

PRODUÇÃO DE BIODIESEL POR ESTERIFICAÇÃO METÍLICA UTILIZANDO O FERROESPINÉLIO $Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$ COMO CATALISADOR E ÓLEO DE FRITURA COMO MATÉRIA PRIMA

E. V. Vasconcelos¹, J. Dantas², K. B. O. Pereira², A. B. Barros², T.F.B. Moura², A. C. F. M Costa²,

¹Unidade Acadêmica de Engenharia de Petróleo (UFCG);

²Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais (UFCG);

Rua Wilson Gonçalves de Oliveira, 473 – CEP 58411-116 –Campina Grande, PB.

erikvilar12@gmail.com

RESUMO

A utilização de catalisadores magnéticos para produção de biodiesel vem ganhando destaque devido a possibilidade de recuperação e seu reuso, assim como, o reaproveitamento de materiais que seriam descartados no meio ambiente. Deste modo, propomos avaliar a eficiência do catalisador $Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$ na esterificação metílica do óleo de fritura para produção de biodiesel. O catalisador foi produzido por reação de combustão usando recipientes com diferente capacidade de produção e caracterizados por difração de raios X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectrometria de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR). Os testes catalíticos foram realizados em um reator de aço inox a 180°C/1h, 2% de catalisador, razão óleo/álcool 1:12. Verificou-se a obtenção do catalisador com formação da fase majoritária do espinélio inverso e traços de fases segregadas, com tamanho de cristalito médio de 42,13, 32,07 e 36,93 nm. Todos os catalisadores apresentaram resultados satisfatórios com conversões de 74%, 77% e 71%.

Palavras-chave: biodiesel, esterificação, óleo de fritura.

INTRODUÇÃO

A maior parte de toda energia consumida no mundo provém de petróleo, carvão e gás natural. Essas fontes, porém, são limitadas e com perspectiva de esgotamento no futuro, o que torna a busca por fontes alternativas de energia um assunto de suma importância. O biodiesel, é uma dessas fontes renováveis de energia, no qual pode ser produzido basicamente através de uma mistura de uma matéria prima, que pode ser um óleo ou gordura, mais álcool etílico ou metílico, podendo ou não ter a presença de um catalisador que vai acelerar a reação química.

Todos os óleos vegetais, enquadrados na categoria de óleos fixos ou triglicerídeos, podem ser transformados em biodiesel. Os óleos e gorduras de animais possuem estruturas químicas semelhantes as dos óleos vegetais, sendo moléculas triglicerídeas de ácidos graxos, onde as diferenças estão nos tipos e distribuições dos ácidos graxos combinados com o glicerol, podendo ser assim utilizadas também para produção de biodiesel ⁽¹⁾.

Um problema relacionado a produção de biodiesel em escala industrial é o seu alto custo, devido ao alto custo da matéria prima utilizada, que atualmente é cerca de 90% produzido a partir o óleo de soja.

Uma alternativa para solucionar o problema de custos na produção do biodiesel é o óleo de fritura, que possuem propriedades físico-químicas, semelhantes ou melhores que as do diesel. Além de reduzir impactos ambientais relacionados com o seu indevido despejo no meio ambiente. Além disso, utilizando esse óleo para a produção de biodiesel reduz a dependência de óleos comestíveis e uso imprudente de terras férteis para o cultivo para a produção de biocombustíveis.

Outro problema existente com a produção atual de biodiesel é a difícil remoção do catalisador, já que neste caso, trata-se de um processo homogêneo. Neste sentido, os catalisadores magnéticos aparecem como opções bastante promissoras para solucionar esses problemas, já que eles podem ser facilmente removidos como por exemplo, a aplicação de um campo magnético.

As ferritas são definidas como a classe mais abundante das cerâmicas magnéticas, caracterizadas por serem óxidos, contendo Fe_2O_3 como principal componente, com fórmula geral $\text{M}^{2+}[\text{Fe}_2^{3+}]\text{O}_4$ exibindo também magnetização espontânea na ausência de campo magnético aplicado.⁽²⁾ Devido a boa estabilidade química, área superficial elevada e síntese de fácil procedimento, esses óxidos magnéticos vem sendo utilizadas recentemente como catalisadores heterogêneos para catalisar as reações de produção do biodiesel.

