

DESEMPENHO DE CATALISADOR MAGNÉTICO EM ESTERIFICAÇÃO METÍLICA DO ÓLEO DE SOJA

N. O. Araújo¹; K. R. de O. Pereira¹; A. B. de S. Barros¹; T. F. B. de Moura¹; E. Vilar¹;
J. Dantas¹; A. C. F. de M. Costa¹

¹ Universidade Federal de Campina Grande, Laboratório de Síntese de Materiais
Cerâmicos
Av. Aprígio Veloso, 882, Bodocongó, CEP 58429-900
kleberstonric@gmail.com

RESUMO

As crescentes preocupações com o meio ambiente têm incentivado a busca por novos combustíveis, dentre eles o biodiesel, obtido a partir de fontes lipídicas que reagem com álcool e catalisador. Esta pesquisa objetivou sintetizar catalisador do tipo (Ni-Zn)Fe₂O₄ e avaliá-lo na esterificação do óleo de soja. O catalisador foi sintetizado via reação de combustão e caracterizado por DRX, FTIR e BET. A esterificação foi realizada em reator de alta pressão a 140°C por 1 hora, com razão molar óleo:álcool de 1:15 com 1 e 3% de catalisador. A partir da DRX observou-se a formação da fase espinélio invertido. FTIR revelou a presença das bandas vibracionais 586, 1381, 1628, 2352, 2922, 3147 e 3457cm⁻¹ e área superficial de 48m²g⁻¹, diâmetro de poro de 10nm e isoterma do tipo IV, sugerindo material com característica mesoporosa. Os resultados indicam conversão em biodiesel de 31,9% e 27,3% quando se utilizou 1% e 3% de catalisador, respectivamente.

Palavras-chave: Catálise, biodiesel, reação.

INTRODUÇÃO

Atualmente, combustíveis alternativos recebem mais atenção do que os combustíveis de petróleo. Entre os combustíveis renováveis, o biodiesel pode ser utilizado em motor diesel já existente, sem a necessidade de modificações no mesmo. O biodiesel é produzido a partir de matéria-prima renovável, é relativamente seguro e fácil de manusear, é ambientalmente correto em relação aos combustíveis diesel convencionais por conta de seu impacto ambiental reduzido (YAAKOB et al., 2014; PULLEN e SAEED, 2012).

A utilização de biodiesel como combustível para motores de ignição por compressão tem apresentado potencial promissor no mundo inteiro. Em primeiro lugar, por ser menos agressivo ao meio ambiente, reduzindo qualitativa e quantitativamente os níveis de poluição ambiental. E em segundo lugar, como fonte

estratégica de energia renovável em substituição ao óleo diesel, reduzindo também a dependência brasileira de importação deste combustível.

Várias alternativas têm sido consideradas para melhorar o uso dos óleos vegetais em motores do ciclo diesel. Dentre elas alguns procedimentos reacionais são utilizados na obtenção de biodiesel, como transesterificação, esterificação, craqueamento, hidroesterificação e esterificação seguida de transesterificação (KHAN, 2002; SUAREZ et al., 2009).

A obtenção do biodiesel, seja pela reação de transesterificação ou esterificação, é o processo mais usado e se dá pela inserção de três componentes, a saber: álcool (metanol e/ou etanol), óleo vegetal ou gordura animal e catalisador.

A catálise heterogênea possibilita o uso de álcoois de elevado peso molecular e em alguns casos, conseguem alcançar altos valores de conversão em sistemas, nos quais catalisadores homogêneos são inativos (SUAREZ et al., 2007). Também, os catalisadores podem ser reutilizados e conseqüentemente não ser descartado para o meio ambiente. Daí o interesse em substituir os catalisadores homogêneos pelos catalisadores heterogêneos, devido os procedimentos operacionais mais fáceis e a redução significativa da poluição ambiental (SCHUCHARDT, 2006).

Tal substituição vem se destacando mediante a utilização de materiais magnéticos nanoestruturados, que vem sendo apontado como um novo ramo de utilização nos materiais já existentes, bem como na descoberta de novos materiais. Em especial, a utilização de nanopartículas magnéticas em catálise heterogênea abre um leque de oportunidades científico-econômicas em função de alguns problemas em aberto, que cercam tal aplicação, como por exemplo, a determinação de métodos mais eficazes e baratos para sua obtenção em larga escala, bem como dos possíveis ganhos de escala almejados em novos processos industriais que empreguem estes catalisadores (BRESSIANE et al., 2009).

