

SÍNTESE POR COMBUSTÃO EM ESCALA PILOTO DO NANOCATALISADOR $Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$ E SEU DESEMPENHO NA ESTERIFICAÇÃO METÍLICA E ETÍLICA PARA OBTENÇÃO DE BIODIESEL

Moura, T.F.B.¹; Barros, A.B.S.¹; Dantas, J.¹; Pereira, K.R.O.¹; Vasconcelos, E.V.¹; Costa, A.C.F.M.¹

¹Universidade Federal de Campina Grande, Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais – thalesnatuba@hotmail.com

RESUMO

Para obtenção de biodiesel se faz necessário o uso de catalisadores, pois, estes aceleram as reações proporcionando melhor conversão catalítica. Neste sentido, este trabalho objetivou preparar o nanocatalisador $Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$ visando avaliar seu desempenho na esterificação metílica e etílica, do óleo de soja. As amostras foram sintetizadas por reação de combustão em um reator com capacidade de produção de 200g/batelada e caracterizado por DRX, EDX e TG. Os testes catalíticos ocorreram na temperatura de 180°C/1h, razão molar 1:12, 2% de nanocatalisador e caracterizado por cromatografia gasosa. Os resultados indicaram que a síntese foi eficiente para produzir um nanocatalisador com formação da fase majoritária do espinélio inverso (20nm). A composição química foi estabelecida tendo-se valores dos óxidos de 68,01% para Fe_2O_3 , 16,57% para NiO e 15,28% para ZnO com excelente estabilidade térmica. Os resultados de conversão foram de 84 e 74% para rota metílica e etílica, respectivamente. Portanto, o material apresenta potencial catalítico na reação testada, indicando ser um material promissor em ambas as rotas avaliadas.

Palavras-chave: biodiesel, nanocatalisadores, materiais magnéticos, esterificação.

INTRODUÇÃO

O consumo do combustível diesel tem vindo continuamente aumentando ao longo dos últimos anos. As emissões de gases nocivos, tais como CO_2 , CO, SO_x , NO_x e partículas geradas pela combustão de combustível diesel levaram a um grave efeito estufa, chuva ácida e da deterioração da saúde humana. Portanto, a identificação de fontes ambientalmente amigáveis e renováveis de energia alternativa está se tornando uma missão urgente para os pesquisadores.

O biodiesel é considerado como um combustível alternativo com propriedades semelhantes a diesel de petróleo. Em primeiro lugar, ele é feito

de fontes biológicas renováveis, tais como óleos vegetais e gorduras animais, que reagem com um álcool na presença de um catalisador. Como outras vantagens do biodiesel, este combustível é não-tóxico, biodegradável e com baixos níveis de emissão em comparação com diesel derivado de petróleo (1).

Na literatura disponível existem inúmeras matérias-primas relatadas que podem ser utilizados para produzir biodiesel. Entre eles destacam-se, óleos de soja, de palma, e de girassol, por exemplo. Porém, em relação a produção de alimentos tem dificultado devido o grande consumo humano, causando um impacto negativo. A seleção da matéria-prima depende principalmente da disponibilidade e custo de produção. Comunidades Europeias, por exemplo, são auto-dependentes na produção de óleo comestível com excedente para exportar. Na América, a soja é sempre utilizada. No Brasil, os óleos mais utilizados são soja, mamona e palma. Na Índia, jatobá foi relatado como fonte importante para a produção de biodiesel (2).

A contínua preocupação com as questões ambientais e a relação entre o dióxido de carbono emitido e efeito estufa vem transformando os estudos voltados para o uso de biocombustíveis, incluindo biodiesel, relevante hoje. Além disso, é também uma posição estratégica, uma vez que a maioria das nações estão buscando auto-suficiência energética pela substituição de petróleo por recursos renováveis (3).

