014.

SILVA, Paulo Regis Ferreira da; FREITAS, Thais Fernanda Stella de. Biodiesel: o ônus e o ônus de produzir combustível. *Ciência Rural*, v. 38, n. 3, p. 843–851, jun. 2008.

TAI, Clifford Y. *et al.* Synthesis of Magnesium Hydroxide and Oxide Nanoparticles Using a Spinning Disk Reactor. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 46, n. 17, p. 5536–5541, 1 ago. 2007.