

PREPARAÇÃO DE CATALISADORES DE COBALTO SUPORTADO EM ALUMINA VISANDO FUTURA DESTINAÇÃO NA PRODUÇÃO DE BIODIESEL

Izabelle Maria Barros Barbosa¹
Joelda Dantas²
Normanda Lino de Freitas³

RESUMO

Atualmente, o biodiesel atua como alternativa principal para as atividades realizadas utilizando os combustíveis não-renováveis. No entanto, um dos desafios encontrados na produção desse combustível alternativo e renovável, é a utilização de catalisadores eficientes para o processo. Nesse sentido, este trabalho teve como objetivo principal preparar o catalisador cobalto suportado em alumina ($\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$) visando a produção de biodiesel. O suporte foi sintetizado a partir do processo de obtenção por combustão e logo após, impregnado com o metal, pelo método de dispersão física via úmida, na concentração de 30%. Os catalisadores, tanto o puro quanto o impregnado, foram caracterizados a partir das técnicas de difração de raios X e distribuição granulométrica. Na primeira dessas análises, foi possível verificar a presença das fases esperadas, indicando, assim, o êxito do processo de sintetização da alumina e do processo de impregnação da mesma com o nitrato de cobalto hexahidratado. A partir da análise de distribuição granulométrica, foi possível observar aglomerados de partículas nanométricas, com formato fino e arredondado, além de uma redução de 50 % no diâmetro mediano do aglomerado do metal Co suportado em alumina ($\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$) em relação ao da alumina pura (Al_2O_3). Diante dos resultados alcançados neste trabalho, espera-se uma promissora aplicação desses catalisadores na catálise heterogênea de produção de biodiesel.

Palavras-chave: Biodiesel; Catalisador; Suporte; Combustão; Impregnação.

INTRODUÇÃO

O petróleo é um combustível fóssil que, embora conhecido desde os primórdios da civilização humana, passou a ser largamente utilizado somente em meados do século passado, principalmente na área de transporte e de geração de energia elétrica. Dessa forma, atualmente, esse combustível não renovável caracteriza-se como matéria-prima de diversos produtos importantes no cenário atual. Esse crescente aumento do uso do petróleo e de seus derivados vem associado a uma crescente preocupação com o fim de suas reservas e com o

¹ Graduanda do Curso de Engenharia de Produção da Universidade Federal de Campina Grande - UFCG, barbosaizabelle8@gmail.com;

² Doutora pelo Curso de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Campina Grande - UFCG, joelda.dantas@cear.ufpb.br;

³ Orientadora Doutora pelo Curso de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Campina Grande - UFCG, normanda_melo@hotmail.com;

Artigo resultante do Programa Institucional de Bolsas de Iniciação em Desenvolvimento Tecnológico e Inovação (PIBITI) financiado pelo CNPq.

meio ambiente. Sendo assim, o aumento da demanda por fontes de energia, o esgotamento das reservas de petróleo e as mudanças climáticas causadas pelo aquecimento da atmosfera impulsionaram a busca por fontes alternativas de energia.

Nesse sentido, o biodiesel surgiu como uma alternativa viável em termos de combustível renovável e já está em fase consolidada de produção em nível global. De acordo com Veiga et al (2018), o biodiesel tem recebido especial destaque pelo fato de propiciar a redução da emissão de gases poluentes, como monóxido de carbono e hidrocarbonetos não queimados, além de ser biodegradável e sustentável.

A sua principal rota de obtenção é a partir da transesterificação ou da esterificação de óleos vegetais com álcoois, na presença de um catalisador. Segundo Loures et al. (2018), essas reações químicas de obtenção de biodiesel se destacam por características como simplicidade, baixo custo e eficiência no processo. No entanto, um dos principais desafios a serem vencidos para se obter um significativo avanço na tecnologia da produção desse biodiesel é o desenvolvimento de catalisadores que sejam eficientes nos processos de produção e que visem também à redução de custo desse biocombustível (Soares et al., 2012; Galvão et al., 2012).

Os catalisadores atuam na reação com o objetivo de diminuir a energia necessária para que ela ocorra, resultando, ainda, na diminuição do tempo de duração da reação. Os catalisadores podem ser classificados como homogêneos ou heterogêneos. Eles são considerados homogêneos se estes estão presentes na mesma fase dos reagentes e como heterogêneos se estes estão presentes em uma fase diferente da dos reagentes. (Figueiredo e Ribeiro, 1987). Os catalisadores heterogêneos apresentam diversas vantagens em relação aos catalisadores homogêneos. A facilidade de separação do produto da reação, a obtenção de produtos com alto grau de pureza, a facilidade de regeneração e a possibilidade de reutilização dos sólidos são algumas dessas vantagens.