Vários autores já estudaram a aplicação de ferritas na produção de biodiesel, entre eles, podemos citar o estudo onde nanoferritas de $\text{Cu}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ e $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ foram sintetizadas por reação de combustão, com a finalidade de avaliar o desempenho como catalisador na reação de esterificação metílica com óleo de soja.⁽³⁾ Assim como, quando ferrospinelios tipo MFe_2O_4 , foram analisados de acordo com seu desempenho, onde M representa metais bivalentes (Cu, Co, Mn, Ni e Fe), em reação de esterificação metílica de óleo de soja⁽⁴⁾.

Deste modo, propomos avaliar a eficiência do catalisador $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ na esterificação metílica do óleo de fritura para produção de biodiesel.

MATERIAIS E MÉTODOS

Para este trabalho foram utilizados os seguintes materiais:

- Catalisador - ferrita do tipo $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$; produzido no LabsMaC.
- Óleo de fritura residual da pastelaria “Pastel da Liberdade” Situada em campina Grande;
- Álcool etílico e metílico (PA 99,5% e 99,8%);

O catalisador utilizado foi caracterizado por difração de raios X (DRX), utilizando um difratômetro de raios X SHIMADZU (modelo XRD 6000, radiação Cu K). Por microscopia eletrônica de varredura (MEV), através de um equipamento marca Shimadzu, modelo SuperScan SS500, do LCM (Laboratório de Caracterização de Materiais) da UAEMA/UFCG, e por espectrometria de Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), usando um espectrômetro modelo 400 FT-IR/FT-NIR da marca Perkin Elmer, entre

4000 e 650 cm^{-1} , com resolução de 4cm^{-1} e 20 varreduras do Laboratório de Certificação de Biomateriais (CTERBIO) da UAEMa/UFCG e no IQB/UFAL.

Para a síntese, foram utilizados reagentes de elevada pureza (nitratos) e como combustível a ureia. A composição inicial da solução foi baseada na valência total dos reagentes oxidantes e redutores utilizando conceitos da química dos propelentes e explosivos⁵, de forma que foi estabelecida a estequiometria da fase de interesse. A mistura redox de nitratos metálicos e combustíveis foi submetida ao aquecimento direto em uma resistência espiral acoplada em uma base cerâmica como suporte. Os catalisadores foram sintetizados por reação de combustão usando um recipiente de aço inox com capacidade de produção em bateladas de 10 g, 30g e 200g/bateladas. A mistura redox de nitratos metálicos e o combustível foram aquecidos diretamente no reator até atingir a combustão. Após a obtenção das amostras, o produto da reação, foram desaglomerados em peneira malha 325, e encaminhados a caracterização. Foram realizadas para PM foram feitas 25 reações, dando um total de 500g; para MM foram realizadas 7 reações, dando um total de 500g; e para GM foram realizadas 7 reações, dando um total de 1Kg de produto. As 25 reações de PM foram misturadas e caracterizadas em triplicata (PM1, PM2, PM3) e o mesmo foi feito com MM (MM1, MM2, MM3). Com GM foram caracterizadas as reações separadas, em seguida, foi realizada a mistura de todo o produto obtido e separada em triplicata (GM1, GM2, GM3)) também para caracterização.

Depois de caracterizados estruturalmente, quimicamente e morfologicamente, foram testados cataliticamente.

Testes Catalíticos

Antes de todo o processo constatou-se a necessidade de um pré-tratamento da matéria prima. O óleo foi filtrado com fibra de algodão para retirar as impurezas e partículas solidas presentes no mesmo.

Os testes catalíticos foram conduzidos em reator de aço inox pressurizado e com agitação (Figura 2), em condições próximas das utilizadas em processos industriais.

