

SÍNTESE POR COMBUSTÃO EM ESCALA PILOTO DA NANOFERRITA $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ E SEU DESEMPENHO CATALÍTICO PARA PRODUZIR BIODIESEL DE SOJA

Thales Filipe Barbosa de Moura¹; Ana Beatriz de Souza Barros¹; Erik Vilar Vasconcelos²; Joelda Dantas¹; Kleberon Ricardo de Oliveira Pereira¹; Ana Cristina Figueiredo de Melo Costa¹.

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

²Universidade Federal de Campina Grande, Unidade Acadêmica de Engenharia Mecânica.

1. INTRODUÇÃO

O biodiesel é o biocombustível mais promissor para substituir o diesel derivado do petróleo, podendo ser produzido a partir de uma variedade de óleos vegetais e gorduras animais. Mais especificamente, o biodiesel é uma mistura de ésteres mono-alquílicos de ácidos gordos, mais frequentemente originada a partir de matérias-primas disponíveis, abundantes e renováveis [1, 2].

Este biocombustível configura-se na matriz mundial como sendo menos poluente. Sua eficiência energética é equivalente a do óleo diesel obtido do refino do petróleo. Não há muita diferença de desempenho entre o diesel metílico e o etílico em motores, porém esse último oferece grandes vantagens ambientais e principalmente econômicas [3].

As matérias-primas são sem sombra de dúvida, a questão mais importante a ser considerada em qualquer estudo ou análise que se tente fazer, com relação ao desenvolvimento da produção e consequentemente do uso do Biodiesel. A soja por sua vez, se destaca como principal matéria prima contribuindo com cerca de 80% do óleo produzido e, a previsão é de que essa situação, como mencionado antes, não se modificará nos próximos anos. Essa cultura tem uma cadeia produtiva organizada e está no limite da fronteira tecnológica mundial, sendo que no ano de 2010 o Brasil, foi o segundo maior produtor mundial dessa oleaginosa [4].

Para produção do biodiesel existem várias técnicas como a reação de esterificação, transesterificação e outras. Estas reações vêm despertando mais interesse, pois, este método é bastante viável, visto que ocorre em apenas uma etapa, se processa de modo rápido na presença de um catalisador, por ser simples, de baixo custo e se realiza em pressão ambiente [5].

Com isso, este trabalho tem como objetivo sintetizar nanoferritas do tipo $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ por reação de combustão e avaliar seu desempenho como catalisador na reação de esterificação via rota metílica para obtenção de biodiesel.

2. METODOLOGIA

Para a síntese da nanoferrita Ni-Zn foram utilizados os seguintes reagentes: 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 $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$.

A composição inicial da solução foi baseada na valência total dos reagentes oxidantes e redutores através de conceitos da química dos propelentes e explosivos. A mistura redox de nitratos metálicos e o combustível ureia foram submetidos ao aquecimento direto em um reator (temperatura aproximada 600°C) com capacidade volumétrica que possibilita a produção em bateladas de 200g/produto [6] no Laboratório de Síntese dos Materiais Cerâmicos (LabSMaC) da

UAEMa/UFCG. A mistura redox de nitratos metálicos e o combustível foram aquecidos diretamente no reator até atingir a combustão. Após a obtenção das amostras em triplicatas, estas foram nomeadas por GM1, GM2 e GM3, foram desaglomeradas em peneira malha 325, e encaminhadas a caracterizações.

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°C).

2.2 Caracterização do Catalisador

2.2.1 Difração de Raios-X (DRX)

Foram realizadas 7 sínteses e foram escolhidos aleatoriamente dados de 3. A determinação das fases presentes, o grau de cristalização e o tamanho de cristalito das amostras preparadas por reação de combustão foram determinados utilizando um difratômetro de raios X modelo D2 Phaser - Bruker. O ensaio e tratamento de dados foram realizados no Laboratório de Síntese de Materiais Cerâmicos, UFCG.

2.2.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Os aspectos morfológicos dos sistemas sintetizados por reação de combustão foram analisados por meio de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) em microscópio Tescan, modelo Vega 3, do Laboratório de Engenharia Mecânica da UFCG.