De acordo com o exposto, este trabalho tem como objetivo utilizar nanopartícula magnética de composição $(\text{Ni-Zn})\text{Fe}_2\text{O}_4$ como catalisador para obtenção de biodiesel.

METODOLOGIA

Os reagentes utilizados na síntese por combustão da nanopartícula magnética e obtenção do biodiesel foram:

- Nitrato de ferro nonohidratado - $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 99%;
- Nitrato de zinco hexahidratado- $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 99%;
- Nitrato de níquel hexahidratado - $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 98%;
- Ureia (combustível).
- Metanol comercial com 98% PA;
- Ácido oleico;
- Óleo de soja comercial.

Inicialmente, a composição inicial da solução foi calculada baseada na valência total dos reagentes oxidantes e redutores, baseado na teoria dos propelentes e explosivos conforme descrito por Jain et al. (1981), a reação de combustão ocorre mediante interação da solução dos reagentes oxidantes (fonte dos cátions metálicos) e de reagentes redutores (combustível), de modo a favorecer uma relação estequiométrica oxidante / combustível (Φ_e) igual a um ($\Phi_e = 1$).

A mistura dos reagentes metálicos e o combustível foi realizada diretamente em recipiente de aço inox desenvolvido para síntese de combustão (COSTA e KIMINAMI, 2012). O recipiente foi submetido ao aquecimento em placa com resistência até atingir a autoignição (combustão).

A amostra sintetizada, obtida sob a forma de flocos porosos, foi peneirada em peneira malha 325mesh (abertura 45 mm) e caracterizada por: difração de raios X, espectroscopia na região do infravermelho e análise textural.

As reações de esterificação foram realizadas em reator de aço inox, sob agitação magnética constante e aquecimento, misturando-se o álcool metílico ao óleo de soja, na presença da nanopartícula sintetizada. As condições reacionais foram: temperatura de 140 °C, razão molar óleo:álcool de 1:12, com 1 e 3 % de catalisador por 1 hora.

O produto resultante da reação de esterificação foi analisado quanto a conversão (C) em éster metílico, por cromatografia a gás usando um cromatógrafo VARIAN 450c com detector de ionização de chama (FID) - (Flame Ionization Detection) em uma coluna capilar curta DB1 da *J&W Scientific*.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Na Figura 1 está apresentada a curva de difração de raios X para a nanopartícula magnética $(\text{Ni-Zn})\text{Fe}_2\text{O}_4$.

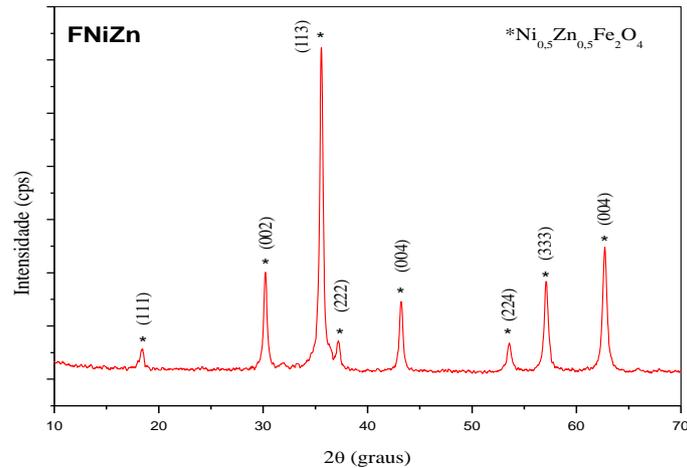


Figura 1 - Curvas de difração de raios-X da nanopartícula magnética (Ni-Zn)Fe₂O₄.

O resultado mostra apenas a formação da fase espinélio invertido. Este resultado está de acordo com o obtido por Lazarevic et al. (2015) e Džunuzović et al. (2015) e confirma que a reação de combustão foi bem-sucedida no sentido de formar um material cristalino.

Na Figura 2 encontram-se apresentados os espectros de FTIR da nanopartícula magnética (Ni-Zn)Fe₂O₄.