Foram usadas as seguintes condições reacionais para síntese do biodiesel: velocidade de agitação de 1000 RPM, temperatura de 180°C, 2% de catalisador, relação óleo/álcool 1:12 e tempo de reação de 1 hora. Para o aquecimento do reator foi utilizado uma manta (IKA C-MAC HS7).



Figura 2: Fotografia do reator utilizado. (Dantas,2012)

Caracterização do biodiesel

O produto resultante da reação de esterificação foi analisado quanto ao percentual de conversão em éster metílico e etílico, e também quanto a triacilglicerídeo. O produto reacional da esterificação metílica foi analisado conforme metodologia descrita⁽⁶⁾ Estas análises foram conduzidas em cromatógrafo a gás Varian 450c com detector de ionização de chamas, coluna capilar de fase estacionária Varian Ultimetal “Select Biodiesel Glycerides + RG” (15m x 0,32mm x 0,45µm).

O preparo das amostras consistirá na diluição de 50mg destas em 5mL de n-hexano padrão UV/HPLC (Vetec P.A./A.C.S.) e posterior injeção de 1µL da solução no equipamento. O padrão utilizado será o padrão interno fornecido pela Varian Inc.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Figura 3, estão apresentados os resultados da difração de raios X do catalisador PM, MM e GM.

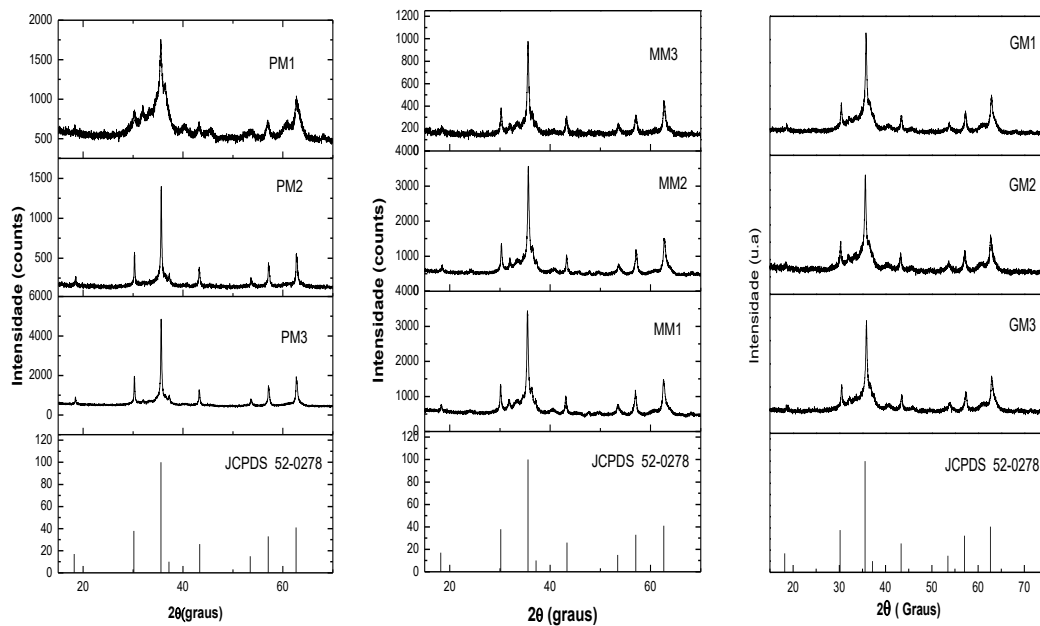


Figura 3: Resultados da difração de raios X para a ferrita produzida pelo PM, MM e GM.

Nos difratogramas de raios X da Figura 3 podemos observar os resultados em triplicatas das misturas das reações de combustão realizadas no PM, MM e GM. As curvas de difração de raios X exibiram a presença dos picos principais característicos da estrutura do espinélio inverso, evidenciada pelo aparecimento do pico principal $2\theta = 35,5^\circ$, conforme ficha cristalográfica JCPDF 52-0278.