2.3 Testes Catalíticos

Os testes catalíticos foram conduzidos em reator de aço inox pressurizado e com agitação, nas seguintes condições: temperatura de 180°C/1h, razão molar 1:12 e 2% de nanocatalisador. O produto reacional da esterificação metílica 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” (15m x 0,32mm x 0,45 μ m). O cromatógrafo pertence ao LabSMaC (Laboratório de Síntese de Materiais Cerâmicos) da UAEMa/UFCG. 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 μ L da solução no equipamento.

3. 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 de Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe₂O₄.

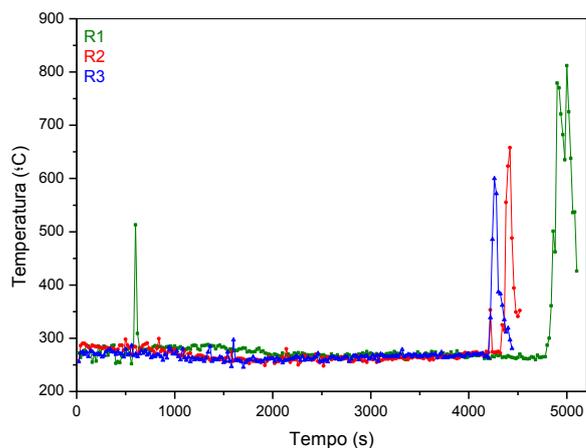


Figura 1: Gráfico da temperatura x tempo das amostras de $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$.

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. 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 das reações de combustão, 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.

Os difratogramas de raios X das amostras em triplicatas de $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ estão apresentados na Figura 2.

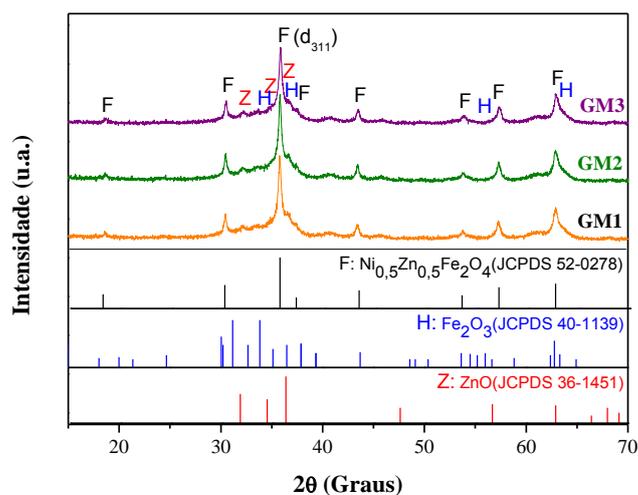


Figura 2 - Difratograma de raios X das amostras de $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (GM1, GM2 e GM3) utilizadas como nanocatalisador para biodiesel.

Mediante os difratogramas de raios X, verifica-se que as três amostras (GM1, GM2 e GM3) apresentam os picos de maior intensidade correspondentes a fase cristalina majoritária cúbica espinélio da nanoferrita $Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$, de acordo com a ficha cristalográfica (JCPDS 52-0278), indicando que houve a formação completa da ferrita Ni-Zn nos sítios octaédricos de coordenação 6. 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).

As amostras apresentaram tamanho médio de cristalito de 20,25 nm e cristalinidade média de 57,0 %.

Na tabela 1 estão apresentados a cristalinidade das amostras e os tamanhos de cristalitos calculados a partir dos difratogramas de raios X.

Tabela 1 – 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

A Figura 3 apresenta as micrografias da amostra GM sintetizada por reação de combustão a uma temperatura máxima de aproximadamente 752°C.



FIGURA 3 - Micrografias da amostra GM sintetizada por reação de combustão.

Observa-se que a morfologia foi constituída de aglomerados moles em formato de novelos, em torno de 1 µm, 5 µm e 500 nm para a amostra referenciada e com uma larga distribuição no tamanho.

