

SÍNTESE DO CATALISADOR $Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$ POR REAÇÃO DE COMBUSTÃO E DESEMPENHO PARA OBTENÇÃO DE BIODIESEL, COM DIFERENTES TIPOS DE ÓLEOS.

Ana Beatriz de Sousa Barros¹, Thales Filipe Barbosa de Moura¹, Erik Vilar Vasconcelos², Joelda Dantas³, Ana Cristina Figueiredo de Melo Costa⁴.

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

1. INTRODUÇÃO

O biodiesel é um combustível biodegradável derivado de fontes renováveis como óleos vegetais e gordura animal. Existem diferentes tipos de oleaginosas no Brasil que podem ser usadas para produzir o biodiesel. Para sua produção pode-se utilizar vários tipos de oleaginosa e matérias primas de origem animal, como por exemplo, o sebo bovino. [1]

A expansão da participação dos biocombustíveis na matriz energética brasileira é favorecida pelo aproveitamento dos recursos naturais com presença expressiva justificada pela posição geográfica, áreas disponíveis, condições climáticas além das técnicas agrícolas e do agronegócio já consolidado. [2]

Para produção do biodiesel existem várias técnicas como a reação de esterificação, transesterificação dentre outros. Tais reações tem despertando mais interesse, pois, este método é viável, visto que ocorre em apenas uma etapa, se processa de modo rápido na presença de um catalisador de baixo custo e se realiza em pressão ambiente. [3]

Deste modo, esse trabalho visa sintetizar o catalisador $Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$ e avaliar seu desempenho na reação de transesterificação etílica a partir do sebo bovino e óleo de fritura.

2. METODOLOGIA

Para sintetizar a ferrita Ni-Zn foram utilizados os reagentes: nitrato de níquel $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, nitrato de zinco $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, nitrato de ferro $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ e ureia $CO(NH_2)_2$.

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 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 (COSTA E KIMINAMI, 2012). Os catalisadores foram sintetizados por reação de combustão usando um recipiente de aço inox com capacidade de produção em bateladas de 200g/bateladas no Laboratório de Síntese dos Materiais Cerâmicos (LabSMaC) da UAEMa/UFCG. Após a obtenção das amostras, o produto da reação, foram desaglomerados em peneira malha 325, e encaminhados a caracterização.

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. O ensaio e tratamento de dados foram realizados no Laboratório de Engenharia de Materiais da UFCG.

2.2.2 Análise Termogravimétrica (TG)

A análise termogravimétrica das NPMs antes e após funcionalização serão obtidas por meio de curvas termogravimétricas serão obtidas em uma termobalança, modelo SHIMADZU TGA-60, em atmosfera de nitrogênio com cadinho de alumina, fluxo de 50 mL.min⁻¹ e razão de aquecimento 10°C.min⁻¹, numa faixa de temperatura que variou da temperatura ambiente até 1000°C.

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 e calculado a conversão através de titulação, na qual primeiro se calcula o índice de acidez dos óleos puros, depois do biodiesel, e se faz os cálculos. O índice de acidez é definido como a quantidade de hidróxido de potássio (mg) necessário, para neutralizar os ácidos livres presentes em um grama de óleo ou gordura. A acidez livre de uma gordura decorre da hidrólise parcial dos glicerídeos, por isso não é uma constante ou característica, mas é uma variável. O alto teor de acidez, de um óleo bruto, aumenta a perda da neutralização, sendo também indicador de sementes de baixas qualidades, de manuseio e armazenamento impróprios ou de um processamento insatisfatório. O procedimento adotado para determinação do índice de acidez é descrito a seguir de forma simplificada. O mesmo está de acordo com o método oficial da AOCS (Cd 3d-63). Os reagentes utilizados foram: Solução (1+1) álcool etílico e tolueno P. A.; Indicador fenolftaleína 1%; Hidróxido de potássio ou de sódio 0,1mol/L ou 0,01 mol/L (padronizado);

Em seguida, para saber a conversão, o produto resultante da reação de esterificação foi analisado quanto a conversão, de acordo com a equação abaixo (MARCHETTI; ERRAZU, 2008).

$$C(\%) = \left[\frac{IA_i - IA_f}{IA_i} \right] \cdot 100$$

Em que IA_i é o índice de acidez dos óleos antes da reação e IA_f é o índice de acidez do produto final do biodiesel.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

O difratograma exibe as reações de combustão das nanoparticulas magnéticas de $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$.

