



II CONEPETRO

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

AVALIAÇÃO CATALÍTICA DO ALUMINATO DE COBALTO SINTETIZADO POR REAÇÃO DE COMBUSTÃO UTILIZANDO A GLICERINA PURA E BRUTA COMO COMBUSTÍVEL

Taline Sonaly Sales dos Santos¹; Wanderson Herênio Aragão Leite¹; Thales Filipe Barbosa de Moura²; Adriano Sant'Ana da Silva³; Ana Cristina Figueiredo de Melo Costa²

¹Universidade Federal de Campina Grande, Unidade Acadêmica de Engenharia Química - talinesonaly@gmail.com

²Universidade Federal de Campina Grande, Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais

³Universidade Federal de Campina Grande, Unidade Acadêmica de Tecnologia de Alimentos

RESUMO

A glicerina, também denominada de glicerol ou propano-1-2-3-triol, é um álcool trihidroxilado, um líquido claro, transparente com aspecto parecido ao da água, viscoso, de gosto doce e higroscópico a temperaturas ordinárias acima de seu ponto de fusão [KNOTHE et. al., 2006]. Também chamada de glicerol é, normalmente, obtida como coproduto dos processos de fabricação de sabões e biodiesel. Sabe-se que no processo de produção do biodiesel gera-se aproximadamente 10% de glicerina bruta. Essa glicerina bruta em teores excedentes gera preocupações ambientais, estimulando assim pesquisas para indicar o aproveitamento seguro do coproduto. Uma maneira de reaproveitar esta glicerina bruta é utilizá-la como combustível na reação de combustão, a fim de se produzir aluminatos. Estes aluminatos formados podem ser utilizados como catalisadores na reação de transesterificação do biodiesel, voltando assim ao processo inicial e diminuindo a geração do coproduto, glicerina. Com isso, este trabalho objetivou analisar a eficiência da glicerina pura e bruta como combustível na reação de combustão para a síntese do aluminato de cobalto (CoAl_2O_4).

Palavras-chaves: Glicerina, biodiesel, aluminatos, cobalto, reação de combustão.

1. INTRODUÇÃO

No Brasil, os principais biocombustíveis produzidos são o etanol e o biodiesel. Este último é obtido através de óleos vegetais, gorduras animais e óleos utilizados para fritura de alimentos e pode ser utilizado em motores a diesel sem que haja nenhuma alteração mecânica. Por essas vantagens, esse combustível tem sofrido um aumento na sua produção.

Entretanto, o crescimento da produção de biodiesel tem gerado um grande excedente

de glicerina, em geral, 10% em massa do produto da reação de transesterificação é representado pela glicerina bruta que apresenta impurezas como: água, metanol e material orgânico não glicerol, o que lhe confere um baixo valor comercial [CUBAS et al., 2010].

Quando refinada a glicerina se torna um produto de alto valor agregado, sendo utilizada na indústria farmacêutica, de cosméticos, alimentos e bebidas [GONÇALVES e EVANGELISTA, 2008], porém o processo de refino da glicerina bruta

www.conepetro.com.br

(83) 3322.3222

contato@conepetro.com.br

é de alto valor. Uma maneira de reaproveitar esta glicerina bruta é utilizá-la como combustível na reação de combustão, a fim de se produzir aluminatos. Estes aluminatos formados podem ser utilizados como catalisadores na reação de transesterificação do biodiesel, voltando assim ao processo inicial e diminuindo a geração do coproduto, glicerina.

Os aluminatos podem ser produzidos através de reações a partir da mistura de pós finos dos óxidos dos componentes individuais e posterior calcinação. No entanto, a produção de óxidos de multicomponentes sempre requer etapas sucessivas de moagem e calcinação, a fim de atingir a fase desejada. Os pós obtidos desta forma tendem a aglomerar e têm forma e tamanho irregular, sofrem contaminação devido a moagem, e muitas vezes apresentam baixa sinterabilidade [MORAES et al., 2013].

Com isto, dentre os métodos existentes, a reação de combustão destaca-se por ser de fácil procedimento, não requerer múltiplas etapas de processamento, ou seja, após obtenção do produto não há necessidade de etapas de calcinação, por exemplo, não utilizar equipamentos sofisticados; ser rápida, possibilitar a reprodutibilidade do produto e por possibilitar sua obtenção em bateladas (em escala semi-piloto de laboratório) [COSTA et. al., 2009]. Destaca-se ainda pelo

fato dela requerer menor energia em comparação aos processos de síntese de materiais cerâmicos convencionais, e ainda a redução significativa do tempo para poucos minutos de processamento. Além do mais, o custo da técnica é relativamente baixo e normalmente induz a formação de produtos com estrutura e composição esperadas [JAIN, ADIGA e VERNEKER, 1981].