Na catálise heterogênea, o catalisador é formado por uma fase ativa e um suporte, de forma que quando acontece a impregnação do ativo no suporte, esses catalisadores são particularmente chamados de catalisadores suportados. Devido ao sinergismo, eficiência e eficácia dos catalisadores suportados, inúmeras pesquisas com aplicação em variadas áreas são desenvolvidas com foco nesse tipo de sistema catalítico (Yu et al, 2020; Wang et al., 2020; Xiao et al., 2019).

A alumina é bastante utilizada como suporte de catalisadores, principalmente por possuir área superficial elevada e os catalisadores metálicos são comumente utilizados para compor essa fase ativa em reações envolvendo hidrogênio e hidrocarbonetos, sendo, assim, o metal o principal componente do catalisador responsável pela ocorrência da reação química. Além disso, a utilização de catalisadores a base de metais não-nobres, como o cobalto, torna-se atraente em função da disponibilidade e do custo acessível desse metal. Desta maneira, é esperado sucesso na aplicação desses materiais na catálise heterogênea da produção de biodiesel, uma vez que em conformidade com os estudos de Dantas et al. (2018), os materiais que exibem porosidade, consideradas áreas superficiais e características magnéticas que simplificam a recuperação e consequente reuso, são bem cotados para essa finalidade.

Diante o exposto, o presente estudo tem como objetivo preparar, analisar e caracterizar, a partir do método de impregnação via úmida, o catalisador $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ para futuras aplicações na obtenção do biodiesel.

METODOLOGIA

Como a produção comercial de catalisadores heterogêneos requer inúmeras etapas até a obtenção do produto final esperado, o que onera os custos como os de energia e tempo, adotou-se dentre os métodos alternativos utilizados para a produção de alumina, o método de síntese química por reação de combustão, isso porque esse processo torna-se mais vantajoso devido a sua simplicidade, o seu pequeno tempo de duração, o seu baixo consumo de energia durante a síntese e o fato de seu produto final, em muitas aplicações, como a catalítica, não necessitar passar por etapas de sinterização ou calcinação.

Sendo assim, para tal, foram utilizados dois reagentes: o nitrato de alumínio nono hidratado (como agente oxidante) e a ureia (como combustível/agente redutor). A composição inicial da solução foi baseada na valência total dos reagentes utilizando conceitos da química dos propelentes e explosivos, proposto por Jain et al, 1981, e, assim, a mistura redox do nitrato e do combustível foi submetida ao aquecimento direto em um reator cônico projetado para síntese de combustão (Costa e Kiminame, 2012).

A fim de proporcionar um maior poder catalítico a esse catalisador, a alumina foi impregnada com o nitrato de cobalto hexahidratado. O processo de impregnação utilizado foi por dispersão física via úmida, onde o cobalto foi introduzido na alumina na concentração de

30%. A partir disso, essa mistura foi posta em agitação magnética durante 1 hora e em sequência passou pelas etapas de secagem e calcinação. A solução ficou em uma estufa com circulação de ar a 70° C até que a fase líquida fosse evaporada e posteriormente, permaneceu por mais 3 horas a 110°C. Finalmente, após a preparação do catalisador, este foi calcinado a 100°C por 30 minutos; a 200°C por 1 hora; a 350°C por 3 horas e a 500°C por 5 horas, respectivamente.

Por fim, foram realizados testes que pudessem caracterizar os catalisadores sintetizados, tanto o puro quanto o impregnado, para que, assim, fosse possível verificar as alterações sofridas pelo suporte. Nesse contexto, foram realizadas duas caracterizações: difração de raios X e distribuição granulométrica.

A identificação das fases presentes, da cristalinidade e do tamanho de cristalito foram determinados a partir dos dados de difração utilizando um difratômetro de raios X da BRUKER (modelo D2 Phaser, radiação Cu K).