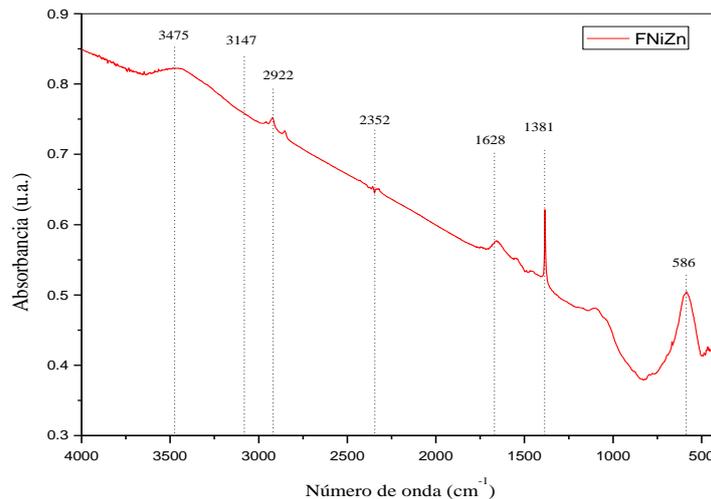


Figura 2 - Espectro de infravermelho da nanopartícula magnética (Ni-Zn)Fe₂O₄.

Com base nestes resultados verificou-se a presença das bandas vibracionais 586, 1381, 1628, 2352, 2922, 3147 e 3475 cm^{-1} para a amostra de nanopartícula magnética.

• A banda 586 cm^{-1} refere-se ao estiramento intrínseco da ligação Fe-O-. Segundo Shirsath et al. (2010), esse valor pode variar conforme às diferentes distâncias da ligação Fe-O- nos sítios tetraédricos e octaédricos. Esta variação pode estar relacionada às condições da reação, tamanho do grão e densidade do material.

- A banda vibracional 1381 cm^{-1} é atribuída à presença do íon NO_3^- ;
- A banda 1628 cm^{-1} refere-se à água adsorvida;
- A banda vibracional a 2352 cm^{-1} se refere à presença do CO_2 atmosférico;
- As bandas 2922 e 3475 cm^{-1} decorrem do resíduo de carbono proveniente do agente complexante (ureia).

Na Figura 3 apresentam-se as isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio da nanopartícula magnética (Ni-Zn) Fe_2O_4 .

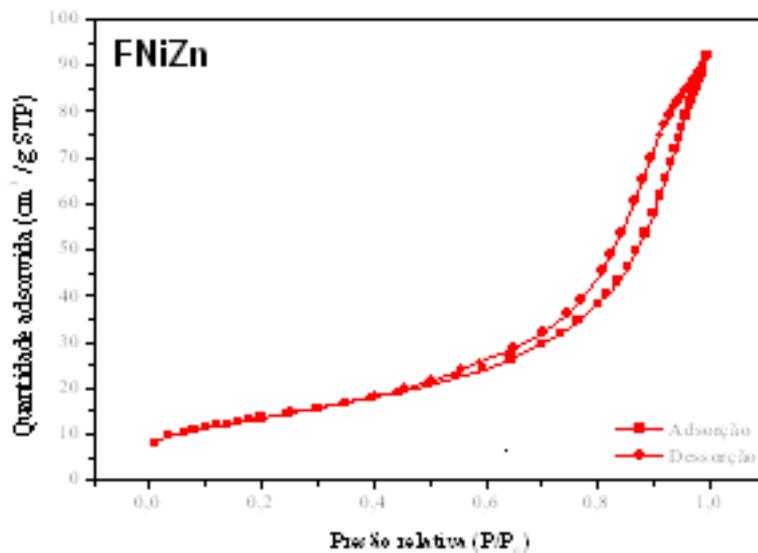


Figura 3 - Isotermas de adsorção e dessorção da nanopartícula magnética (Ni-Zn) Fe_2O_4 .

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. A amostra apresentou histerese do tipo H3, normalmente associada a agregados não rígidos de partículas em forma de placa, originando poros em fenda (FERNANDES, 2005). Observou-se ainda que as isotermas apresentaram inflexão a uma pressão relativa (P/P_0) em aproximadamente 0,2, o que indica a presença de microporos na estrutura morfológica destes materiais.

Os valores de área específica, volume e diâmetro de poros obtidos foram:

- Área superficial específica = $48,886 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$
- Volume de poros = $0,1355 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$
- Diâmetro de poro = 10,985 nm

Na Figura 4 apresentam-se os resultados de conversão obtidos pela nanopartícula magnética $(\text{Ni-Zn})\text{Fe}_2\text{O}_4$.