Neste contexto, este trabalho objetivou sintetizar catalisadores de aluminato de cobalto por reação de combustão usando a glicerina pura e bruta como combustível e avaliar esses materiais como catalisadores na reação de transesterificação de óleo de soja para a obtenção de biodiesel.

2. METODOLOGIA

A metodologia empregada na realização da síntese do aluminato de cobalto pela reação de combustão foi baseada na teoria dos propelentes e explosivos. A reação de combustão ocorre mediante interação e soluções de 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 ($\Phi_e = 1$) [JAIN, ADIGA E VERNEKER, 1981; COSTA, 2002].

Inicialmente, para a síntese do aluminato de cobalto (CoAl_2O_4) as massas dos reagentes foram calculadas estequiometricamente e pesadas em balança analítica. Os reagentes utilizados foram os seguintes: nitrato de alumínio nonohidratado ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ – Vetec, 99%) e nitrato de cobalto II ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ – Vetec, 99%), como agentes oxidantes; glicerina pura ($\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3$ – FMaia, 99%) e glicerina bruta (esta foi fornecida pelo Laboratório de Síntese de Materiais Cerâmicos - LabSMaC), como complexantes (combustíveis).

Em seguida, as reações foram conduzidas em cadinho de porcelana com aquecimento externo realizado em um forno tipo mufla na temperatura de 600°C .

Os materiais sintetizados foram caracterizados por difração de raios-X em difratômetro de raios-X da Shimadzu, modelo XRD 6000, com fonte de radiação $\text{CuK}\alpha$, $\lambda = 1,542 \text{ \AA}$, numa tensão de 40 kV, corrente de 30 mA e varredura de 15 a 85°C . Com as curvas de difração determinou-se a formação das fases formadas e o tamanho de cristalito. Calculou-se o tamanho de cristalito a partir do alargamento de raios-X (d_{311}), mediante a deconvolução da linha de difração secundária do cério policristalino (utilizado como padrão) utilizando-se a equação de Scherrer [KLUNG, 1962].

A análise da morfologia dos catalisadores foi feita através de microscopia eletrônica de varredura (MEV). Para a análise foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura, marca Philips, Jeol LV 5600, operando-se em 25kv.

Para avaliação do desempenho catalítico, as amostras foram testadas nas reações de transesterificação do óleo de soja (comercial) em presença de metanol (como agente de alcóólise). Foram realizados testes catalíticos em condições investigativas, com a finalidade de verificar a transformação do óleo vegetal (soja) em biodiesel (ésteres metílicos).

Inicialmente, o óleo de soja e as amostras de aluminato de cobalto foram secas em estufa a temperatura de 80°C por 30min. Em seguida, foram pesadas as massas do óleo, do álcool e do catalisador. Essas quantidades foram calculadas em relação à massa do óleo. Para isto, utilizou-se uma razão óleo/álcool de 1:15 e 2% de catalisador, equivalentes a 30g de óleo de soja, 16,7g de metanol e 0,6g de catalisador.

Depois de serem pesados, os reagentes foram colocados em um reator PARR com controle de pressão. Em seguida, iniciou-se o aquecimento até que fosse alcançada a temperatura de 180°C . Logo após, esta temperatura ter sido obtida deu-se início a

agitação mecânica permanecendo por 2 horas de reação.

Finalizado o tempo de reação, desligou-se o reator. Para que houvesse o resfriamento das amostras, o reator permaneceu a temperatura ambiente por 1 hora. Após o resfriamento, retirou-se o material líquido para ser centrifugado durante 10 min. Ao fundo do reator, foi possível verificar que se concentrou boa parte do catalisador.

Ao término da centrifugação, pôde-se realizar a separação da fase líquida e da fase sólida (resíduo do catalisador). Os sobrenadantes foram retirados e colocados em um funil volumétrico tipo pera. Esperou-se decantar para se separar os ésteres produzidos dos resíduos. Em seguida, as amostras foram lavadas com água destilada, e repetiu-se o processo de decantação. Este procedimento foi repetido por aproximadamente 5 vezes até que a maior parte dos resíduos (glicerina, álcool não reagido, água, catalisador, etc.) tivesse sido separada do biodiesel obtido.

