

SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO DA FERRITA Ni-Zn E AVALIAÇÃO DO DESEMPENHO CATALÍTICO NA TRANSESTERIFICAÇÃO E ESTERIFICAÇÃO SIMULTÂNEA DO ÓLEO RESIDUAL

Adriano Lima da Silva ¹

Ana Flávia Felix Farias ²

Ana Cristina Figueiredo de Melo Costa ³

INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, pesquisas sobre combustíveis renováveis e sustentáveis foram altamente priorizadas em muitos países ao redor do mundo. Ao mesmo tempo, é necessário reduzir os impactos ambientais, em especial os relativos ao aquecimento global, sob o aspecto de emissões de gases de efeito estufa, como os CO_x, NO_x, SO_x, C_xH_y, cinzas e outros compostos orgânicos que são liberados para a atmosfera devido a queima de combustíveis fósseis. Um dos principais substitutos de combustíveis fósseis é o biodiesel, um combustível renovável que compreende monômeros de ácidos graxos provenientes de óleos vegetais ou animais, assim como gorduras residuais estas ricas em ácidos graxos livres, que são facilmente consumidos e transformados em biodiesel por meio de reações químicas relativamente simples as quais são aceleradas em sua maioria por catalisadores (Gan *et al.*, 2012).

As ferritas do tipo espinélio, são materiais estáveis termicamente e quimicamente, de baixo custo, de fácil processamento (reação de combustão), apresentam boas propriedades magnéticas, baixa perda dielétrica e elevada resistividade elétrica. Possuem amplas aplicações tecnológicas tais como: produção de sensores eletrônicos, dispositivos de memória, gravação magnética, portadores de drogas na biomedicina, dispositivos de ressonância magnética, ferrofluido e na produção de catalisadores heterogêneos com ampla e consolidada aplicação no campo da catálise (Ho *et al.*, 2014; Kesavamoorthi e Raja, 2016; Veena *et al.*, 2016).

Várias espécies de oleaginosas atuam como matéria prima para obtenção do biodiesel, tais como os óleos vegetais: girassol, babaçu, amendoim, pinhão manso, soja, óleo de algodão, e outros materiais gordurosos, como as gorduras animais ou óleos e gorduras residuais (OGR), dentre outras (Avhad e Marchetti, 2015). No entanto, o biodiesel produzido a partir de óleos comestíveis refinados contribui com mais de 70% do custo total de produção e representa um grande desafio na comercialização e na disseminação de seu uso. Além disso, a indústria de biodiesel enfrenta pressão diante do recente debate sobre "alimentos versus combustível". Desse modo, resíduos de óleo (OGR) como matéria-prima é uma alternativa barata e ambientalmente amigável para produção de biodiesel, portanto com o objetivo de viabilizar este processo, o uso de OGR tem recebido destaque por ser utilizado como um complemento para a produção nacional e garantir o correto direcionamento deste resíduo (Gan *et al.*, 2012).

Assim, este estudo propõe avaliar reprodutibilidade da síntese do sistema Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe₂O₄ por reação de combustão, para aplicação na produção de biodiesel por reação de transesterificação e esterificação simultânea (TES) do óleo residual.

METODOLOGIA

¹ Doutorando do Programa de Pós Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais - UFCG, adrianolimadasilva@hotmail.com;

² Pesquisadora PNPd/CAPES - UFCG, anaffr@hotmail.com;

³ Professora Titular UAEMa-UFCG, Orientadora, ana.costa@ufcg.edu.br;