O biodiesel é um biocombustível produzido da esterificação de ácidos gordos livres ou da transesterificação de triglicéridos, que estão presentes em fontes renováveis (óleos vegetais e gorduras animais). As suas propriedades de combustão são semelhantes a diesel e é considerado benéfico para o ambiente, uma vez que pode reduzir significativamente as emissões de CO₂, SO, hidrocarbonetos não queimados e das partículas no processo de combustão, então torna-se uma alternativa promissora aos combustíveis fósseis (3).

Seja qual for o processo para obtenção do biodiesel, na maioria dos casos usa-se um catalisador para acelerar a reação. Industrialmente o uso de catalisadores homogêneos são mais comuns, mas estes tem a desvantagem de serem altamente poluentes em reações orgânicas e apresentam corrosão, por exemplo. Neste contexto, pesquisas vêm avançando cada vez mais em

busca de catalisadores que sejam mais eficientes e que deixem menos poluição.

Dentro desta categoria os catalisadores heterogêneos têm se mostrado promissores, especialmente as nanopartículas magnéticas por terem característica de permitir a fácil remoção do meio reacional por um ímã e com isso poder ser reutilizado. Estes catalisadores magnéticos são obtidos por vários métodos de síntese, um dos mais comuns é a reação de combustão, por ser uma técnica comum, rápida, fácil, simples e que se mostra bastante eficiente.

Com isso, este trabalho objetivou preparar o nanocatalisador $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ em escala piloto de 200g/bateladas, visando avaliar seu desempenho na esterificação metílica e etílica, utilizando óleo de soja acidificado como matéria prima.

MATERIAIS E MÉTODOS

Obtenção do catalisador

A síntese da nanocatalisador Ni-Zn foi realizada em triplicata e os seguintes reagentes foram utilizados: nitrato de níquel $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, nitrato de zinco $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, nitrato de ferro $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ e ureia $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ de elevada pureza.

A mistura redox de nitratos metálicos e o combustível ureia foram submetido ao aquecimento direto em um reator cônico (temperatura aproximada 600 °C) e recipientes de aço inox com capacidades volumétrica que possibilita a produção em bateladas de 200g/produto (RPI nº BR 10 2012 002181-3) (4).

As amostras sintetizadas em triplicatas foram nomeadas por GM1, GM2 e GM3. O produto reacional foi desaglomerado em peneira malha 325, e encaminhados à caracterização.

Durante a reação de combustão aferiu-se o tempo de reação em função da temperatura medida em um intervalo de tempo de 5 em 5 segundos entre cada medição, de forma *on-line*. Para tal procedimento fez-se uso de um pirômetro de infravermelho (Raytek, modelo RAYR3I $\pm 2^\circ\text{C}$).

Caracterização do Nanocatalisador

A determinação das fases presentes, o grau de cristalização e o tamanho de cristalito foram determinados a partir dos dados de difração, utilizando um difratômetro de raios X modelo D2 Phaser - Bruker. A cristalinidade foi determinada a partir da razão entre a área integrada do pico referente à fase cristalina e a área referente à fração amorfa. O tamanho médio de cristalito foi calculado a partir da linha de alargamento de raios X (d_{311}) através da deconvolução da linha de difração secundária do cério policristalino (utilizado como padrão) (5), utilizando o “software” DIFRACTEVA.

A análise semi-quantitativa dos óxidos e elementos presentes nas amostras foi determinado por espectroscopia de fluorescência de raios-x por energia dispersiva, modelo EDX-720, da marca SHIMADZU.

As análises termogravimétricas (TGA/DTA) foram realizadas em um equipamento da marca Shimadzu, modelo DTG 60H. A análise foi realizada utilizando $5 \pm 0,5$ mg das amostras, sendo acondicionadas em um suporte de alumina com razão de aquecimento de $12,5^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, numa faixa de temperatura variando da ambiente a 1000°C , sob uma atmosfera dinâmica de nitrogênio, com vazão de $50 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, buscando identificar a temperatura de eliminação da parte orgânica das amostras, dos formadores de poros e as possíveis transformações de fase a elevadas temperaturas.

