

SINTESE DO NANOCATALISADOR MAGNÉTICO PARA OBTENÇÃO DE BIODIESEL USANDO ÓLEO DE FRITURA COMO MATERIA PRIMA

Ana Beatriz de Sousa Barros¹; Thales Filipe Barbosa de Moura¹; Kleberon Ricardo de Oliveira Pereira¹; Ana Cristina Figueiredo de Melo Costa¹

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

² Universidade Federal de Campina Grande, Unidade Acadêmica de Engenharia Mecânica – eirkvilar12@gmail.com

RESUMO

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. É um combustível biodegradável derivado de fontes renováveis como óleos vegetais e gordura animal e gorduras residuais. Para sua produção existem várias técnicas como a reação de esterificação, transesterificação, dentre outros. Deste modo, esse trabalho teve como objetivo sintetizar nanocatalisadores magnéticos dos tipos CoFe_2O_4 e MnFe_2O_4 , e estudar o seu desempenho como catalisador nas reações de transesterificação metálica. As amostras foram sintetizadas por reação de combustão em um reator com capacidade de produção de 10g/batelada e caracterizado por DRX, FTIR e MEV. Os testes catalíticos ocorreram na temperatura de 180°C/1h, razão molar 1:12, com 2% de nanocatalisador. As amostras apresentaram a fase majoritária do espinélio e fases segregadas de Fe_2O_3 . Revelou a presença de agregados na forma de blocos e placas irregulares, também com superfície pré-sinterizada e de baixa porosidade, com partículas fortemente ligadas a superfície dos aglomerados devido a pré-sinterização. Apresentou também uma larga distribuição no tamanho. Os resultados de conversão em biodiesel foram em torno de 75,03% para o nanocatalisador do tipo CoFe_2O_4 e 84,60%, para o nanocatalisador do tipo MnFe_2O_4 , indicando serem ambos um material promissor para a obtenção de biodiesel.

Palavras Chave: Biodiesel, nanocatalisador, transesterificação.

1. INTRODUÇÃO

O biodiesel é um combustível considerado limpo, orgânico e renovável. É assim considerado, por ser produzido através de fontes vegetais, gordura animal ou óleos residuais, misturado com um metanol ou etanol, na presença de um catalisador. Devido ao esgotamento de recursos fósseis e a grande emissão de poluente existente atualmente, o biodiesel tem sido grande alvo de estudos. Por

ser obtidos através de óleo vegetal ou gordura animal, tem despertado grande atenção como sendo uma das melhores fontes de energia para a substituição do diesel de petróleo.

Tendo como vantagem, a queima do biodiesel gera baixos índices de poluição, não contribuindo para o aquecimento global, e ser uma fonte de energia renovável, deixa os países menos dependentes dos produtores e

petróleo e quando produzido em grande escala e com uso de tecnologias, o custo de produção pode ser bem mais baixo quando comparado com os derivados do petróleo.

Atualmente, a reciclagem de um modo geral, vem se mostrando cada vez mais necessária e vantajosa no setor empresarial, quer seja por razões econômicas quer seja pelas ambientais. Hoje, no Brasil, parte do óleo vegetal residual oriundo do consumo humano é destinado a fabricação de sabões (MITTELBAACH, 1988; NETO et. al., 2000) e, em um menor volume, à produção de biodiesel (NETO et al., 2000, FERRARI, OLIVEIRA e SCABIO, 2005). Entretanto, a maior parte deste resíduo é descartado na rede de esgotos, sendo considerado um crime ambiental inadmissível. A pequena solubilidade dos óleos vegetais na água constitui um fator negativo no que se refere à sua degradação em unidades de tratamento de despejos por processos biológicos e, quando presentes em mananciais utilizados para abastecimento público, causam problemas no tratamento da água. A presença deste material, além de acarretar problemas de origem estética, diminui a área de contato entre a superfície da água e o ar atmosférico impedindo a transferência do oxigênio da atmosfera para a água e, os óleos e graxas em seu processo de decomposição, reduzem o oxigênio dissolvido elevando a demanda bioquímica de oxigênio (DBO), causando

alterações no ecossistema aquático (DABDOUB, 2006).