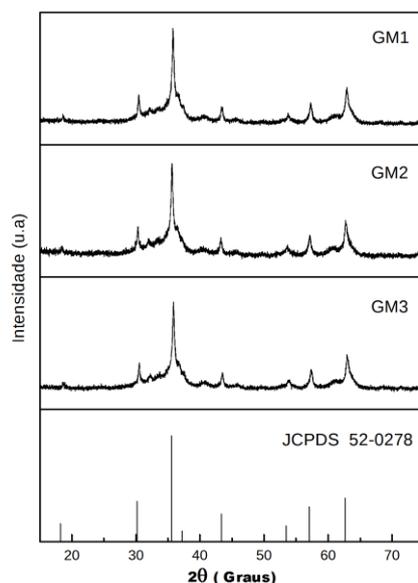


Figura 1 - Difratograma de raios X das NPM's de $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (GM1, GM2 e GM3) utilizadas como catalisador para biodiesel.

Mediante os difratogramas, verifica-se a formação dos picos de maior intensidade correspondente a fase cristalina majoritária cúbica espinélio da ferrita $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$, de acordo com a ficha cristalográfica (JCPDF 52-0278), indicando que houve a formação completa da ferrita Ni-Zn nos sítios octaédricos de coordenação 6. Também se observa traços de fases segregadas de hematita Fe_2O_3 (JCPDF 40-1139) e óxido de zinco ZnO (JCPDF 40-1139). Os picos das misturas apresentaram elevada intensidade e uma elevada largura basal para as reflexões observadas, indicando que as amostras também são cristalinas. A mistura apresentou tamanho de cristalito médio de 20,25 nm e de cristalinidade média de 57,0 %. Na Tabela 1 a cristalinidade do material e tamanho de partícula calculada 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.

NPM's	Cristalinidade (%)	Tamanho de Cristalito (nm)
GM1	58,7	20,40
GM2	56,7	20,09
GM3	55,6	20,26

A Figura 2 apresenta os eventos observados a partir das curvas sobrepostas de TG e DTG para as amostras de $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$.

