

AVALIAÇÃO DA TEMPERATURA DE REAÇÃO NA OBTENÇÃO DE BIODIESEL UTILIZANDO NANOPARTÍCULA MAGNÉTICA COMO CATALISADOR

Harisjop Rocha Braga Vieira¹; Ana Beatriz de Sousa Barros¹; Thales Filipe Barbosa de Moura²; Ana Cristina Figueiredo de Melo Costa²; Kleberson Ricardo de Oliveira Pereira²

¹ Universidade Federal de Campina Grande, Unidade Acadêmica de Engenharia Mecânica - harisjop@gmail.com

² Universidade Federal de Campina Grande, Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais - kleberstonric@usp.br

RESUMO

O comportamento do preço dos derivados de petróleo, em especial da gasolina e diesel, no Brasil e em outros países, tem influenciado expressivamente os índices de preço ao consumidor. Além do aspecto econômico, o uso de combustíveis fósseis é também a principal causa do aumento da concentração de gases de efeito estufa na atmosfera. Combustíveis oriundos de fontes limpas têm merecido destaque com intuito de remediar estes problemas, e dentre eles tem-se o biodiesel. Uma das principais rotas reacionais de obtenção de biodiesel, atualmente, é a que emprega catalisadores heterogêneos, que se tem consolidado cada vez mais no meio acadêmico pela possibilidade do seu reuso e por permitir o uso de diferentes fontes lipídicas. Neste contexto, as nanopartículas magnéticas são os materiais mais proeminentes em virtude da sua estrutura de espinélio invertido, que resulta em excelentes propriedades. Diante disso, este trabalho tem como objetivo sintetizar nanopartícula magnética do tipo (Ni-Zn)Fe₂O₄ e avaliar a temperatura de reação para se obter maior conversão de óleo de fritura em biodiesel. No preparo das amostras utilizou-se o método da reação de combustão e caracterização por DRX, FTIR e BET. A reação catalítica foi realizada em reator de alta pressão nas condições: 80°C, 100°C, 120°C e 140°C por 1 hora, razão molar óleo:álcool 1:12 e 2 % de catalisador. Os resultados indicam a formação da fase espinélio invertido para os sistemas estudados. Na atividade catalítica observou-se que ao utilizar a temperatura de 80°C, a conversão foi de 90%, sendo este o melhor resultado.

Palavras-chave: Ferrita, catálise, transesterificação, esterificação.

1. INTRODUÇÃO

Em todo o mundo se discute a viabilidade dos combustíveis renováveis, que causariam um impacto muito menor no aquecimento do planeta, pois no balanço total diminui as emissões de CO₂, um dos principais vilões do efeito estufa, e de partículas poluentes de motores a diesel.

No Brasil, a principal rota reacional de obtenção de biodiesel, faz uso da reação de transesterificação. Neste tipo de processo reacional, uma fonte lipídica é misturada a um álcool, normalmente etanol ou metanol, na presença de um catalisador básico homogêneo. Porém os catalisadores heterogêneos possibilitam a redução de custos com energia e água, por meio

da redução de etapas de lavagem, separação e secagem do biodiesel [DI SERIO et al., 2007]. Também é claro que o uso de ferritas para obtenção de biodiesel possibilita e facilitaria a separação do produto reacional por atração magnética.

Ainda é limitado em literatura trabalhos que descrevam o uso de nanoferritas para obtenção de biodiesel, o grupo de pesquisas do Laboratório de Síntese de Materiais Cerâmicos (LabSMaC) da Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais (UAEMA) da Universidade Federal de Campina Grande (UFCG), vêm desenvolvendo pesquisas sobre o assunto e têm-se relatado desempenhos favoráveis e promissores no uso destes materiais, obtidos via síntese por reação de combustão, em reações de esterificação e transesterificação para obtenção de biodiesel [DANTAS, 2012; DANTAS et al, 2012a.; DANTAS et al, 2012b].

Além dos óleos e gorduras virgens, também podem ser usados como matéria prima para a produção de biodiesel, os óleos e gorduras residuais, resultantes de processamentos domésticos, comerciais e industriais. Possíveis fontes dos óleos e gorduras residuais são: águas residuais de processos de certas indústrias alimentícias, como as indústrias de pescados e de couro; as indústrias nas quais processam frituras de produtos alimentícios, como: amêndoas, tubérculos, salgadinhos, e várias outras modalidades de petiscos; as lanchonetes e as cozinha industriais, comerciais e domésticas,

onde são praticadas as frituras de alimentos; os esgotos municipais onde a nata sobrenadante é rica em matéria graxa, possível de extraírem-se óleos e gorduras.