Testes catalíticos

Os testes catalíticos foram conduzidos em reator de aço inox pressurizado e com velocidade de agitação de 1000 RPM. O produto reacional da esterificação metílica e etílica foi analisado em cromatógrafo a gás Varian 450c com detector de ionização de chamas, coluna capilar de fase estacionária Varian Ultimetal “Select Biodiesel Glycerides + RG” ($15\text{m} \times 0,32\text{mm} \times 0,45\mu\text{m}$). O preparo das amostras consistiu na diluição de 50mg destas em 5mL de n-hexano padrão UV/HPLC (Vetec P.A./A.C.S.) e posterior injeção de $1\mu\text{L}$ da solução no equipamento. As condições reacionais foram:

- Temperatura = 180°C .
- Quantidade de catalisador = 2%.
- Relação óleo/álcool = 1:12.
- Tempo de reação = 1 h

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 1 ilustra o comportamento da temperatura em função do tempo de reação, medido durante as reações de combustão das amostras do nanocatalisador $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ sintetizadas em triplicata.

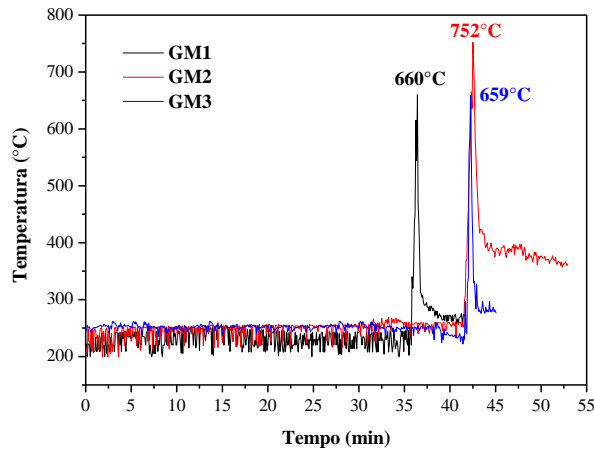


Figura 3 - Variação da temperatura em função do tempo de reação.

O tempo e a temperatura de chama da combustão são importantes parâmetros que controlam a transformação de fase durante o processo de síntese por combustão. A temperatura da chama depende diretamente das características intrínsecas dos precursores utilizados na reação e extrinsecamente das variáveis que controlam a síntese, por exemplo, tipo de recipiente, tipo e quantidade de combustível utilizada, fonte de aquecimento externa, e tipo de precursor (6).

A medição do tempo e da temperatura durante a reação de combustão permite um melhor entendimento das características estrutural e morfológica do material produzido, objetivando a reprodutibilidade das sínteses. Foi observado que as sínteses exibiram um comportamento típico de reações de combustão usando o combustível ureia, onde, inicialmente apresentaram oscilações nas suas respectivas temperaturas, até atingirem suas temperaturas de combustão, a partir das quais se observa um evento brusco de elevação de temperatura até os seus respectivos alcances máximos. Este estudo também está de acordo com o reportado por SEKAR, M. M. A. e HALLIYAL, A.(7).

A Tabela I reporta os parâmetros avaliados durante as reações de combustão das nanocatalisador magnético de $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$.

Tabela I - Parâmetros determinados durante a síntese por reação de combustão para o nanocatalisador.

Nanocatalisador	$\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$
Cor da chama	Amarela
Tempo de chama (s)	44,33 ± 7,50
Temperatura de chama máxima (°C)	690,3 ± 53,41
Tempo total de reação (min)	43,00±6,56
Rendimento (g)	175,06 ± 6,75

Durante a síntese foi observado a liberação de gases de combustão. Verificou-se uma elevada liberação de gases devido à grande quantidade de reagentes utilizada na reação (1,5 kg). Porém, apesar da quantidade de gases liberados na síntese, estes ficam mais tempo retidos no interior do recipiente. Os gases de combustão no interior do recipiente atuam como uma camada protetora para a entrada de oxigênio atmosférico necessário a combustão, o que ocasiona a geração de uma reação menos exotérmica, ou seja, com menos energia, levando a menor calor de combustão.