Viu-se a grande necessidade da reciclagem do óleo de fritura usado a partir de estudos que mostram que, infelizmente, somente 1% do óleo de cozinha usado em todo o mundo seja reciclado. Um litro de óleo doméstico que vai pelo ralo pode entupir os canos da casa e ainda danificar muito o ecossistema, contaminando de uma só vez um milhão de litros de água, quantidade consumida por um ser humano em 14 anos de uso (DABDOUB, 2006).

A obtenção do biodiesel por reação de transesterificação 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 ou óleo residual e catalisador. Sendo assim, o biodiesel é considerado um combustível biodegradável formado por ésteres de ácidos graxos de cadeia longa (ésteres alquílicos). A molécula de óleo vegetal é formada por três moléculas de ácidos graxos ligadas a uma molécula de glicerina, o que faz dele um triglicerídeo, dessa forma o triglicerídeo correspondente reage com um álcool na presença de um catalisador, classificando assim a transesterificação como um procedimento relativamente simples (PARENTE, 2003; GERIS et al., 2007).

A transesterificação nada mais é do que a separação da glicerina do óleo vegetal. Cerca

de 20% de uma molécula de óleo vegetal é formada por glicerina. A glicerina torna o óleo mais denso e viscoso, então durante o processo de transesterificação, a glicerina é removida do óleo vegetal, deixando o óleo mais fino e reduzindo a viscosidade. Nesse contexto, o biodiesel se define como uma alternativa aos combustíveis derivados do petróleo, podendo ser usado em carros e qualquer outro veículo com motor diesel (KNOTHE G, et al., 2006).

Assim, esse trabalho tem como objetivo produzir dois nanocatalisadores dos tipos CoFe_2O_4 e MnFe_2O_4 por reação de combustão em escala piloto de 10g/bateladas, visando estudar suas características como catalisador para as reações de transesterificação a partir do óleo de fritura usado para obtenção do biodiesel.

2. METODOLOGIA

2.1 Materiais

Para a síntese dos nanocatalisadores magnéticos foram utilizados os reagentes químicos: Ureia - $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ (98 %); Nitrato de ferro nonohidratado - $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (99 %); Nitrato de cobalto II trihidratado- $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (98 %); Nitrato de manganês II tetrahidratado $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (98 %).

2.2 Síntese dos Nanocatalisadores e caracterização

Para a síntese das amostras 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 explosivos (JAIN et al., 1981), 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 10g/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.

Ao longo da reação de combustão a temperatura da reação em função do tempo de síntese ($T \times t$) foi aferida com o auxílio de um pirômetro de infravermelho (Raytek, modelo RAYR3I - 250 a 1700 °C \pm 2°C). O registro dos dados foi realizado com o auxílio de um cabo RS232 acoplado a um microcomputador. Os dados foram registrados cada 5 segundos, e o registro dos dados iniciaram-se após a dissolução total dos reagentes. Este

procedimento foi usado para os dois sistemas. Nesta condição a temperatura da reação não foi medida, devido à placa de Faraday do reator de micro-ondas impedir a passagem do laser do pirômetro. Finalizada a reação, as amostras sintetizadas, obtidas sob a forma, de flocos foram passadas em peneira #325 (45 mm) para posteriormente serem caracterizadas.

A simbologia utilizada para identificar os sistemas de nanopartículas magnéticas sintetizadas foi designada de acordo com o apresentado na Tabela 1.

Tabela 1 – Simbologia adotada para os nanocatalisadores magnéticos sintetizados.