Uma promissora fonte para solucionar o problema de custos na produção do biodiesel é o óleo de fritura, que possui propriedades físico-químicas, semelhantes ou melhores que as do diesel. O elevado ponto de fulgor do biocombustível confere maior segurança de manuseio e de transporte do fluido. Além disso, possui excelente lubricidade e não requer adaptações nos atuais motores do ciclo diesel [KNOTHE, 2006].

Basicamente, a diferença entre as reações de esterificação e transesterificação, reside na qualidade da fonte lipídica a ser utilizada. A transesterificação exige fontes lipídicas refinadas [POUSA, 2007], de alto custo agregado, o que encarece o produto final. Por outro lado, a reação de esterificação permite o uso de fontes lipídicas de baixo valor econômico e de elevada acidez, tais como, óleo de fritura e gordura animal.

Os catalisadores heterogêneos tem sido foco de diversas pesquisas desenvolvidas no Brasil, pela melhoria provida ao produto final por não produzirem emulsões, a redução de problema com corrosão, a facilidade na sua remoção, gerar menos efluentes químicos e permitir o uso de matérias-primas com distintas características [WEI, XU, LI, 2009].

Os nanocatalisadores proporcionam um aumento da razão área superficial/volume, levando a elevadas atividades catalíticas, quando comparados aos tradicionais catalisadores com largos cristais, resultando assim em alta reatividade química [MOSHFEHGH, 2009]. A maioria das nanopartículas magnéticas (NPM's) desenvolvidas com tamanho menor que 50 nm são superparamagnética, isto é, exibem propriedades magnéticas na presença de um campo magnético externo e quando retirado este campo não apresentam coercitividade ou magnetização remanescente. Assim em um processo de separação, elas são facilmente removidas de uma suspensão com aplicação de um campo magnético, eliminando a etapa da centrifugação ou filtração.

Além destas características, as NPM's apresentam elevada área superficial, que segundo Tristão [2010] provoca um aumento significativo na sua reatividade, desempenhando um papel eminente em processos químicos, pelo aumento dos sítios catalíticos na superfície do catalisador.

Diante o exposto, este trabalho tem por objetivo sintetizar nanopartícula magnética (NPM) do tipo $(\text{Ni-Zn})\text{Fe}_2\text{O}_4$ por reação de combustão e avaliar seu desempenho como catalisador, em diferentes temperaturas, na reação de esterificação para obtenção de biodiesel através de óleo de fritura.

2. METODOLOGIA

2.1. Produção das nanopartículas magnéticas

As NPM's foram sintetizadas pelo método de reação de combustão, que se baseia na teoria dos propelentes e explosivos, conforme descrito por Jain *et al.* [1981]. A reação de combustão ocorre mediante interação de soluções de reagentes oxidantes (fonte dos cátions metálicos) e de reagentes redutores (combustível; ureia). A mistura dos insumos químicos, preparados de acordo com estequiometria pré-estabelecida, foi disposta em recipiente de aço inox, que foi aquecido diretamente em uma base cerâmica com resistência elétrica (temperatura aproximada de 600 °C) até atingir a autoignição (combustão).

2.2. Caracterização das nanopartículas magnéticas

2.2.1. Difração de Raios-X - DRX

A análise de difração de raios-X foi conduzida em difratômetro de raios-X Shimadzu modelo XRD-6000 (radiação CuK). Com as curvas de difração de raios-X determinou-se as fases presentes nas amostras.

2.2.2. Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier - FTIR

Os espectros de FTIR foram obtidos em equipamento espectrômetro Perkin Elmer modelo

400 FT-IR/FT-NIR, com varredura entre 500 e 4000 cm^{-1} , resolução de 4 cm^{-1} e 20 varreduras. A análise foi realizada em pastilha de brometo de potássio (KBr).

2.2.3. Análise Textural

A análise textural das NPMs sintetizadas foi realizada em analisador de área superficial e tamanho de poro da Quantachrome modelo Nova 3200e. Com a análise foi possível obter as isotermas de adsorção/dessorção das amostras e a área superficial específica. Para a realização das análises as amostras foram secas em estufa sem circulação de ar a 150°C por 12 horas e posteriormente, sob vácuo no equipamento, a 300°C por 3 horas.

2.3. Reação Catalítica

Os testes catalíticos foram conduzidos em reator de aço inox pressurizado, em temperaturas de: 80, 100, 120 e 140 °C, com agitação magnética. Para tanto, utilizou-se 10g de óleo e fritura, 0,2g de catalisador, 4,39g de álcool metílico, durante 1 hora.

Os produtos reacionais foram analisados quanto a conversão em éster metílico, por cromatografia a gás usando-se cromatógrafo VARIAN 450c com detector de ionização de chama (FID) - (*Flame Ionization Detection*) em uma coluna capilar curta DB1 da *J&W Scientific*.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Figura 1 a curva de difração de raios-X para a nanopartícula magnética (NPM) de sistema $(\text{Ni-Zn})\text{Fe}_2\text{O}_4$ se encontra apresentado.