Por fim, o biodiesel obtido foi colocado em um frasco de âmbar e armazenado em geladeira a temperatura adequada para que o mesmo não se degradasse em temperatura ambiente.

As amostras obtidas na reação de transesterificação foram analisadas no Laboratório de Síntese de Materiais Cerâmicos (LabSMaC) da UAEMa/UFCG,

em um cromatógrafo a gás Varian 450c com detector de ionização de chamas (FID), coluna capilar de fase estacionária VarianSelect Biodiesel Glycerides + RG (Ultimetal) (15m x 0,32 mm x 0,45 µm). A temperatura inicial para a injeção foi de 100°C e a do forno foi de 180°C. O detector operou na temperatura de 380°C. As amostras foram pesadas (cerca de 50 mg) em frasco de 10 mL e posteriormente diluídas com n-hexano 97% padrão UV/HPLC. Logo em seguida injetadas, com auxílio de uma microseringa de 1 µL (microlitro) da solução preparada (amostras + solvente). A massa do éster é obtida através da comparação da área total dos picos correspondentes com a área do pico n-hexano, utilizado como referência.

3. Resultados e Discussão

A nomenclatura utilizada para os aluminatos de cobalto (CoAl_2O_4) sintetizados com a glicerina pura e bruta foi, respectivamente: CoAlGP e CoAlGB. Através da Figura 1 podem-se observar os difratogramas de raios-x dos aluminatos de cobalto produzidos com glicerina pura e bruta como combustível na reação de combustão.

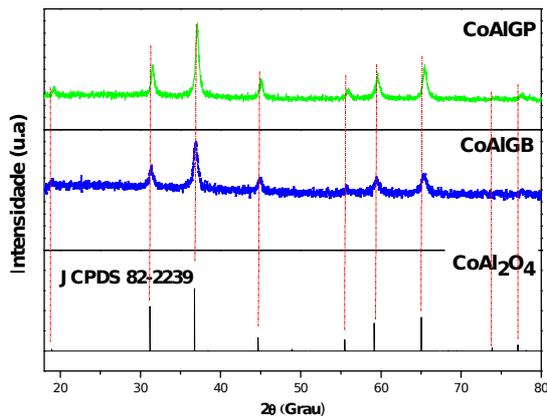


Figura 1: Curvas de difração de raios-x do CoAl_2O_4 sintetizados por reação de combustão com glicerina pura (CoAlGP) e glicerina bruta (CoAlGB) e a sua respectiva ficha cristalográfica JCPDS 82-2239.

Através dos difratogramas obtidos verificou-se a formação monofásica cúbica do espinélio normal CoAl_2O_4 (JCPDS 82-2239) para ambos os combustíveis utilizados. Também, foi visto que os picos apresentaram alta intensidade e elevada largura basal para todas as reflexões, revelando a cristalinidade do CoAl_2O_4 e suas características de partículas em escala manométricas.

Para as amostras CoAlGP e CoAlGB, o tamanho de cristalito obtido foi da ordem 74 nm, e 46 nm, respectivamente. A amostra CoAlGP apresentou 65% de cristalinidade e a amostra CoAlGB obteve apenas 16%. Portanto, percebe-se que a amostra CoAlGP apresenta morfologia mais cristalina do que a amostra CoAlGB, o que pode ser confirmado através das Figuras 2 e 3.

Por meio das micrografias apresentadas nas Figuras 2 e 3, verifica-se de maneira geral, que as amostras obtidas por reação de combustão apresentam morfologia constituída de aglomerados de formato irregular, com porosidade interpartícula e possivelmente constituídos por ligações intermoleculares fortes, devido às partículas apresentarem sinterização.