Já a distribuição granulométrica exerce papel fundamental no processamento e nas propriedades dos diversos tipos de produtos cerâmicos. A análise granulométrica por difração de laser utiliza o método de dispersão de partículas em fase líquida associado com um processo de medida óptica. Neste método é combinada a relação proporcional entre a difração do laser e a concentração e tamanho de aglomerados. As amostras foram caracterizadas em um equipamento da marca Malvern modelo Mastersize 2000.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Durante a síntese foram observadas algumas características gerais do processo de combustão para a obtenção da alumina. Na Figura 1 está ilustrada a cor amarela verificada da chama. O tempo de chama foi de 53 segundos, a temperatura de chama máxima foi de 717 °C e o tempo total da reação foi de 15 minutos.

De acordo com os resultados alcançados, pode-se afirmar que a reação de combustão foi bem-sucedida, visto que o processo foi realizado de maneira simples, rápida e eficaz, além da relativa baixa temperatura de combustão alcançada, que de acordo com Dantas e Costa (2019) propicia a produção de materiais porosos com uma considerada área superficial, dando condições para a presença de prováveis sítios ativos na catálise. O produto final resultante da

síntese de combustão foi na forma de flocos porosos e de fácil desaglomeração, como ilustrado na Figura 2.

Figura 1 - Chama de combustão observada durante a síntese do suporte catalítico Al_2O_3 .



Fonte: Acervo pessoal dos autores, 2019.

Figura 2 - Ilustração do pó de Al_2O_3 resultante da reação de combustão.



Fonte: Acervo pessoal dos autores, 2019.

O êxito da síntese da alumina permitiu um eficiente processo de impregnação com o cobalto, como ilustrado na Figura 3 e 4, que tratam, respectivamente, do catalisador antes e depois da calcinação, de forma que o catalisador suportado também foi produzido com sucesso.

Figura 3 - Ilustração do pó do catalisador suportado $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ antes da calcinação.



Fonte: Acervo pessoal dos autores, 2019.

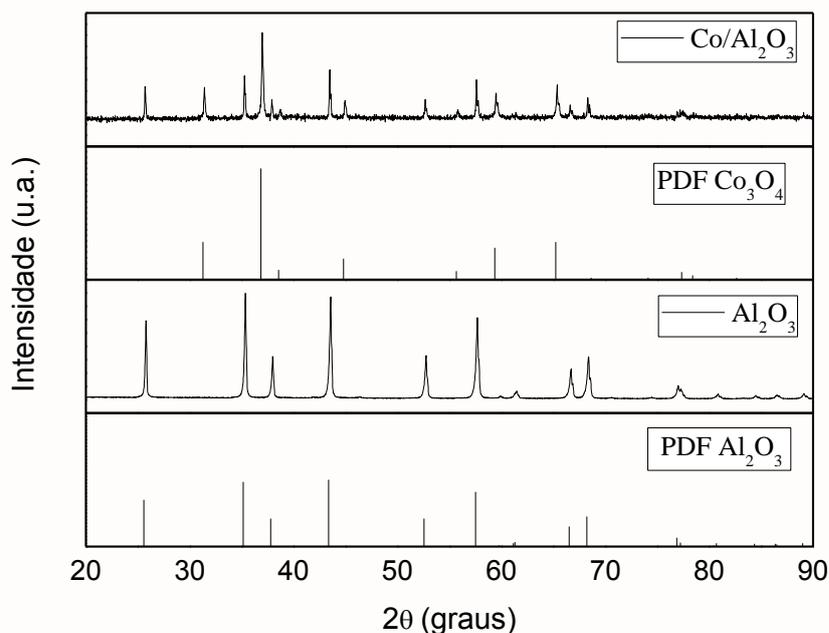
Figura 4 - Ilustração do pó do catalisador suportado $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ após a calcinação.



Fonte: Acervo pessoal dos autores, 2019.

A partir dos resultados obtidos na análise por difração de raios X dos catalisadores Al_2O_3 e $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$, resultantes da reação de combustão e da impregnação por via úmida, foi possível identificar a presença das fases apresentadas na Figura 5.

Figura 5 - Difrátogramas de raios X dos catalisadores de Al_2O_3 e $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$.



Sendo assim, para a análise da alumina sintetizada, foi possível verificar a presença da fase cristalina estável Al_2O_3 (ficha padrão ICDD 00-042-1468), confirmando a formação do suporte desejado para o catalisador. Já para a alumina impregnada com o nitrato de cobalto hexahidratado, observa-se nessa análise, além da presença da fase cristalina estável Al_2O_3 , o aparecimento de uma nova fase interpretada como sendo Co_3O_4 (tetraóxido de cobalto ou óxido de cobalto III) (ficha padrão ICDD 00-042-1467).