Os picos das misturas apresentaram elevada intensidade e uma elevada largura basal de todas as reflexões observadas, indicando que as amostras também são cristalinas.

Na Tabela 1 podemos observar a cristalinidade em porcentagem das amostras, bem como o tamanho do cristalito. Ambos em triplicata e com desvio padrão. A cristalinidade, onde nos observamos que além da fase esperada formada, obtivemos um material cristalino. Com o tamanho do cristalito observamos estar trabalhando com um material na escala nano, onde esse material com essas características foi aplicado com sucesso como catalisador para biodiesel.

Tabela 1– Cristalinidade e tamanho de cristalito, para família de planos {311}, calculada a partir dos difratogramas de raios X.

NPM's	Cristalinidade (%)	Tamanho de Cristalito (nm)
PM	63,40±1,04	42,13±0,4509
MM	67,27±1,60	32,07±0,6351
GM	56,80±1,66	36,93±1,3576

A Figura 4 (a, b e c) ilustra os espectros vibracionais na região do infravermelho, na faixa de 900-200 cm^{-1} , para os catalisadores de $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$, PM, MM e GM, obtidos por reação de combustão. Foi observada para todos os catalisadores, a presença de bandas abaixo de 1000 cm^{-1} , que por sua vez são características das ferritas com estrutura cristalina do tipo espinélio.

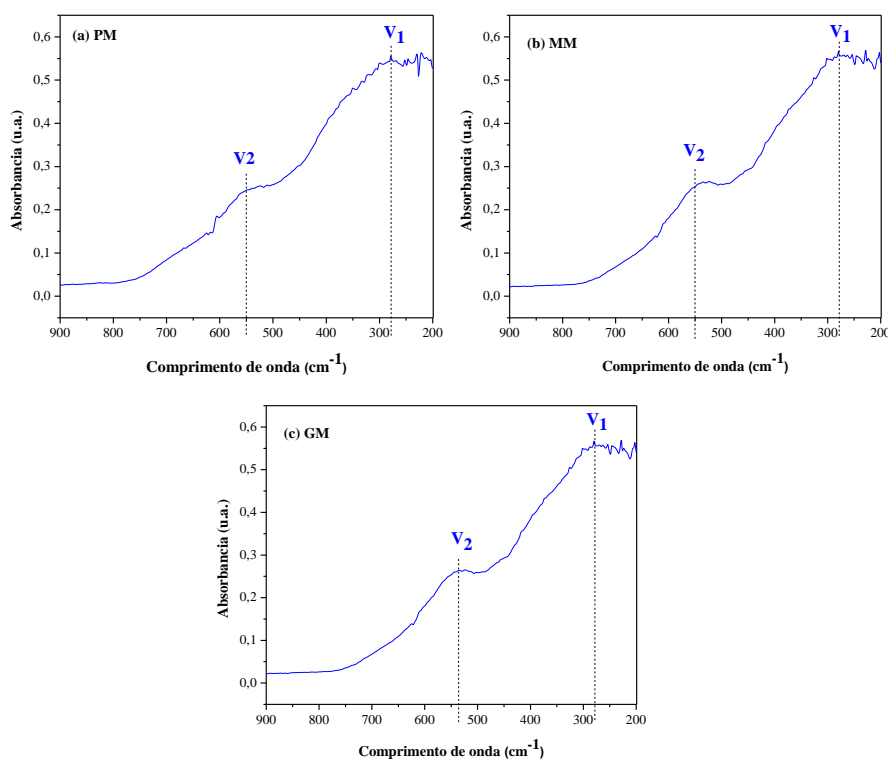


Figura 4: Espectro na região do infravermelho para os catalisadores de $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$: (a) PM, (b) MM e (c) GM.