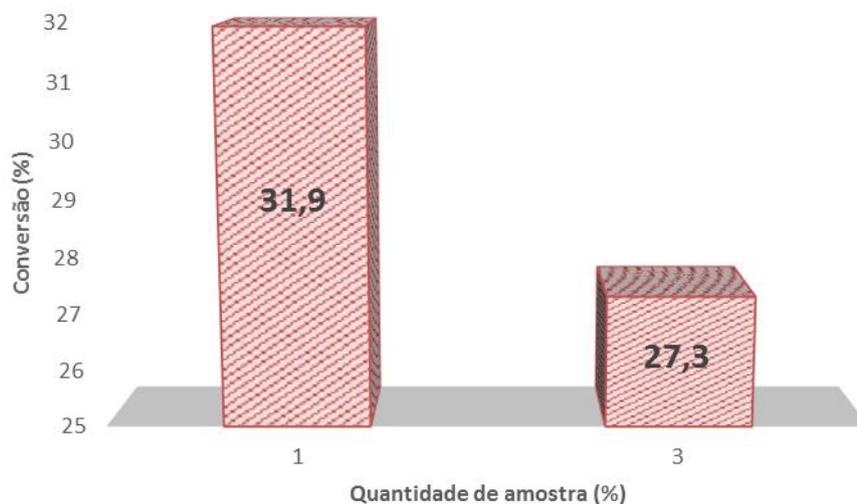


Figura 4 – Resultados de conversão em biodiesel da nanopartícula magnética $(\text{Ni-Zn})\text{Fe}_2\text{O}_4$.

De acordo com os resultados apresentados na Figura 4, referente à aplicação da nanopartículas magnética em reação de esterificação via rota metélica, observa-se que ao se utilizar 1 % de amostra na reação, a eficiência de conversão em biodiesel foi de 31,9 %, enquanto que, ao se utilizar 3 %, esse resultado foi de 27,3 %.

Também é possível salientar que materiais magnéticos para uso como catalisadores tem atraído a atenção pelo fato de serem facilmente separados dos reagentes ao ser aplicado um campo magnético externo, devido a este fato pode-se evitar a perda do catalisador e aumentar a sua taxa de recuperação durante o processo de separação, conforme mencionado por Ying e Chen (2007) e Xie e Ma (2009).

Tem se verificado também que o uso de nanopartículas magnéticas (NPM's) em catálise ainda é restrito, não sendo encontrado facilmente em publicações, pois ainda não são expressivos os estudos das ferritas neste âmbito, e os que são publicados dizem respeito a resultados apenas preliminares das sínteses destes materiais. Além disso, quando se trata da síntese de NPM's para uso em biodiesel, o leque de publicações se restringe mais ainda. Porém, nesta área, o grupo de pesquisas do Laboratório de Síntese de Materiais Cerâmicos (LabSMaC) da Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais (UAEMa) da UFCG, vem fortalecendo seus estudos e avaliando o uso de diferentes composições de ferritas tipo espinélio, nos processos de esterificação e transesterificação via rota metílica e etílica para produção de biodiesel, a partir de oleaginosas como a soja e o algodão (DANTAS, 2012).

CONCLUSÕES

A síntese por reação de combustão foi eficiente na produção de nanopartícula magnética do tipo $(\text{Ni-Zn})\text{Fe}_2\text{O}_4$. Os resultados das caracterizações da amostra estudada revelaram a formação do material com características que a fazem promissora para atividade catalítica em reação de esterificação metílica de óleo de soja para obtenção de biodiesel. É possível observar que a quantidade de catalisador é um fator de suma importância na reação de esterificação metílica, nas condições estudadas, o melhor resultado obtido refere-se ao uso de 1 % de catalisador.

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) e o Programa Institucional de Bolsas de Iniciação Científica – PIBIC/CNPq/UFCG.

REFERÊNCIAS

BRESSIANI, J. C.; FONSECA, F. C.; SERRA, E. T.; FRAJNDLICH, E. U. C. Estudo Prospectivo de Materiais Avançados. Materiais Avançados para Energia no Brasil 2010-2020. Centro de Gestão e Estudos Estratégicos. Brasília – DF, 2009.

COSTA, A. C. F. M. e 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. Depósito de patente. Revista de Propriedade Industrial – RPI, depositada em 25/01/2012, recebendo o nº BR 10 2012 002181-3.

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.