Além do mais, quando se compara os difratogramas do catalisador impregnado ($\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$) com o do catalisador puro (Al_2O_3), observa-se uma diminuição da intensidade dos picos devido à alteração da estrutura da alumina.

Distribuição Granulométrica

Os resultados dos diâmetros esféricos equivalentes em função do volume para os catalisadores Al_2O_3 e $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ estão ilustrados na Figura 6 e 7 respectivamente.

Figura 6 - Distribuição granulométrica do catalisador Al_2O_3 .

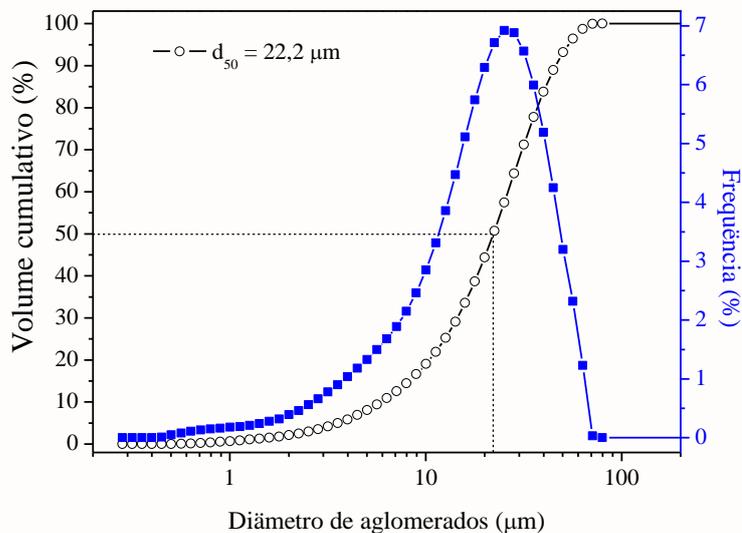
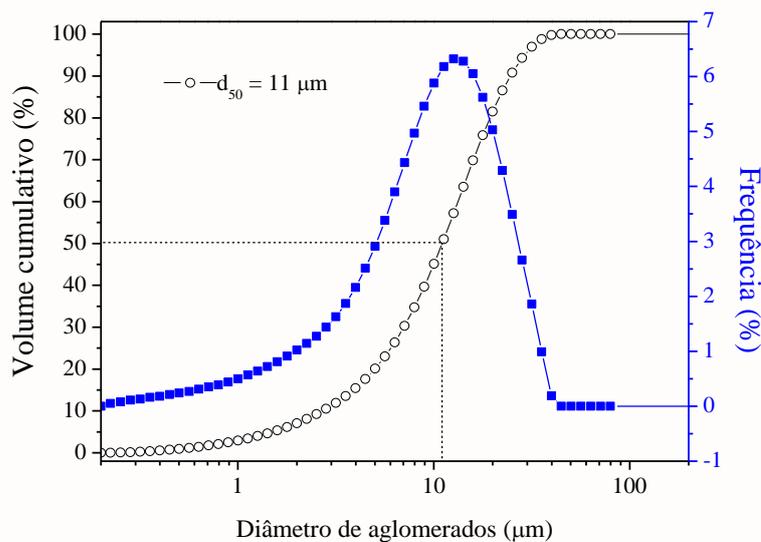


Figura 7 - Distribuição granulométrica do catalisador $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$.



Para ambos, são observados aglomerados de partículas nanométricas, com formato fino e arredondado. Os catalisadores resultaram em diâmetros de aglomerados medianos de 22 μm para Al_2O_3 e de 11 μm para $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Desta maneira, pode-se observar uma redução de 50 % no diâmetro mediano do aglomerado do metal Co suportado em alumina ($\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$) em relação ao da alumina pura (Al_2O_3).

Diante dos resultados alcançados neste trabalho, espera-se uma promissora aplicação desses catalisadores na catálise heterogênea de produção de biodiesel.

Artigo resultante do Programa Institucional de Bolsas de Iniciação em Desenvolvimento Tecnológico e Inovação (PIBITI) financiado pelo CNPq.