Nos espectros de infravermelho para cada catalisador, observou-se a presença de duas bandas de absorção numa frequência de 200-750 cm^{-1} , as quais são características do espinélio AB_2O_4 . Tais bandas são caracterizadas

por vibrações dos íons bivalentes e trivalentes na rede do cristal. A banda de absorção ν_2 , localizada na faixa de aproximadamente 550 cm^{-1} é atribuída às vibrações dos sítios tetraédricos e a banda ν_1 , localizada na faixa de aproximadamente 300 cm^{-1} corresponde às vibrações dos sítios octaédricos.

Banda ν_1 como sendo vibrações intrínsecas dos sítios tetraédricos e a banda ν_2 a vibrações dos sítios octaédricos Estes resultados estão em concordância com a literatura, que reportam estas bandas como sendo atribuídas as vibrações na posição tetraédrica e octaédricas da estrutura do espinélio inverso.⁽⁷⁾

Nas Figuras 5, 6 e 7 encontram-se ilustradas as morfologias dos catalisadores PM, MM e GM. De maneira geral, em 5(a), 6(a) e 7(a) verificou-se a formação de aglomerados não densos na forma de blocos irregulares, de aspecto frágil, e com presença de poros, os quais são provenientes dos gases de combustão expelidos durante a síntese. A característica da porosidade presente, pode ser atribuída ao comportamento do combustível na reação, uma vez que a natureza da aglomeração é regida por entalpia e pela temperatura da chama gerada durante a combustão, que por sua vez é dependente da natureza do combustível e da relação agente oxidante/agente redutor.

Mediante as Figuras 5(b), 6(b) e 7(b), verificou-se que estes aglomerados são formados por partículas pequenas ligadas por forças fracas (ou seja, as partículas estão apenas em contato umas com as outras, sem observar pré-sinterização), sendo, portanto, facilmente desaglomerados. Experimentalmente, durante o processo de peneiramento, foram verificados aglomerados friáveis, ou seja, a desaglomeração dos materiais foi de fácil procedimento.

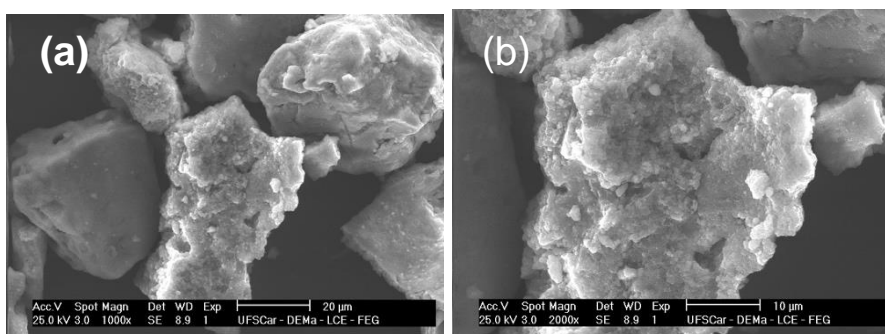


Figura 5: Morfologias obtidas por MEV para o catalisador PM: (a) $20\text{ }\mu\text{m}$ aumento de 500x e (b) $10\text{ }\mu\text{m}$, aumento de 2000x.

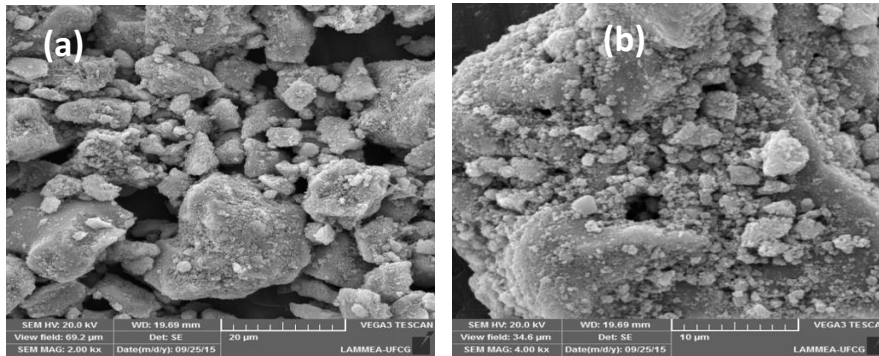


Figura 6: Morfologias obtidas por MEV para o catalisador MM: (a) 20 µm e (b) 10 µm.