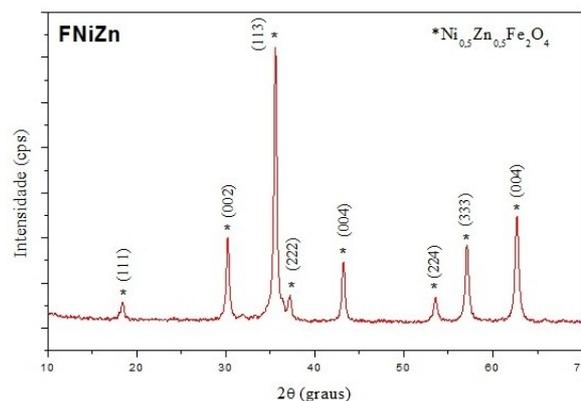


Figura 1: Curva de difração de raios-X da nanopartícula magnética sintetizada.

Diante destes resultados verificou-se a formação apenas da fase espinélio invertido para os sistemas $(\text{Ni-Zn})\text{Fe}_2\text{O}_4$ cuja ficha padrão é representada pela JCPDS 52-0278.

Na Figura 2 encontram-se apresentado o espectro de FTIR da nanopartícula magnética de sistemas $(\text{Ni-Zn})\text{Fe}_2\text{O}_4$.

Com base nestes resultados verificou-se a presença das bandas vibracionais 569, 1381, 1628, 2352, 2922, 3147 e 3457 cm^{-1} para a amostra. A banda vibracional a 569 cm^{-1} é atribuída ao estiramento intrínseco de Fe-O no sítio tetraédrico. As demais bandas vibracionais são atribuídas a presença do íon NO_3^- (1381 cm^{-1}), a água adsorvida (1628 e 3475 cm^{-1}) e resíduo de

carbono proveniente do agente complexante (ureia).

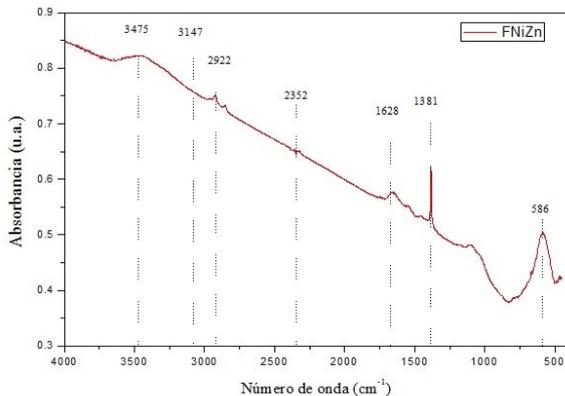


Figura 2: Espectro de infravermelho da nanopartícula magnética sintetizada.

Na Figura 3 é apresentada a isoterma da nanopartícula magnética de sistema (Ni-Zn)Fe₂O₄.

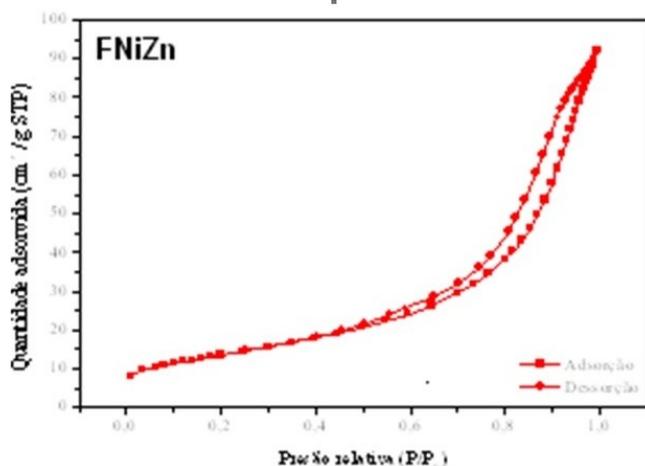


Figura 3: Isotermas de adsorção e dessorção da nanopartícula magnética sintetizada.

Segundo classificação da IUPAC - *International Union of Pure and Applied Chemistry* - (IUPAC, 1976), a amostra apresenta

perfil de isoterma do tipo IV, de acordo com este tipo, sugere-se material com característica mesoporosa com raio de poros variando entre 10 e 250 Å.

Na Figura 4 apresentam-se os resultados de conversão obtidos pela nanopartícula magnética de sistema (Ni-Zn)Fe₂O₄.