Sistemas	Simbologia
Simples	
CoFe ₂ O ₄	FCo
MnFe ₂ O ₄	FMn

As amostras sintetizadas foram caracterizadas por Difração de Raios-X (DRX), Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).

- *Difração de raios-x – DRX*

A análise de difração de raios-X foi conduzida em um difratômetro de raios-X da Shimadzu modelo XRD-6000 (radiação CuK). Com as curvas de difração de raios-X determinou-se as fases presentes nas amostras, a cristalinidade, os parâmetro de rede e o

tamanho de cristalito (obtido a partir do pico de maior intensidade [311]).

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, com o auxílio do pacote Dxta v 2.6 (Crystallinity) (SHIMADZU, 1995) do programa computacional XRD 6000. O tamanho médio de cristalino foi calculado a partir da linha de alargamento do pico de maior intensidade [311] obtida das curvas de raios-X, por meio da deconvolução da linha de difração secundária do silício policristalino utilizando a equação de Scherrer (1), de acordo com Lin et al. (1999).

$$D = \frac{K\lambda}{(\beta_c - \beta_s) \cos\theta} \quad (1)$$

Em que:

D = tamanho do cristal na solução sólida (nm);

K = equivale 0,89 (para partícula esférica);

β_c e β_s = larguras dos picos a meia altura (em rad) da amostra e do padrão, respectivamente;

λ = comprimento de onda do raio X (1,54 Å) usado pelo equipamento;

θ = ângulo de difração (em graus) do plano cristalino (hkl).

- *Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier – FTIR*

Os espectros de FTIR foram obtidos no Laboratório de Avaliação e Desenvolvimento de Biomateriais da Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Campina Grande (CERTBIO/UAEMa/UFCG). A análise foi realizada em pastilha de brometo de potássio (KBr) como suporte para a amostra 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. As pastilhas foram obtidas mediante diluição das amostras, previamente secas em estufa a 110 °C por 3 horas, em brometo de potássio (KBr) na concentração de 2 % em massa.

- *Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV*

Os aspectos morfológicos das amostras de NPM's sintetizadas foram caracterizados por meio da microscopia eletrônica de varredura (MEV). A análise foi conduzida em um microscópio eletrônico de varredura (MEV), marca Shimadzu, modelo SuperScan SS500, do Laboratório de Caracterização da UAEMa/ UFCG.

2.3 Tratamento do óleo

Antes de todo o processo, constatou-se a necessidade de um pré-tratamento do óleo. Inicialmente foi feito um estudo sobre como fazer o tratamento do óleo. O óleo de fritura de origem da pastelaria Pastel da Liberdade foi armazenado em um recipiente de plástico de 10L, e ficou guardado em ambiente que não levasse sol, para não alterar as propriedades do mesmo. Pegou-se cerca de 30 mL de óleo e testou-se com fibra de algodão, obtendo resultados e filtração satisfatória, onde visivelmente percebemos que o óleo estava livre de impurezas solidas; também foi utilizado papel filtro onde também foi obtido o que queríamos, não havendo grandes diferenças visivelmente entre ambos os materiais utilizados, optou-se por utilizar papel filtro para remoção de particular solidas.

Sendo assim, foi filtrado em um período aproximadamente de 8 horas 100ml de óleo de fritura e armazenado em um recipiente com capacidade de 100 ml, sendo necessário, em um segundo momento realizar o mesmo procedimento pois tem-se uma demanda maior do que 100mL para utilizar nas reações catalíticas. Na Figura 1(a) está ilustrado o recipiente onde armazenamos o óleo de fritura antes de ser tratado, o processo de filtração utilizando o papel filtro, e o recipiente de 100ml onde armazenamos após o tratamento.

Na Figura 1(b) podemos observar o método de filtração utilizando fibra de algodão.



Figura 1: (a) Recipientes de armazenamento e método de filtração utilizando papel filtro. (b) Filtração do óleo de fritura utilizando fibra de algodão.