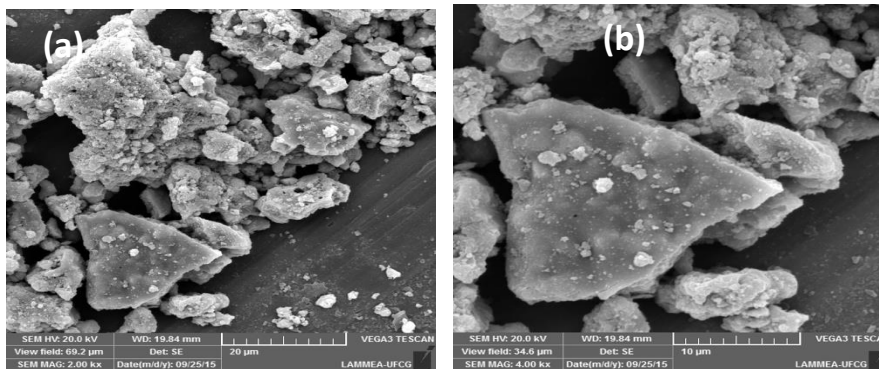


Figura 7: Morfologias obtidas por MEV para o catalisador GM: (a) 20 µm, e (b) 10 µm.

Para uma melhor análise visual, a figura 9 demonstra um comparativo entre as conversões médias das três rotas utilizadas. Foram realizadas 9 reações catalíticas utilizando os catalisadores PM, MM e GM, ambas em triplicata.

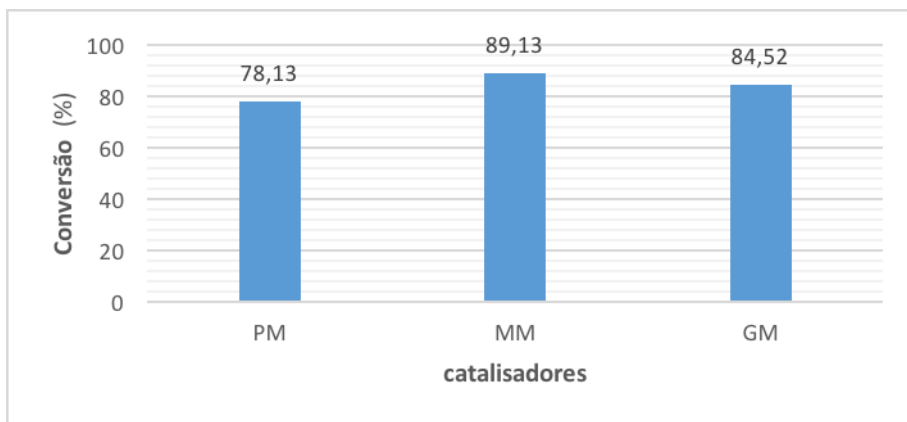


Figura 9: Media das Conversões catalíticas utilizando os 3 catalisadores em triplicada.

Analisando a Figura 9, observamos que, conforme esperado, todos os catalisadores testados foram cataliticamente ativos nas reações de esterificação para produção de biodiesel, onde observamos que, embora o catalisador MM tenha apresentado um resultado superior que os catalisadores PM e GM para as três rotas testadas, não existem variações muito significativas nas médias das conversões. Resultados maiores que 90% de conversão em biodiesel foram observados quando utilizou-se uma ferrita manganês do tipo $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-MnO-SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ utilizando óleo de fritura residual como matéria prima⁽⁸⁾.

CONCLUSÃO

A síntese por reação de combustão foi eficiente na produção de catalisadores de $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ em pequena e grande escala de produção, com excelente reprodutibilidade.

As mudanças observadas na estrutura e na morfologia não contribuíram, neste caso, para alterações significativas nas conversões catalíticas, visto que todos os catalisadores foram potencialmente ativos.