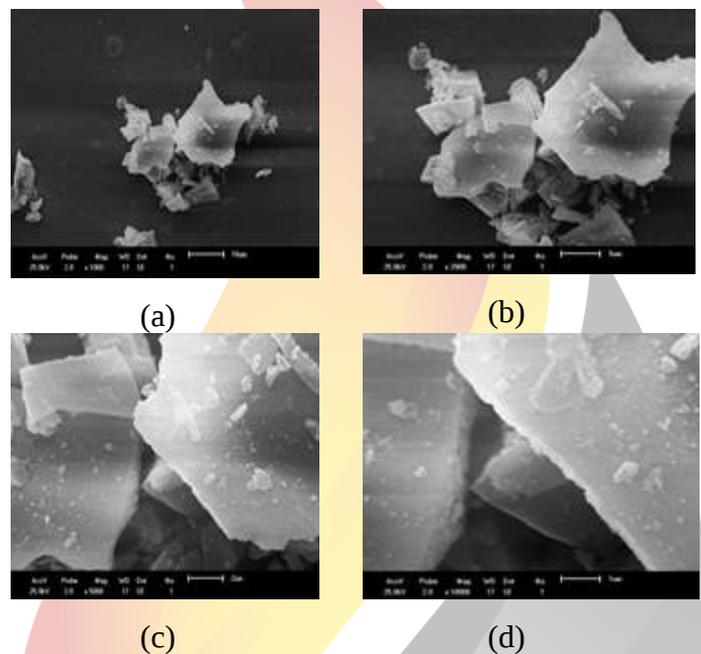


Figura 2: Morfologia do CoAl_2O_4 preparado por reação de combustão usando glicerina pura como combustível: CoAlGP (a) escala 10 μm , (b) escala 5 μm , (c) escala 2 μm e (d) escala 1 μm .

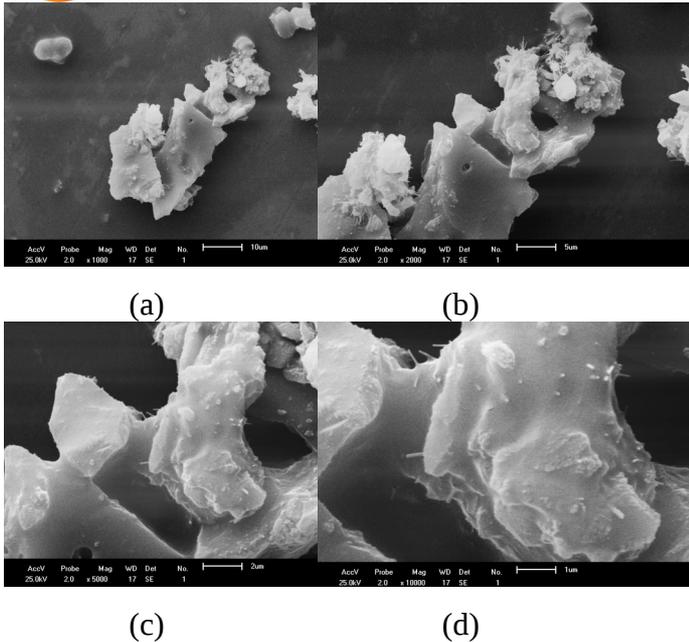


Figura 3: Morfologia do CoAl_2O_4 preparado por reação de combustão usando glicerina pura como combustível: CoAlGB (a) escala $10\mu\text{m}$, (b) escala $5\mu\text{m}$, (c) escala $2\mu\text{m}$ e (d) escala $1\mu\text{m}$.

Após todas as análises das amostras, as mesmas foram utilizadas como catalisadores na reação de transesterificação para que fosse possível medir o nível de conversão das amostras na produção de biodiesel utilizando o óleo de soja comercial. Esses resultados de conversão para as amostras de CoAlGP e CoAlGB estão apresentados na Figura 4.

Podemos observar a alta taxa de conversão para a amostra de CoAlGB em relação a amostra de CoAlGP. Verifica-se então, que o catalisador sintetizado com a glicerina bruta apresentou maior eficiência na reação de transesterificação do que quando se

utilizou a glicerina pura como combustível na reação de combustão.

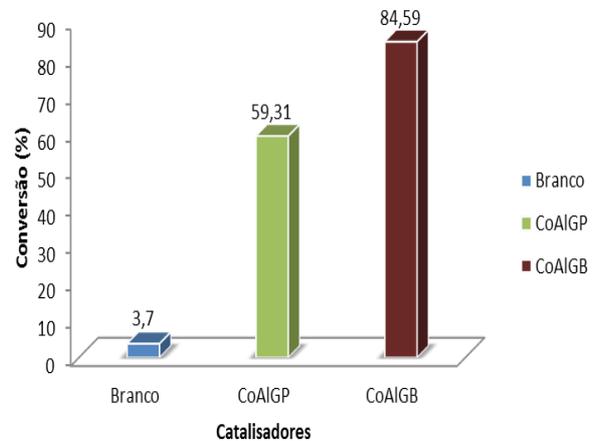


Figura 4: Valores de conversão em % ($T=180^\circ\text{C}$) das amostras de CoAlGP e CoAlGB, nos testes catalíticos para reação de transesterificação.