(83) 3322.3222

contato@conapesc.com.br

www.conapesc.com.br

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Logo, frente aos resultados obtidos, diz-se que o método químico da reação de combustão utilizado é uma excelente via para síntese de catalisadores suportados, devido ser de fácil procedimento operacional, apresentar as preponderantes vantagens de não requerer equipamentos e ferramental sofisticados, propiciar a obtenção do produto final sem etapas extensivas de execução, e assim gerando economia de tempo e energia. Além do mais, as caracterizações realizadas com as amostras dos catalisadores sintetizados, comprovam a eficácia da síntese pelo aparecimento dos picos característicos das fases cristalinas esperadas e em escala nanométrica. Assim, espera-se quando da destinação para catálise heterogênea de produção de biocombustível, esses catalisadores contribuam com uma eficiente atividade e seletividade, principalmente devido a boa interação obtida entre o suporte e o metal, também devido a conhecida elevada área superficial do suporte e ao metal ativo impregnado, os quais evidenciam potenciais requisitos catalíticos.

REFERÊNCIAS

COSTA, A. C. F. M.; KIMINAMI, R. Dispositivo para produção de nanomateriais cerâmicos em larga escala por reação de combustão e processo contínuo de produção dos nanomateriais. **Revista de Propriedade Industrial**, v. 25, n. 01, p. 002181-3, 2012.

DANTAS, J.; LEAL, E.; CORNEJO, D. R.; KIMINAMI, R. H. G. A.; COSTA, A. C. F. M. Biodiesel production evaluating the use and reuse of magnetic nanocatalysts $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ synthesized in pilot-scale. **Arabian Journal of Chemistry**, In press, 2018.

DANTAS, J.; COSTA, A. C. F. M. Escala piloto de produção da Nanoferrita $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$: Avaliação da reprodutibilidade para aplicação como catalisador nanomagnético na obtenção de biodiesel. In: **Andrade, D. E. Petróleo e Outros Combustíveis**. 1^a edição, Belo Horizonte-MG: Poisson, cap. 25, p. 156-185, 2019.

FIGUEIREDO, J. L.; RIBEIRO, F. R. **Catálise Heterogênea**, Fundação Calouste Gulbenkian: Lisboa, 1987.

GALVÃO, L. P. F.; BARBOSA, M. N.; ARAÚJO, A. S. Iodeto de potássio suportado em peneiras moleculares mesoporosas (SBA-15 e MCM-41) como catalisador básico para síntese de biodiesel. **Química Nova**, v. 35, n. 1, p. 41-44, 2012.

Artigo resultante do Programa Institucional de Bolsas de Iniciação em Desenvolvimento Tecnológico e Inovação (PIBITI) financiado pelo CNPq.

(83) 3322.3222

contato@conapesc.com.br

www.conapesc.com.br

JAIN, S. R.; ADIGA, K. C. A new approach to thermochemical calculations of condensed fuel-oxidizer mixture. **Combustion and Flame**, v.40, p. 71- 79, 1981.

LOURES, C. C.; AMARAL, M. S.; RÓS, P. C.; ZORN, S. M.; CASTRO, H. F.; SILVA, M. B. Simultaneous esterification and transesterification of microbial oil from *Chlorella minutissima* by acid catalysis route: A comparison between homogeneous and heterogeneous catalysts. **Fuel**, v. 211, p. 261-268, 2018.

SOARES, A. B.; SILVA, P. R. N.; FREITA, J. C. C. Emprego de catalisadores heterogêneos de CaO e SnO₂ suportados em cinza de casca de arroz na obtenção de biodiesel. **Química Nova**, v. 35, n. 2, p. 268-273, 2012.

VEIGA, J. P. S.; MALIK, A.; LENZEN, M.; FERREIRA FILHO, J. B. D. S.; ROMANELLI, T. L. Triple-bottom-line assessment of São Paulo state's sugarcane production based on a Brazilian multi-regional input-output matrix. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 82, p. 666-680, 2018.

WANG, W.; QU, Z.; SONG, L.; FU, Q. CO₂ hydrogenation to methanol over Cu/CeO₂ and Cu/ZrO₂ catalysts: Tuning methanol selectivity via metal-support interaction. **Journal of Energy Chemistry**, v. 40, p. 22-30, 2020.

XIAO, M.; LU, Z.; SANG, Y.; GAO, Z. Effects of supports and combined process on hydrogen purification over nickel supported catalysts. **Journal of Rare Earths**, In press, accepted manuscript, Available online 10 July 2019.

YU, Q.; YU, T.; CHEN, H.; FANG, G.; PAN, X.; BAO, X. The effect of Al³⁺ coordination structure on the propane dehydrogenation activity of Pt/Ga/Al₂O₃ catalysts. **Journal of Energy Chemistry**, v. 41, p. 93-99, 2020.