2.5 Testes catalíticos e caracterização do biodiesel

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

Depois que os catalisadores foram caracterizados, foram testados realizando os testes catalíticos. 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: Reator utilizado nos testes catalíticos.

O produto resultante da reação de transesterificação foi analisado quanto ao percentual de conversão em éster metílico e etílico, e também quanto a triacilglicerídeo. O produto reacional da esterificação metílica e etílica foi analisado conforme metodologia descrita por Marchetti e Errazu (2008). Estas análises serão 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.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Caracterização do catalisador

- DRX

Na Figura 3 as difrações de raios-X (DRX) dos catalisadores magnéticos sistemas simples FCo e FMn, estão apresentadas.

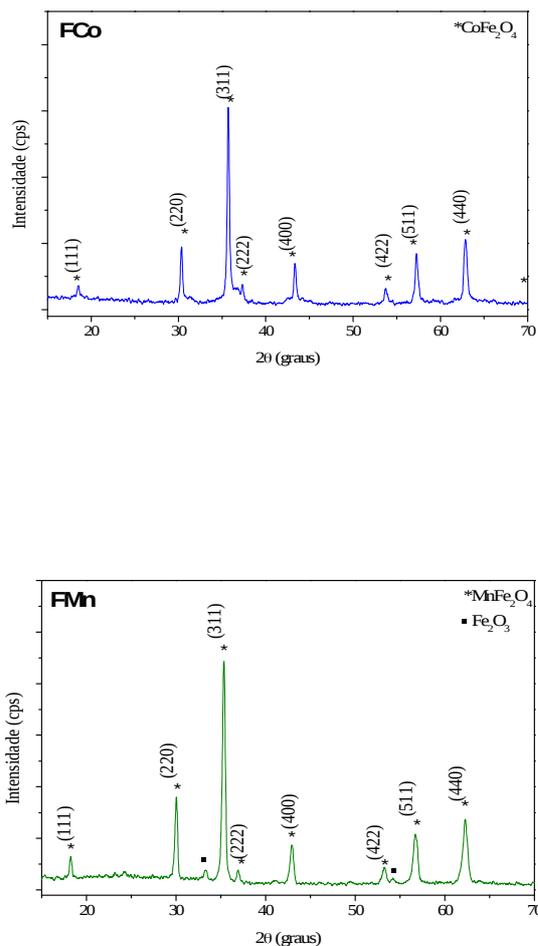


Figura 3 –DRX das nanopartículas magnéticas sistemas simples FCo e FMn sintetizadas por reação de combustão.

A análise destes resultados revelou para o catalisador magnético FCo a formação apenas da fase espinélio, na qual foi identificada pela ficha padrão JCPDS 22-1086. O sistema FMn apresentou a fase espinélio como majoritária,

conforme fichas padrões JCPDF 89-8104. Entretanto, estes sistemas apresentaram segregação da fase Fe₂O₃ (JCPDS 79-0007) para todas as duas amostras.

Na Tabela 1 os resultados referentes a temperatura máxima de combustão (t_{max}), tamanho de cristalito (t_c) e largura a meia altura (FWHM) estão apresentados. Quanto a t_{max} de combustão verificou-se que este variou de 728 a 994°C. Constatou-se ainda que as t_{max} de combustão variaram na seguinte ordem decrescente FMn > FCo. A substituição dos cátions metálicos nestes sistemas resulta em diferentes t_{max} de combustão

Tabela 1 – Resultados da temperatura máxima de combustão, tamanho de cristalito e largura a meia altura.

Sistema s	hkl ¹	t_{max} (°C) ²	t_c (nm) ³	FWHM ⁴ (° - graus)
Simples				
FCo	311	728	27,94	0,2624
FMn	311	994	24,96	0,3568

¹Plano de reflexão utilizado no cálculo do tamanho de cristalito;²Temperatura máxima de combustão;³Tamanho de cristalito; ⁴Full-width at half-maximum; nd - não determinado.