Em relação ao tempo total da síntese, já era esperado, isto porque além da grande quantidade de reagentes requeridos para esta síntese, às superfícies de contato da mistura dos reagentes com as paredes dos recipientes foram menores por causa dos seus diâmetros, que propiciava que o calor recebido na reação levasse mais tempo para se propagar para o centro de forma uniforme. A cor da chama de combustão emitida durante a reação apresentou coloração amarela. Esta característica está diretamente relacionada com a característica química dos elementos utilizados. Porém uma chama amarela indica maior liberação de calor que uma chama vermelha.

Os difratogramas de raios X do nanocatalisador $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ em triplicata (três reações do mesmo produto) estão ilustrados na Figura 2. Pode-se verificar que para as três amostras a reação de combustão resultou em boa reprodutibilidade do produto, visto que para as três reações (GM1, GM2 e GM3) as fases presentes foram as mesmas. O produto das três reações apresentam os picos de maior intensidade correspondentes a fase cristalina majoritária cúbica espinélio $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$, de acordo com a ficha cristalográfica (JCPDS 52-0278). Os picos apresentam-se com elevada

intensidade e elevada largura basal para todas as reflexões, indicando que as amostras são cristalinas. Observa-se ainda a formação de traços de fases segregadas de hematita (Fe_2O_3) (JCPDF 40-1139) e óxido de zinco (ZnO) (JCPDF 40-1139).

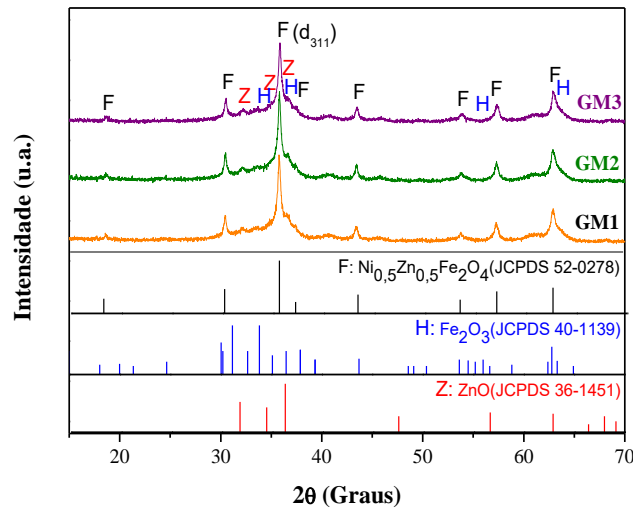


Figura 2 - Difratoograma de raios X das amostras do nanocatalisador $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$.

Na Tabela II estão apresentados a cristalinidade e o tamanho de cristalitos calculados a partir dos difratogramas de raios X das amostras obtidas em reações em triplicata.

Tabela II - Cristalinidade e tamanho de cristalito, para família de planos {311}, calculada a partir dos difratogramas de raios X.

Amostras	Cristalinidade (%)	Tamanho de Cristalito (nm)
GM1	58,7	20,40
GM2	56,7	20,09
GM3	55,6	20,26

De maneira geral, observou-se uma baixa variação nos tamanhos de cristalitos, indicando que as reflexões basais identificadas difratam com boa uniformidade, sugerindo que os nanocatalisadores de $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ apresentaram característica de baixa anisotropia na difração. Assim, notoriamente, foi possível a obtenção de cristalitos em escala nanométrica,

confirmando a eficiência do método de reação de combustão para síntese destes materiais.

Com relação a cristalinidade das amostras dos nanocatalisadores resultantes da combustão, observa-se que também apresentaram valores próximos.