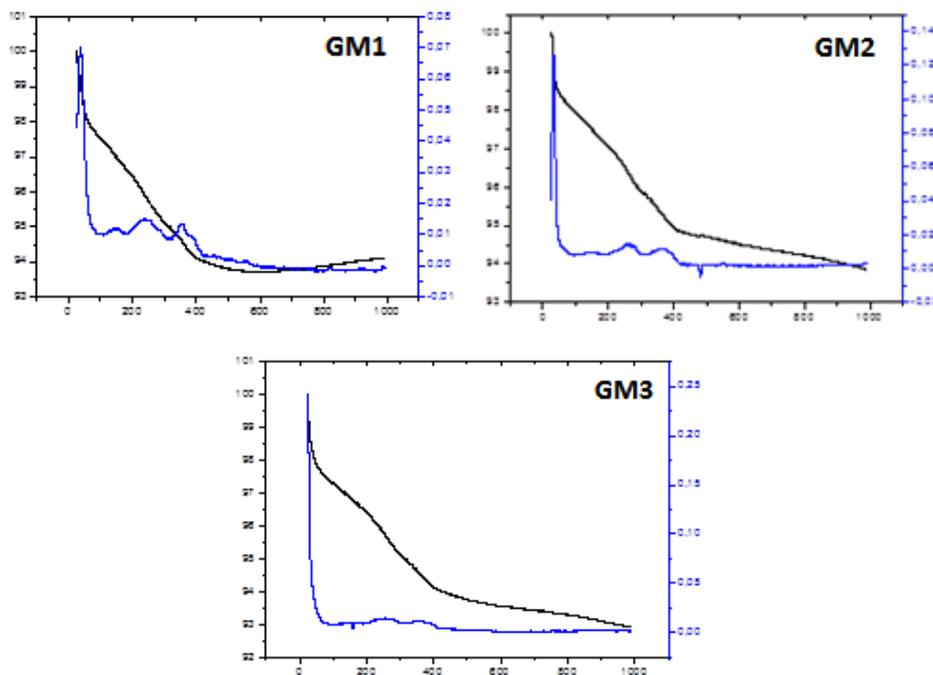


FIGURA 2 - Análise Termogravimétrica de GM

O primeiro evento ocorre na faixa de 50°C a 100°C com perda de massa de 2%, a segunda perda de massa ocorre entre 60°C a 400°C com perda de 4%, e a terceira perda de massa ocorreu entre 400°C até 600°C referente a uma perda de massa aproximadamente 0,5%.

Estes resultados demonstram pequenas perdas de massa em função de temperaturas programadas, de forma que colocam o nanocatalisador como possuindo excelente estabilidade térmica, o que é bastante favorável na catálise.

2.3 Testes catalíticos

Primeiramente, calculou-se os índices de acidez dos óleos e do produto final do biodiesel.

O índice de acidez foi determinado pesando-se cerca de 1 grama de óleo em um erlenmeyer com capacidade de 125 mL. Foi adicionado 10mL da solução (1:1) álcool etílico (C₂H₅OH) e tolueno (C₇H₈) no erlenmeyer contendo óleo de fritura, um outro contendo sebo bovino, outros dois com biodiesel final de cada óleo e um outro sem amostra (prova em branco).

Em seguida adicionou-se 4 gotas de fenolftaleína 1% (indicador de viragem), em todos os erlenmeyers, para que se possa fazer a titulação com hidróxido de sódio (NaOH) ou hidróxido de potássio (KOH) numa concentração de 0,01 mol/L ou 0,1mol/L., Metodologia, Resultados e Discussão (apresentar os resultados das análises iniciais – quando tratar-se de pesquisas em andamento - podendo inserir tabelas, gráficos ou figuras), Conclusões e Referências Bibliográficas.

Para os cálculos de índice de acidez, utiliza-se a seguinte expressão:

$$I.A. = \frac{(V - PB) \cdot F \cdot M \cdot (56\text{g/mol de KOH) ou (40g/mol de NaOH)}}{P}$$

Onde:

V = volume de NaOH ou KOH gasto pela amostra (mL)

P = massa pesada da amostra em gramas;

F = fator de correção;

PB = volume gasto na prova em branco;

M = molaridade do NaOH ou KOH;

Os testes foram realizados em triplicata.

A Tabela 2 mostra os valores dos índices de acidez e a conversão do biodiesel após os valores serem colocados na fórmula já citada.

	Índice de Acidez	Conversão
Sebo Bovino	5,41	-
Óleo de Fritura	4,48	-
Biodiesel do Sebo	2,05	62%
Biodiesel do óleo de fritura	1,12	75%

Tabela 2 – Índices de Acidez e conversão

Para o sebo bovino, a conversão do produto final foi de 62%, e para o óleo de fritura foi de 75%. Certamente, por possuir um menor Índice de Acidez, o catalisador se mostrou mais eficiente para o óleo de fritura.

4. CONCLUSÃO

A síntese por reação de combustão foi eficiente na produção de nanocatalisadores de Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe₂O₄ com estrutura tipo espinélio, estes são materiais promissores para as reações de esterificação do óleo de fritura e do sebo bovino para obtenção do biodiesel, o que ressalta a grande viabilidade de se produzir nanocatalisadores por reação de combustão em grande escala para uso industrial. Porém, para as condições estudadas o nanocatalisador se mostrou mais eficiente no óleo de fritura.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1] CAMPOS, A. A.; CARMÉLIO, E. C. Construir a diversidade da matriz energética: o Biodiesel no Brasil, publicado no Livro Biocombustíveis: a energia da controvérsia. ABRAMOVAY, R., (organizador). São Paulo: Editora Senac. São Paulo - SP, p. 60 - 97, 2009.

[2] SCHUCHARDT, U.; SERCHELLI, R.; VARGAS, R. M. Transesterification of vegetable oils: a review. Journal Brazilian Chemical Society. São Paulo – SP, v. 9, n. 1, p. 199-210, 1998.

[3] 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.

[4] 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.