3.2.2 FTIR

Na Figura 4 os espectros de infravermelho dos catalisadores magnéticos de sistema simples FCo e FMn estão apresentados.



II CONEPETRO

II CONGRESSO NACIONAL DE ENGENHARIA DE
PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS
IV WORKSHOP DE ENGENHARIA DE PETRÓLEO

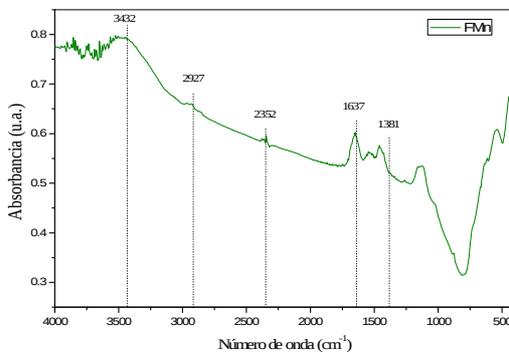
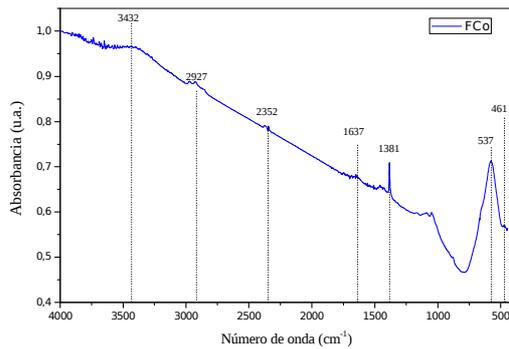


Figura 4 – Espectro de infravermelho das nanopartículas magnéticas de sistemas simples FCo e FMn sintetizadas por reação de combustão.

Conforme análise destes resultados verificou-se a presença de bandas vibracionais, para ambos os espectros, em 1381, 1637, 2352, 2927 e 3432 cm^{-1} . Além destas bandas vibracionais, foi constatado as bandas de 537 cm^{-1} para FCo.

Com relação às bandas vibracionais 1637 e 3432 cm^{-1} , estas se referem ao dobramento e estiramento de O-H, o que indica presença de água nas amostras. A banda vibracional presente a 1381 cm^{-1} refere-se ao

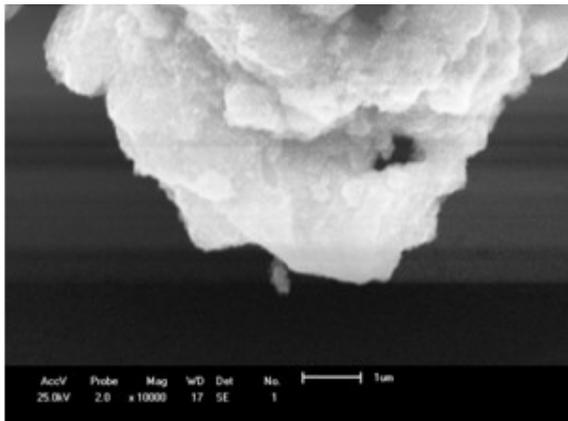
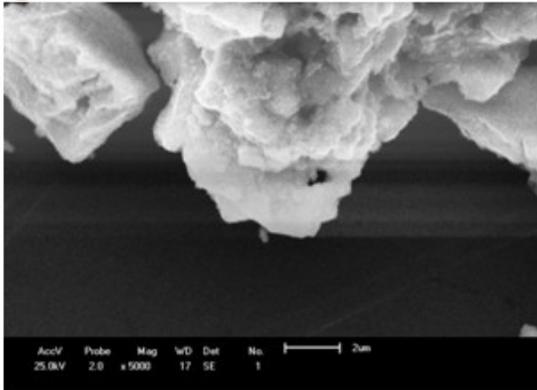
estiramento anti-simétrico do íon NO_3^- , que não foi completamente eliminado durante a combustão. Com relação a banda vibracional a 2352 cm^{-1} , esta se refere a presença do CO_2 atmosférico. A banda vibracional a 2927 cm^{-1} indica o estiramento assimétrico de C-H, provavelmente oriundo de carbono residual das amostras.