Análise Química por Fluorescência de Raios X Por Energia Dispersiva (EDX)

Na Tabela III está expresso os dados de fluorescência de raios X por energia dispersiva das amostras Ni-Zn reproduzidas por reação de combustão em triplicata.

Tabela III - Valores dos percentuais de óxidos presentes na amostra Ni-Zn.

Amostra	Fe₂O₃	NiO	ZnO	P₂O₅	C
Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe₂O₄	68.011 %	16.574 %	15.280 %	0.134 %	0.000 %

Observou-se na tabela III que os valores obtidos foram relativamente próximos aos valores teóricos calculados para a ferrita NiZn indicando que a reação manteve-se próxima a estequiometria prevista teoricamente para estes íons. Para as amostras não se observou uma variação significativa da quantidade de NiO e Fe₂O₃, ocorrendo apenas um leve aumento de menos de 1% em relação aos valores teóricos. Em relação ao ZnO foi observado uma redução máxima de aproximadamente 2%, que pode ser atribuída a possível volatilização do Zn em altas temperaturas. Assim, os resultados obtidos pela fluorescência de raios X estão de acordo com os valores esperados.

Análise Termogravimétrica (TG)

A Figura 3 ilustra os eventos observados a partir das curvas sobrepostas de TG e DTG para o nanocatalisador de Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe₂O₄ a partir dos quais pode determinar as temperaturas de decomposição e a perda de massa (%).

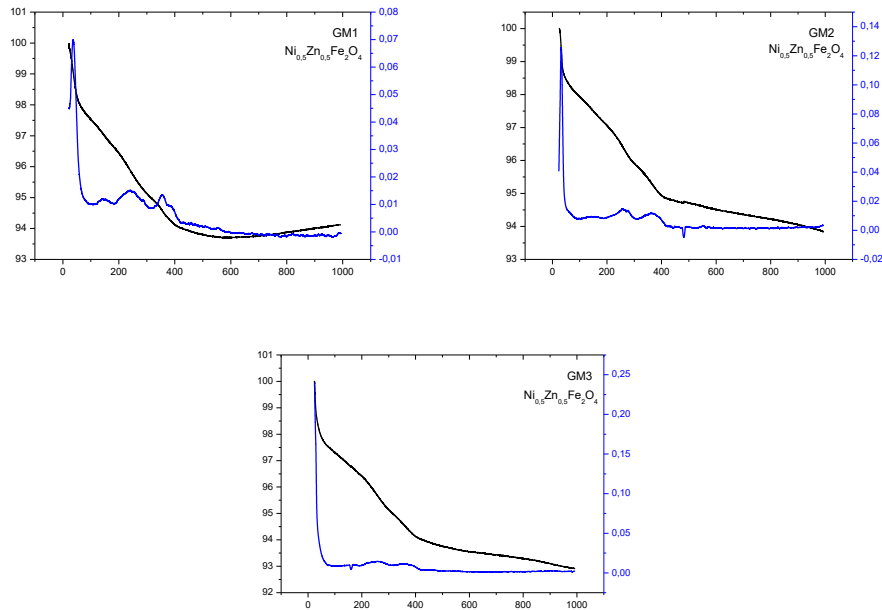


Figura 3 - Curvas sobrepostas de TGA e DTG para as nanoferritas de $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$.

