

Síntese eletrocatalítica de biodiesel sobre eletrodo de α -Fe₂O₃ modificado com nanopartículas de Pt

Wagner do N. Soares¹, Maria Joseita dos S. Costa¹, Gilson dos S. Costa¹, Geraldo E. Luz Jr¹, Reginaldo da S. Santos^{1,2,*}

* rsantos.uespi@gmail.com.

¹ Universidade Federal do Piauí, Depto de Química, PPGQ-UFPI - 64049-550, Teresina, PI, Brasil.

² Universidade Estadual do Piauí, Depto de Química, PPGQ-UESPI - 64.002-150, Teresina, PI, Brasil.

RESUMO - O diesel derivado do petróleo ainda é bastante utilizado como fonte de combustível para motores a combustão, porém emite gases poluentes como o CO₂. Uma alternativa mais ecologicamente viável é o biodiesel por ser renovável e biodegradável. O biodiesel é comumente produzido por reações transesterificação, esterificação. Contudo, a proposta deste trabalho foi utilizar uma rota eletroquímica para produção de biodiesel. Uma célula eletroquímica com figurada com eletrodos platina e α -Fe₂O₃ modificado com nanopartículas de Pt foi utilizada no estudo. O ácido oleico, H₂O, solução aquosa de KCl 0,1 mol L⁻¹ e metanol foram usados como fonte de partida da reação. Por essa rota ocorre a redução da molécula de água no cátodo, com formação de hidroxila (OH⁻), que reage com o álcool (H₃COH) para formar o metóxi. O alcóxi é extremamente nucleofílico e reage com ácido oleico formando o biodiesel. Medidas termogravimétricas (TGA) e de cromatografia (CG-EM) foram realizadas para avaliar os produtos da catálise. Os resultados CG-MS mostram a formação dos ésteres metílicos hexadecanoato de metila, 11-Octadecacenoato de metila e estearato de metila.

Palavras-chave: Biodiesel, eletrodo de α -Fe₂O₃, eletrocatalise, esterificação.

ABSTRACT - Petroleum-derived diesel is still widely used as a fuel source for combustion engines, but emits polluting gases such as CO₂. A more ecologically viable alternative is biodiesel because it is renewable and biodegradable. Biodiesel is commonly produced by transesterification, esterification reactions. However, the purpose of this work was to use an electrochemical route for biodiesel production. An electrochemical cell with platinum and α -Fe₂O₃ electrodes modified with Pt nanoparticles was used in the study. Oleic acid, H₂O, KCl 0.1 mol L⁻¹ aqueous solution and methanol were used as starting source for the reaction. In this route, the reduction of the water molecule occurs at the cathode, with formation of hydroxyl (OH⁻), which reacts with alcohol (H₃COH) to form methoxy. The alkoxy is extremely nucleophilic and reacts with oleic acid to form biodiesel. Thermogravimetric (TGA) and chromatography (GC-MS) measurements were performed to evaluate the catalysis products. GC-MS results show the formation of methyl hexadecanoate, methyl 11-Octadecacenoate and methyl stearate methyl esters.

Keywords: Biodiesel, α -Fe₂O₃ electrode, electrocatalysis, esterification.

Introdução

O diesel ainda é um dos combustíveis mais utilizados como fonte de energia para motores a combustão, com a desvantagem de liberar CO₂ e particulados poluentes no ar, durante sua queima (1-2). Nesse contexto, o biodiesel tem sido proposto como o principal candidato a substituir o diesel por ser renovável e biodegradável. A proposta deste trabalho é utilizar uma rota eletroquímica para produção de biodiesel. Estudos anteriores do nosso grupo de pesquisa, feitos com eletrodos de hematita (α -Fe₂O₃) mostraram que ocorrem reações de desprendimento de oxigênio em potenciais relativamente baixos, sugerindo que o material é um bom fotocatalisador para oxidação da água (3). Ainda, verificou-se que a modificação superficial de eletrodos de óxidos catalisadores permite uma maior eficiência catalítica (7). A hematita apresenta intervalo de banda proibida (2,0-2,2 eV) e pode ser utilizada como fotoânodo em processos fotocatalíticos (3-6). Portanto, neste estudo foi utilizado célula eletroquímica com eletrodos Platina e α -Fe₂O₃

modificado com nanopartículas de Pt (Pt^{NP}/ α -Fe₂O₃) visando a síntese eletroquímica de biodiesel a partir de ácido oleico.

Experimental

Os filmes de óxido de ferro foram preparados em etapas baseados no método PBM (purpose-built materials) descrito previamente em nossas pesquisas (6). A funcionalização da superfície dos filmes de α -Fe₂O₃ com nanopartículas (NPs) de platina (Pt⁰) foram feitas pelo método de fotorredução, conforme método já investigado pelo grupo (4). A reação de esterificação ocorreu numa célula eletroquímica. O ácido oleico foi adicionado lentamente a célula reacional com uma bureta graduada. Na célula eletroquímica estavam presentes 25 mL de metanol, 800 μ L de H₂O, e 300 μ L eletrólito de suporte (KCl 0,1 mol L⁻¹).

De acordo com os estudos anteriores a reação de esterificação pode ser catalisada pelos grupos OH⁻ formados sobre o cátodo (1). Posteriormente, os grupos OH⁻ devem reagir com o álcool, formando os grupos R-O⁻ (alcóxi).