A banda vibracional em 574 para a amostra FCo, é atribuída ao estiramento intrínseco de Fe-O no sítio tetraédrico.

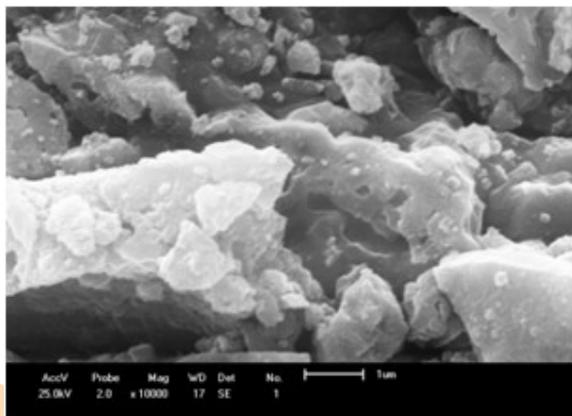
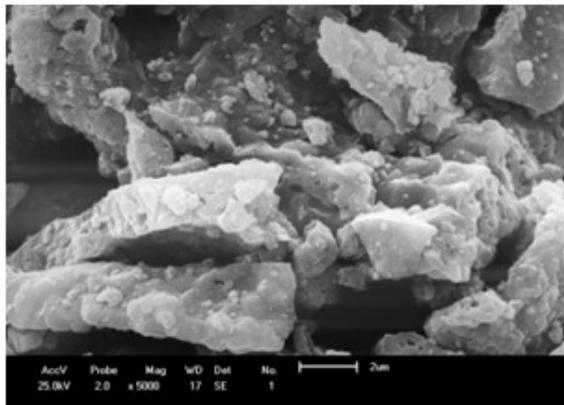
Nos espectros da FCo observou-se a banda vibracional a 461 cm^{-1} , a qual é atribuída a vibração do Co presente nos sítios octaédricos. Ao estudarem a obtenção do sistema FCo observou também a banda vibracional referente ao cobalto presente nos sítios octaédricos. Salehizadeh *et al.* (2012).

3.2.3 MEV

Na Figura 5 estão apresentadas as morfologias, obtidas por microscopia eletrônica de varredura, das nanopartículas magnéticas de sistema simples FCo e FMn com aumentos de 5000x e 1000x.



(a)



(b)

Figura 5 – Morfologia por MEV das nanopartículas magnéticas sistemas simples (a) FCo e (b) FMn sintetizadas por reação de combustão com aumentos de 5000x e 10000x.

No tocante a morfologia dos materiais o processo de aglomeração das partículas, refere-se à adesão destas entre si por forças de atração fracas como as de van der Waals, as quais são significativamente maiores em nanopartículas. Materiais aglomerados desta forma, portanto, são facilmente desaglomerados em meio líquido ou fisicamente. Por outro lado, a agregação refere-se a partículas que sinterizam incipientemente, tornando difícil a quebra do aglomerado de partículas (REED, 1994).

Na Figura 5a, a morfologia do sistema FCo revelou a presença de agregados na forma de blocos irregulares, também, com superfície pré-sinterizada e de baixa porosidade. Tais características estão relacionadas à elevada t_{max} de combustão e a baixa emissão de gases pela reação. A presença de cavidades indica elevada liberação de gases durante a reação de combustão.

A morfologia do sistema FMn (Figura 5b) é caracterizada pela presença de aglomerados na forma de placas irregulares, de baixa porosidade, com partículas fortemente ligadas a superfície dos aglomerados devido a pré-sinterização destas. A presença de

partículas fortemente ligadas está diretamente relacionado a t_{max} de combustão, uma vez que o sistema FMn apresentou a terceira maior t_{max} (994 °C) dentre os sistemas em estudo.