Ao visualizar as curvas relativas à TG e DTG na Figura 3, pode-se observar que as nanoferritas de $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ como sintetizada por reação de combustão apresentou perda de massa total equivalente a uma perda de massa percentual de 6,5% em três etapas de decomposição. A primeira etapa ocorre na faixa de 35°C a 60°C com perda de massa de 2%, a segunda perda de massa ocorre entre 60°C a 400°C com perda de 4%, e a terceira perda de massa ocorreu entre 400°C até 600°C referente a uma perda de massa aproximadamente 0,5%. Na figura a primeira etapa ocorre na faixa de 20°C a 25°C com perda de massa de 1,5%, a segunda perda de massa ocorre entre 60°C a 400°C com perda de 3,5%, e a terceira perda de massa ocorreu entre 400°C até 600°C referente a uma perda de massa aproximadamente 0,50% Na figura 9c a primeira etapa ocorre na faixa de 50°C a 100°C com perda de massa de 2%, a segunda perda de massa ocorre entre 60°C a 400°C com perda de 4%, e a terceira perda de massa ocorreu entre 400°C até 600°C referente a uma perda de massa aproximadamente 0,5%.

Testes catalíticos

A Figura 4 ilustra os testes catalíticos de bancada. Foram executados por meio do processo de esterificação do óleo de soja via rota etílica e metílica

para o nanocatalisador produzido em triplicata (GM1, GM2 e GM3), com a finalidade de avaliação do desempenho catalítico.

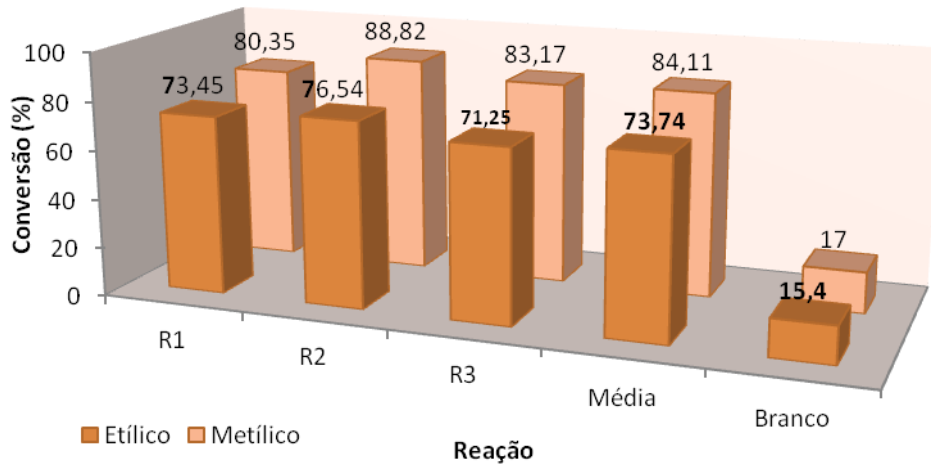


Figura 4 - Reação de esterificação via rota metílica e etílica e testes em branco.

Os testes catalíticos de bancada foram executados por meio do processo de esterificação do óleo de soja via rota etílica e rota metílica em triplicata. As quais resultaram em etílica R1 = 73,45%, etílica R2 = 76,54%, etílica R3 = 71,25% e metílica R1 = 80,35%, metílica R2 = 88,82%, metílica R3 = 83,17%, com isso foram feitas as médias de cada rota para as amostra de Ni-Zn, com a finalidade de avaliar o seu desempenho catalítico. O mesmo procedimento foi utilizado para os testes em branco.

De acordo com a Figura 4, pode-se observar que o teste em branco, sem a presença de nanocatalisador, apresentou um teor de conversão em torno de 15,4 % de ésteres na rota etílica e conversão de 17,0 % na rota metílica, o que está relacionado a reação do ácido carboxílico (contendo ácido oleico) com o álcool etílico e metílico durante a reação de esterificação, que mesmo sem a presença de um catalisador acarretou na conversão do ácido oleico em éster etílico e metílico.

As amostras de Ni-Zn mostraram um desempenho bastante favorável, atingindo percentuais nas conversões de ésteres de 84,1 % na rota metílica e 73,7% via rota etílica. Podendo afirmar que, a realização das reações nas condições estabelecidas, as ferritas de Ni-Zn tem expressivo potencial para

obtenção de um biodiesel com o teor de éster dentro dos padrões estabelecidos.