Os catalisadores magnéticos de $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ com estrutura tipo espinélio, são materiais ativos e promissores para as reações de esterificação do óleo de fritura para obtenção de biodiesel, independentemente da quantidade de material produzido na síntese, o que ressalta a grande viabilidade de se produzir catalisadores 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

1. PARENTE, E. J. S. **Biodiesel: uma aventura tecnológica num país engraçado**. Fortaleza: Tecbio, Fortaleza – CE, p. 29, 2003.
2. NOHARA, E. L. **Materiais absorvedores de radiação eletromagnética (8-12 GHz) obtidos pela combinação de compósitos avançados dielétricos e revestimentos magnéticos**. Tese (Doutorado em Ciência) – Curso Engenharia Aeronáutica e Mecânica, área Física e Química dos Materiais Aeroespaciais – Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos, 2003.
3. DANTAS, J.; SILVA, A. S.; SANTOS, P. T. a.; SANTOS, J. R. D.; BARBOSA, D. C.; MENEGHETTI, S. M. P.; DE MELO COSTA, A. C. F. **Evaluation of catalyst $Ni_{0.4}Cu_{0.1}Zn_{0.5}Fe_2O_4$ on methyl esterification of free fatty acid present in cottonseed oil**. Materials Science Forum, v. 727-728, p. 1302–1307, 2012. Disponível em: <<http://www.scientific.net/MSF.727-728.1302>>.
4. PEREIRA, K. R. O.; COSTA, A. C. F. de M.; DANTAS, J. **Síntese de catalisador $Ni_{1-x}Cu_xZn_{0,5}Fe_2O_4$ e seu desempenho na transesterificação e esterificação do óleo de soja**. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de Campina Grande, 2015.
5. JAIN, S. R.; ADIGA, K. C.; PAI VERNEKER, V., A. **New approach to thermochemical calculations of condensed fuel – oxidier mixture**. Combustion and Flame, v. 40, p 71- 79, 1981.
6. MARCHETTI, J. M.; ERRAZU, A. F. **Technoeconomic study of supercritical biodiesel production plant**. Energy Conversion and Management, v. 49, p. 2160–2164, 2008.
7. SRIVASTAVA, M.; OJHA, A. K.; CHAUBEY, S.; SHARMA, P. K.; PANDEY, A. C. **Structural study of glasses in the binary system $NaPO_3$ – MoO_3 by X-ray absorption spectroscopy at the MoK and L3 edges**. Materials Chemistry and Physics, v. 120, p. 493, 2010.
8. FATAH H. ALHASSAN; UMER RASHID, Y.H.; TAUFIQ-YAP. **Synthesis of Waste Cooking Oil Based Biodiesel via Ferric-Manganese Promoted Molybdenum Oxide / Zirconia Nanoparticle Solid acid Catalyst: Influence of Ferric and Manganese Dopants**. Journal of óleo Science, vol 64, p. 405-514, 2015.

BIODIESEL PRODUCTION IN METHYL ESTERIFICATION IN THE FRYING OIL USING CATALYST $Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$ TO PRODUCE BIODIESEL

The use of magnetic catalysts for biodiesel production has gaining prominence because of possibility about its recovery and its reuse, as well as, the reuse of materials that would be discarded in the environment. Thus, we propose to evaluate the efficiency of the catalyst $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ in methyl esterification in the frying oil to produce biodiesel. The catalyst was produced by combustion reaction using containers with different production capacity and characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and infrared spectrometry with Fourier transform (FTIR). The catalytic tests were conducted in a stainless steel reactor at $180^\circ\text{C}/1\text{h}$, 2% of catalyst, oil/ethanol ratio of 1:12. Regardless of the container production capacity it was verified the catalyst obtaining with the major phase formation of the inverse spinel and traces of segregated phases with an average crystallite size of 42.13, 32.07 and 36.93 nm. All catalysts showed satisfactory results with conversions of 74%, 77% and 71%.

Key-words: biodiesel, esterification, frying oil.