3.3 TESTES CATALITICOS

Na figura 6 a seguir seguem os resultados das conversões do biodiesel, no qual foram feitos em triplicatas.

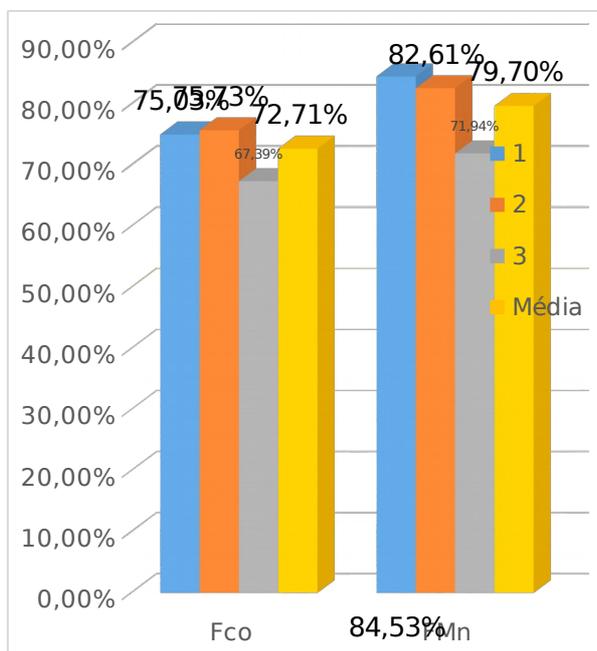


Figura 6: Conversões obtidas com os catalisadores FCO e FMn.

As amostras de Cobalto e Manganês mostraram um desempenho bastante favorável, atingindo percentuais nas conversões de ésteres de 67,39 % a 84,53% na reação de transesterificação. Exibindo com isso, que o nanocatalisador mais eficiente na reação de transesterificação foi o FMn. Através disso, é possível afirmar que, a realização das reações nas condições estabelecidas, as ferritas de FCo

e FMn, tem expressivo potencial para obtenção de um biodiesel com o teor de ésteres dentro dos padrões estabelecidos.

4. CONCLUSÕES

Depois de todo trabalho realizado, nota-se que os dois catalisadores são promíscuos para a produção de biodiesel pois foram obtidas altas conversões, entre 67,39% até 84,53%. Mas, quando comparados um com o outro, FCo e FMn, nota-se que para o óleo de fritura, o FMn obteve melhor resultados para a conversão de Biodiesel (84,53%).

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

COSTA, A. C. F. M.; TORTELLA, E.; MORELLI, M. R.; KIMINAMI, R. H. G. A. Combustion Synthesis: Effect of Urea on the Reaction and Characterization of Ni-Zn Ferrite Powders. *Journal of Materials Synthesis and Processing*. v. 9, n. 6, p. 347- 352, 2002.

DANTAS, J.; SANTOS, J. R. D.; CUNHA, R. B. L.; KIMINAMI, R. H. G. A.; COSTA, A. C. F. M. Use of NiZn ferrites doped with Cu as catalyst in the transesterification of soybean oil to methyl esters. *5th Latin American Conference on Metastable and Nanostructured Materials - NANOMAT, 2012, São Carlos, SP, Brazil. Abstract Book*, v. 1, p. 1.

KNOTHE G., Manual de biodiesel. Curitiba:
2006.

PARENTE, E. J. S. Biodiesel: uma aventura
tecnológica num país engraçado. Fortaleza:
Tebio, Fortaleza – CE, p. 29, 2003.

RIBEIRO, U. L. Síntese e caracterização de
nanoferritas à base de níquel-zinco e níquel-
cobre-zinco. Dissertação de Mestrado em
Química, UFRN, Natal - RN.135f, 2006.

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