CONCLUSÕES

A síntese por reação de combustão foi eficiente na produção de nanocatalisadores de Ni-Zn em grande escala de produção, com excelente reprodutibilidade.

O nanocatalisador $Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$ com estrutura tipo espinélio mostrou ser ativo e promissor para as reações de esterificação do óleo de soja para obtenção do biodiesel. O que ressalta a grande viabilidade de se produzir nanocatalisadores por reação de combustão em grande escala para uso industrial.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem o apoio financeiro da CAPES (Processo No: 23038.007104/2011-84; AUX PE – PNPD – 2490/2011), CNPQ (Processo: 402029/2013-5 e Processo: 404395/2013-9).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) BASHIRI, H.; POURBEIRAM, N. Biodiesel production through transesterification of soybean oil: A kinetic Monte Carlo study. *Journal of Molecular Liquids. Int.*, v. 223, p. 10-15, 2016.
- (2) VERMA, P.; SHARMA, M. P.; DWIVEDI, G. Impact of alcohol on biodiesel production and properties. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 56, p. 319-333, 2016.
- (3) VEIGA, P. M.; VELOSO, C. O.; HENRIQUES, C. A. Synthesis of Zn,La-catalysts for biodiesel production from edible and acid soybean oil. *Renewable Energy. Int.*, v. 99, p. 543-552, 2016.
- (4) COSTA, A. C. F. M.; KIMINAMI, R. H. G. A. **Dispositivo para produção de nanomateriais cerâmicos em larga escala por reação de combustão e processo contínuo de produção dos nanomateriais.** Brasil. Depósito de Patente. Depositada em 25/01/2012. *Revista de Propriedade Industrial – RPI*, BR 10 2012 002181-3, 2012.

- (5) LIU, Y.; ZHANG, P.; FAN, M.; JIANG, P. Biodiesel production from soybean oil catalyzed by magnetic nanoparticle $MgFe_2O_4CaO$. *Fuel. Int.*, v. 164, p. 314-321, 2016.
- (6) Dantas, J. Avaliação do desempenho e reuso do catalisador nanomagnético $Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$ na produção de biodiesel. Tese de Doutorado em Ciências e Engenharia de Materiais, UFCG, p. 62, 2015.
- (7) SEKAR, M. M. a; HALLIYAL, A. Low-temperature synthesis, characterization, and properties of lead-based ferroelectric niobates. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 88, p. 380–388, 1998.

**COMBUSTION BY SYNTHESIS IN PILOT SCALE OF NANOCATALYST
 $Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$ AND THE PERFORMANCE IN METHYL AND ETHYL
ESTERIFICATION TO OBTAINING BIODIESEL**

ABSTRACT

To produce biodiesel from the use of catalysts is necessary because help in getting better reaction yields and currently magnetic materials has gained prominence for this application. This study aimed to prepare the nanocatalyst $Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$ in laboratory scale, to evaluate their performance in methyl AND ethyl esterification using acidified soybean oil as raw material. The samples were synthesized by reaction in a combustion reactor with a production capacity of 200g / batch and characterized by XRD, TG and EDX. The catalytic tests took place at a temperature of 180 ° C / 1h, molar ratio 1:12, 2% nanocatalyst and analyzed by gas chromatography. Samples showed the major phase of the inverse spinel with an average crystallite size of 20.25 nm and traces of segregated phases of Fe_2O_3 and ZnO . The values of the detected oxides were 68.01% for Fe_2O_3 , 16.57% for NiO and 15.28% for ZnO , values that are close to the calculated theoretical. The sample showed total mass loss equal to 6.5%, demonstrating its excellent thermal stability. The biodiesel conversion results were 84.11 and 73.74% for methyl ethyl route, respectively. Therefore, the synthesized material has catalytic potential in the tested reaction and could be a promising material for both assessed routes.

Key-words: biodiesel , nanocatalysts , magnetic materials , esterification.