DŽUNUZOVIĆ, A. S., ILIĆ, N. I., VIJATOVIĆ PETROVIĆ, M. M., BOBIĆ, J. D., STOJADINOVIĆ, B., DOHČEVIĆ-MITROVIĆ, Z., STOJANOVIĆ, B. D. Structure and properties of Ni–Zn ferrite obtained by auto-combustion method. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, Nº 374, p.245–251, 2015.

FERNANDES, R. Adsorventes alternativos para remoção de fenol em solução aquosa. Dissertação de Mestrado-Universidade Federal de Santa Catarina, 2005.

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 thermo chemical calculations of condensed fuel – oxide mixture. Combustion and Flame, 40, p. 71-79, 1981.

KHAN, A. K. Research into biodiesel: kinetics catalyst developments. Queensland, Austrália, University of Queensland. Tese de Doutorado em Engenharia Química, p. 120, 2002.

LAZAREVIC, Z. Z., MILUTINOVIC, A. N., JOVALEKIC, C. D., IVANOVSKI, V. N., DANEU, N., MADAREVIC, I., ROMCEVIC, N. Z. Spectroscopy investigation of nanostructured nickel–zinc ferrite obtained by mechanochemical synthesis. *Materials Research Bulletin* N°63, p.239–247, 2015.

PULLEN, J.; SAEED, K. An overview of biodiesel oxidation stability. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 16, p. 5924-5950, 2012.

SCHUCHARDT, U. L. F. Matérias-primas alternativas para a produção de biodiesel por catálise ácida. In: II Simpósio do Agronegócio de Plantas Oleaginosas, 2006.

SHIRSATH, S. E.; TOKSHA, B. G.; KADAM, R. H.; PATANGE, S. M.; MANE, D. R.; JANGAM, G. S.; GHASEMI, A. Doping eFMctof Mn²⁺ on the magnetic behavior in Ni–Zn ferrite nanoparticles prepared by sol–gel auto-combustion. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, v. 71, p. 1669-1675, 2010.

SUAREZ, P. A. Z.; MENEGHETTI, S. M. P.; MENEGHETTI, M. R.; WOLF, C. R. Transformação de triglicerídeos em combustíveis, materiais poliméricos e insumos químicos: Algumas aplicações da catálise na oleoquímica. *Química Nova*. v. 30, n. 3, p. 667-676, 2007.

SUAREZ P. A. Z.; SANTOS A. L. F.; RODRIGUES J. P.; ALVES M. B. Biocombustíveis a partir de óleos e gorduras: desafios tecnológicos para viabilizá-los. *Química Nova*. v. 32, n. 3, 2009.

YAAKOB, Z.; NARAYANAN, B. N.; PADIKKAPARAMBIL, S.; SURYA, U. K.; MOHAMMED, A. P. A review on the oxidation stability of biodiesel. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 35, p. 136-153, 2014.

YING, M.; CHEN, G. Y. Study on the production of biodiesel by magnetic cell biocatalyst based on lipase-producing *Bacillus subtilis*. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, v. 137, p. 793-803, 2007.

XIE, W. L.; MA, N. Immobilized lipase on Fe_3O_4 nanoparticles as biocatalyst for biodiesel production. *Energy & Fuels*, v. 23, p. 1347-1353, 2009.

CATALYST PERFORMANCE IN MAGNETIC ESTERIFICATION METHYL SOY OIL

ABSTRACT

Growing concerns about the environment have encouraged the search for new fuels, including biodiesel, obtained from lipid sources that react with alcohol and catalyst. This aimed of this study to synthesize type catalyst $(\text{Ni-Zn})\text{Fe}_2\text{O}_4$ and evaluate it in soy oil esterification. The catalyst was synthesized by combustion reaction and characterized by XRD, FTIR and BET. The esterification was carried out at high pressure reactor at 140°C for 1 hour with molar ratio of oil:alcohol 1:15 to 1 and 3% catalyst. From the XRD it was observed the formation of inverted spinel phase. FTIR revealed the presence of the vibrational bands 586, 1381, 1628, 2352, 2922, 3147 and 3457cm^{-1} and surface area $48\text{m}^2\text{g}^{-1}$, 10nm pore diameter and type IV isotherm, suggesting mesoporous material characteristic. The results indicate biodiesel conversion of 31.9% and 27.3% when using 1% and 3% catalyst, respectively.

Key-words: catalysis, biodiesel reaction.