Neste estudo foi utilizada uma fonte para aplicar o potencial 30 V entre os eletrodos. No polo positivo (cátodo) foi conectado o eletrodo de $\text{Pt}^{\text{NP}}/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ e no polo negativo (ânodo) foi conectado o eletrodo de Pt. A síntese teve duração de 2 h. O produto obtido foi colocado em um funil de bromo para decantar e separar as fases. O excesso de metanol foi removido e o produto foi levado a estufa para a secagem. Os produtos da reação foram analisados por Análise termogravimétrica (TGA) e Cromatografia Gasosa-Espectrometria de Massa (CG-EM).

Resultados e Discussão

A Figura 1 mostra as curvas de caracterização estrutural obtida a partir de difratometria de raios X (DRX), revelando estrutura trigonal da hematita do filme depositado sobre substrato condutor transparente.

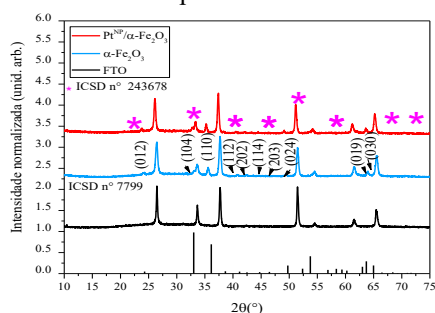


Figura 1. Difratomogramas de raios X para filmes de Fe_2O_3 depositado sobre substrato condutor.

Os sinais de difração agudos indicam que o material é cristalino, em concordância com a cartão ICSD n° 7799.

As curvas TGA mostradas na Figura 2 comparam a perda de massa do ácido oleico, biodiesel preparado por rota padrão e produtos da catálise eletroquímica. A técnica de TGA é uma análise mais rápida para avaliar de forma comparativa o comportamento térmico dos produtos formados na síntese (7). A estabilidade térmica do biodiesel preparado por rota convencional é menor que do ácido oleico. Foi também registrado um pequeno deslocamento na temperatura de degradação térmica do produto da catálise eletroquímica.

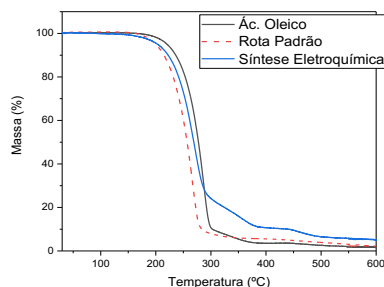


Figura 2. Análise termogravimétrica. Comparação das curvas de TG entre o ácido oleico, biodiesel e rota eletroquímica.

De acordo com a Figura 2, na curva TGA da síntese eletroquímica foi registrado uma perda de massa maior que a do ácido oleico. Este resultado sugere a formação do biodiesel, pois a temperatura de decomposição térmica do ácido é maior que a temperatura do biodiesel. Isto é devido ao maior peso molecular, viscosidade e forças das ligações do ácido graxo, em relação ao biodiesel (8). A cromatografia gasosa foi usada para determinar o conteúdo de éster metílico do produto. A Figura 3 mostra o tipo de ésteres metílicos de ácidos graxos presentes na síntese eletroquímica.

Com base nos resultados obtidos do CG-EM, foi possível confirmar a esterificação do ácido oleico e dos ésteres metílicos: hexadecanoato de metila, 11-Octadecacenoato de metila e estearato de metila.

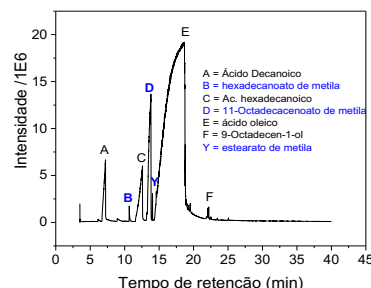


Figura 3. Cromatograma do produto obtido pela síntese eletroquímica de biodiesel.

Conclusões

No presente trabalho foi avaliado a produção de biodiesel utilizando eletrodo de $\text{Pt}^{\text{NP}}/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. O produto da síntese eletroquímica apresentou uma curva TGA com temperatura inferior a temperatura de decomposição do ácido oleico. Análises feitas por CG-EM revelando a formação de ésteres metílicos.

Agradecimentos

A CNPq, FAPEMA, UFPI, UESPI e ao grupo GrEEnTeC.

Referências

- Guo, M.; Jiang, W.; e. al. J.; *Fuel* **2022**, 315, 123254.
- Wicaksono, W. P.; Jati, S. A.; Yanti, I.; Jiwanti, P.K.; *Bull. Chem. React. Eng. Catal.*, **2021**, 16 (1), 179-187.
- Costa, G. S.; Costa, M. J. S.; Oliveira, H. G.; Lima, L. C. *J Inorg Organomet Polym.* **2020**, 30, 2851-2862.
- Costa, M. J. S.; Costa, G. S.; et. al. *ChemPlusChem.* **2018**, 83, 1153-1161.
- Ling, Y. C.; Wang, G. M.; Reddy, J; et. a. *Angew. Chem.Int.* **2012**, 51, 4074-4079.
- Li, X.; Wang, Z.; Zhang, Z.; Chen, L.; Cheng, J.; NI, Wang, B.; Xie, E. *Scientific Reports.* **2015**, 5, 9130.
- Santos, A.G.D; Caldeira, V.P.S; Souza, L.D.; J. *Therm Anal Calorim.* **2015**, 123, 2021-2028.
- Silva, A.A.L; Santos, A.G.D.; et. al. *Orbital: Electron. J. Chem..* **2015**, vol 7, no 1, 1984-6428.