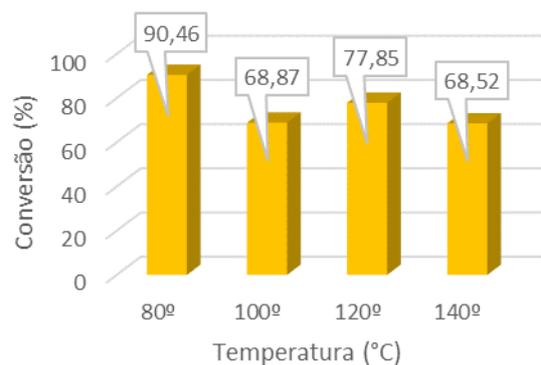


Figura 4: Isotermas de adsorção e dessorção da nanopartícula magnética sintetizada.

Verifica-se através da Figura 4, que ao se utilizar a temperatura de 80 °C para obtenção de biodiesel, obteve-se conversão de 90,46 %. Ao se aumentar essa condição para 100 °C, 120 °C e 140 °C, as conversões foram de: 68,87 %; 77,85 % e 68,52 %, respectivamente.

Em trabalho desenvolvido por Douylea et al [2016], no qual os autores avaliaram, dentre diversas condições, a temperatura de reação para obtenção de biodiesel utilizando zeólita Y como catalisador. Os autores obtiveram conversão de 85 % quando utilizaram temperatura de 70 °C.

4. CONCLUSÕES

A síntese por combustão, utilizada neste trabalho, foi eficiente na obtenção da nanopartícula magnética do tipo (Ni-Zn)Fe₂O₄, pois se verificou que esta apresentou as fases esperadas e material com características nanométricas.

É possível observar que a temperatura reacional é um fator de suma importância na reação de esterificação metílica, e que os resultados de conversão do óleo de fritura em biodiesel foram promissores, porém o mais significativo foi obtido ao se utilizar temperatura reacional de 80 °C.

5. AGRADECIMENTOS

À Pró-Reitoria de Pesquisa e Extensão da Universidade Federal de Campina Grande através do Programa de Bolsas de Iniciação Científica – PIBIC. Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq). Ao Programa Nacional de Pós Doutorado (PNPD) da CAPES.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

DANTAS, J. **Síntese e avaliação do desempenho de catalisadores a base de ferritas Ni-Zn dopada com cobre na reação de transesterificação de óleo vegetal em**

biodiesel. Dissertação de Mestrado. Pós-Graduação em Ciências e Engenharia de Materiais (UFCG), 127f, 2012.

DANTAS, J.; SILVA, A. S.; SANTOS, P. T. A.; SANTOS, J. R. D.; BARBOSA, D. C.; MENEGHETTI, S. M. P.; COSTA, A. C. F. M. *Evaluation of catalyst Ni_{0.4}Cu_{0.1}Zn_{0.5}Fe₂O₄ on methyl esterification of free fatty acid present in cottonseed oil*. Materials Science Forum, Aedermannsdorf, Suíça, v. 727-728, p 1302-1307, 2012a.

DANTAS, J.; SILVA, A. S.; SANTOS, P. T. A.; SANTOS, J. R. D.; BARBOSA, D. C.; MENEGHETTI, S. M. P.; COSTA, A. C. F. M. *Evaluation of catalyst Ni_{0.4}Cu_{0.1}Zn_{0.5}Fe₂O₄ on methyl esterification of free fatty acid present in cottonseed oil*. Materials Science Forum, v. 727-728, p. 1302-1307, 2012b.

DI SERIO, M.; TESSER, R.; PENGMEI, L. SANTACESARIA, E. *Heterogeneous catalysts for biodiesel production*. Energy and Fuels, Washington, US, V. 22, p. 207-217, 2008.

DOYLEA, A. M.; ALBAYATIB, T. M.; ABBASC, A. S.; ALISMAEELD, Z. T. *Biodiesel production by esterification of*

oleic acid over zeolite Y prepared from kaolin. V. 97, p. 19-23, 2016.

IUPAC – International Union of Pure and Applied Chemistry, Handbook, vol. 2, Nº 2, 1976.

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

KNOTHE, G. *Manual do Biodiesel*, São Paulo: Edgard Blucher, 2006.

MOSHFEGH, A. Z. *Nanoparticles catalysts.* Journal of Physics D: Applied Physics, London, GB, V. 42, n. 23. P. 1-30, 2009.

POUSA, G. P. A. G. *Avaliação do desempenho de óxidos metálicos em reações de esterificação de ácidos graxos obtidos a partir do óleo de soja para produção de biodiesel.* Brasília, DF, UnB, p. 55, Dissertação de Mestrado em Físico-Química, 2007.

TRISTÃO, J. C. *Materiais nanoestruturados magnéticos à base de ferro recobertos por carbono: síntese, caracterização e*

aplicações. Belo Horizonte, MG: UFG, p. 200, Tese de Doutorado em Ciências, 2010.

WEI, Z.; XU, C.; LI, B. *Application of waste eggshell as low-cost solid catalyst for biodiesel production.* Bioresource Technology, Essex, Inglaterra, GB, V. 100, n. 11, p. 2883-2885, 2009.