2.3 Testes catalíticos

Os resultados em triplicatas alcançados mediante a utilização das amostras de $Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$ estudadas como nanocatalisador na reação de esterificação metílica do óleo de soja estão apresentados na Figura 4. Observam-se excelentes resultados de conversões em ésteres, que foram de 80,35, 88,82 e 83,17%.

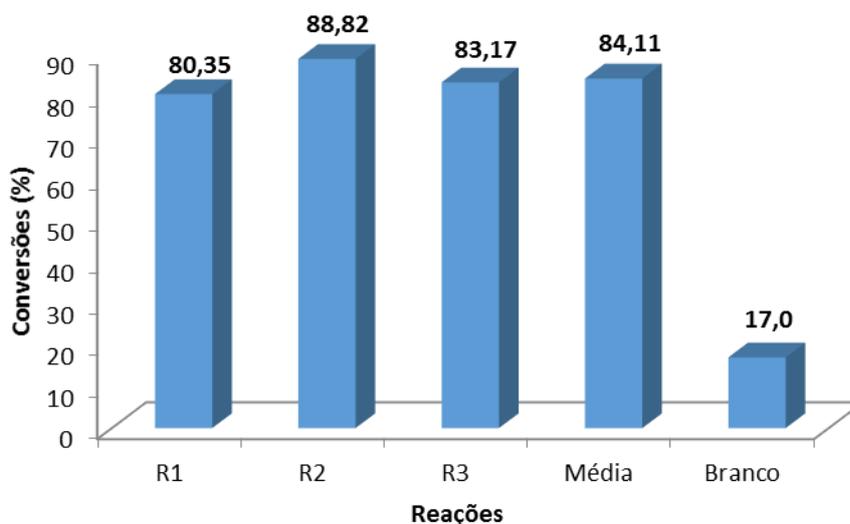


Figura 4 – Resultados dos testes catalíticos de esterificação metílica e testes em branco.

Observa-se ainda que o teste em branco, sem a presença de catalisador, apresentou um teor de conversão em torno de 17,0 %, o que está relacionado a reação do ácido carboxílico (contendo ácido oleico) com o álcool metílico durante a reação de esterificação, que mesmo sem a presença de um catalisador acarretou na conversão do ácido oleico em éster metílico.

Portanto, dos resultados alcançados verifica-se que a nanoferrita $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ apresentou um desempenho bastante favorável, atingindo conversões em ésteres de até 88,82 % na rota estudada. Assim, pode-se afirmar que, a realização das reações em condições melhor estabelecidas, esta nanoferrita tem expressivo potencial para obtenção de um biodiesel com o teor de éster dentro dos padrões estabelecidos em normas.

4. CONCLUSÃO

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

Os nanocatalisadores 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 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.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1] KROHN, B. J; FRIPP, M. A life cycle assessment of biodiesel derived from the “niche filling” energy crop camelina in the USA. Appl Energy, 2012.

[2] ROCHA, M.H.; CAPAZ, R. S.; LORA, E. E. S.; NOGUEIRA, L. A. H.; LEME, M. M. V.; RENO, M. L. G. Life cycle assessment (LCA) for biofuels in Brazilian conditions: a meta-analysis. Renew Sustain Energy Rev 2014.

[3] NAHAS, D. R. Biodiesel: uma breve introdução. Disponível em: <<https://reatorquimico.wordpress.com/2009/10/22/biodiesel-uma-breve-introducao/>>. Acesso em 3 de maio de 2016.

[4] GOES, T.; ARAÚJO, M.; MARRA, R. Biodiesel e sua Sustentabilidade. Embrapa, 2010.

[5] DONIZETI, O. L.; BRAGA, V. S. Esterificação e transesterificação: características das reações. Disponível em: <http://educacao.uol.com.br/disciplinas/quimica/esterificacao-e-transesterificacao-conheca-as-caracteristicas-dessas-reacoes.htm>. Acessado em: 23 de novembro de 2014.

[6] COSTA, A. C. F. M. Síntese por reação de combustão, sinterização e caracterização de ferritas Ni-Zn. Tese de Doutorado em Ciências e Engenharia de Materiais, UFSCar, 221f, 2002.