Dantas [2012] realizou testes catalíticos de bancada por meio do processo de transesterificação do óleo de soja via rota metálica para as amostras $x=0,0$; $x=0,1$; $x=0,2$; $x=0,3$ e $x=0,4$, com a finalidade de avaliar o desempenho catalítico em função da dopagem com os íons de Cu^{2+} nos catalisadores a base de ferritas Ni-Zn. Obtendo como maior resultado de conversão de 85% para amostra $x=0,3$.

Segundo o estudo realizado por Silva [2013], que sintetizou catalisadores de ZrO_2 observou-se que nas amostras sintetizada e comercial sulfatadas, obtiveram um índice de conversão de éster para a ZrO_2 sintetizada de 65%, contra 91% da ZrO_2 comercial.

Alvarez et. al. [2002], analisou a bifuncionalidade dos catalisadores a base de aluminato de cobalto (CoAl_2O_4) e de aluminato de sódio ($\text{Na}_2\text{Al}_2\text{O}_4$), obtendo rendimento de biodiesel na transesterificação do óleo de coco de babaçu utilizando o metanol, foi de 75% e com etanol de 10%.

Portanto, foi visto que para ambas as amostras as conversões obtidas apresentaram valores satisfatórios quando comparadas a outros catalisadores também utilizados na reação de transesterificação. Com isso, se pressupõe que estes foram eficientes na realização dessa reação para a obtenção de biodiesel.

4. CONCLUSÕES

Foi visto que tanto a glicerina pura quanto a glicerina bruta foram eficientes para serem utilizadas como combustíveis (agentes complexantes) na reação de combustão para a síntese do aluminato de cobalto (CoAl_2O_4). Também se verificou que os catalisadores de aluminato de cobalto obtidos apresentaram ótimos valores de conversão, sendo então hábeis para a produção de biodiesel.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

COSTA, A. C. F. M. *Síntese por reação de combustão, sinterização e caracterização de*

ferritas Ni-Zn. 2002. Tese de Doutorado, Universidade Federal de São Carlos (UFSCr), Programa de Pós-Graduação em Ciências e Engenharia de Materiais. São Carlos-SP.

ALVAREZ, H. A.; RODRIGUES, G. A.; MOURA, C. V. R.; MOURA, E. M.; *Análise bifuncional dos catalisadores CoAl_2O_4 e $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{O}_4$ utilizados na transesterificação do óleo de coco de babaçu*. In: 25ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química – SBQ. **Anais**. Poços de Caldas, MG, 2002.

BIODIESELBR. Disponível em: <<http://www.biodieselbr.com/biodiesel/glicerina/biodiesel-glicerina.htm>> Data de acesso: 8 de abril de 2013.

COSTA, A. C. F. M.; KIMINAMI, R. H. G. A.; MORELLI, M. R. *Combustion synthesis processing of nanoceramics. In: Handbook of nanoceramics and their based nanodevices (Synthesis and Processing)*. American Scientific Publishers, v. 1, p. 375-392, 2009.

CUBAS, J. L. *Neutralização da glicerina bruta obtida pela transesterificação dos óleos de crambe, cárcamo e soja*. In: 7º Congresso Brasileiro de plantas oleaginosas, óleos, gorduras e biodiesel. **Anais**. Belo Horizonte, 2010.

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*. 2012. Dissertação de Mestrado, Universidade de Campina Grande (UFCG), Programa de Pós-Graduação em Ciências e Engenharia de Materiais. Campina Grande – PB.

GONÇALVES, M. F.; EVANGELISTA, F. R. *Os descompassos do programa nacional de produção e uso de biodiesel (PNPB) no Nordeste*, Anais. In: XLVI Congresso da Sociedade Brasileira de Economia, Administração e Sociologia Rural, Fortaleza - CE, 2008.

KLUNG, H.; ALEXANDER, L. *X-ray diffraction procedures*. Wiley-Interscience, 1962.

KNOTHE, G.; GERPEN, J. V.; KRAHL, J.; RAMOS, L. P. *Manual do biodiesel*. Edgard Blucher, 2006.

JAIN, S. R.; ADIGA, K. C.; VERNEKER, P. A. *Combustion and Flame*, 1981.

SILVA, F. N. *Preparação e Caracterização de Catalisadores Ácidos de Zircônia Sulfatada para aplicação na esterificação do*

óleo de algodão. 2013. Dissertação de Mestrado, Universidade de Campina Grande (UFCG), Programa de Pós-Graduação em Ciências e Engenharia de Materiais. Campina Grande – PB.