Com o objetivo de avaliar a reprodutibilidade da ferrita Ni-Zn foram realizadas seis sínteses do catalisador ferrítico Ni-Zn por reação de combustão utilizando-se a mistura dos nitratos de ferro (969,6g/mol), níquel (145,40 g/mol) e zinco (148,73 g/mol), como reagentes oxidantes, e a ureia (410,40g/mol) como combustível. Estes foram calculados de acordo com as valências dos elementos reativos estabelecidos pela estequiometria da reação de acordo com os conceitos da química dos propelentes e explosivos (Jain, 1981) e todos os reagentes utilizados possuem grau de pureza 98-99%. A mistura de nitratos metálicos combustível foi submetida ao aquecimento direto em um reator cônico de aço inox com capacidade de 200 g/batelada, projetado para síntese de combustão em escala piloto (Costa e Kiminami, 2012). Os produtos das reações foram desaglomerada em um almofariz e peneirada em malha ABNT 325 mesh (44 μ m), em seguida foram misturados e a mistura foi caracterizada estruturalmente por DRX (X BRUKER (modelo D2 PHASER, radiação Cu-K α), BET (Quantachrome modelo Nova 3200), morfologicamente por MEV (Shimadzu, modelo SuperScan SS500) e testado cataliticamente nas rotas metflica e etflica. Os testes foram realizados em triplicata e conduzidos em um reator de aço inox, o qual encamisou um copo de borossilicato de volume útil de 80 mL, pressurizado, composto de um duto para entrada de termopar e acoplado a um manômetro. O aquecimento do sistema foi promovido por uma placa com aquecimento e agitação magnética. As condições de processo foram: temperatura 180 °C, 1 h, razão molar óleo: álcool de 1: 12 e porcentagem de catalisador 2% em relação a 20 g de massa do óleo.

O óleo residual utilizado foi obtido por um seguimento comercial localizado na cidade de Campina Grande-PB, e foi previamente filtrado em papel filtro (f15,00 \pm 0,15 cm) a fim de retirar materiais em suspensão, e assim conduzido aos testes catalíticos. Para os testes foram utilizados álcool etílico (Dinâmica – 99,5%) e metílico (Dinâmica - 99,8%). O produto resultante das reações, após adequada purificação foram analisado quanto à conversão em ésteres metílico/etílico, por cromatografia a gás usando cromatográfico VARIAN 450c com detector de ionização de chama em uma coluna capilar curta DB1 da J&W Scientific.

DESENVOLVIMENTO

O biodiesel é um biocombustível renovável que pode ser produzido a partir da transesterificação e/ou esterificação de matérias graxas (gorduras de origem vegetal ou animal) as quais reagem com o álcool de cadeia curta (metanol ou etanol) em presença de um catalisador, resultando em ésteres de ácidos graxos de alta qualidade e grande potencial para a substituição de óleo diesel. Pode ser obtido em escala laboratorial ou industrial de forma que atenda à especificação contida no Regulamento Técnico nº 3/2014, parte integrante da Resolução ANP nº 45, de 25 de agosto de 2014, ou legislação que venha a substituí-la (ANP, 2019).

A presença e a natureza do catalisador utilizado na reação de obtenção de biodiesel são de fundamental importância na conversão de ésteres. Os catalisadores habitualmente utilizados são os básicos homogêneos, uma vez que conseguem elevadas conversões em condições brandas de operação. No entanto, seu uso também provoca algumas dificuldades no processo de produção do biodiesel, pois devido à possibilidade de formar sabões, o que pode dificultar a separação do biodiesel, requerem a utilização de matérias-primas com baixo teor de ácidos graxos livres e de água; além de não poderem ser recuperados. Por outro lado, o uso de catalisadores heterogêneos permite a recuperação e a reutilização do catalisador, torna a purificação do produto mais simples, envolve um menor consumo de energia e água e um menor custo também na recuperação do glicerol (Cebin *et al.*, 2012; Atadashi *et al.*, 2013; Almeida *et al.*, 2016).

Dentre os materiais cerâmicos amplamente utilizados como catalisadores, os óxidos metálicos ferrimagnéticos são uma importante classe de compostos e, entre eles as ferritas são os materiais mais proeminentes em estudos voltados à catálise heterogênea, em virtude da sua estrutura de espinélio inverso, que resulta em excelentes propriedades, tais como excelentes propriedades eletromagnéticas, resistência à corrosão, alta área superficial e atividade catalítica. Como exemplo, as ferritas mistas Ni-Zn e Ni-Cu-Zn, que reúnem características e propriedades potencialmente adequadas para catálise na produção de biodiesel (Dantas *et al.*, 2017; Silva, *et al.*, 2017; Silva, 2018; Silva *et al.*, 2019).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Figura 1(a) encontra-se ilustrada a variação da temperatura em função do tempo para as seis reações de combustão realizadas, em (b) está ilustrada as imagens do processo de síntese de reação de combustão, escolhida aleatoriamente.

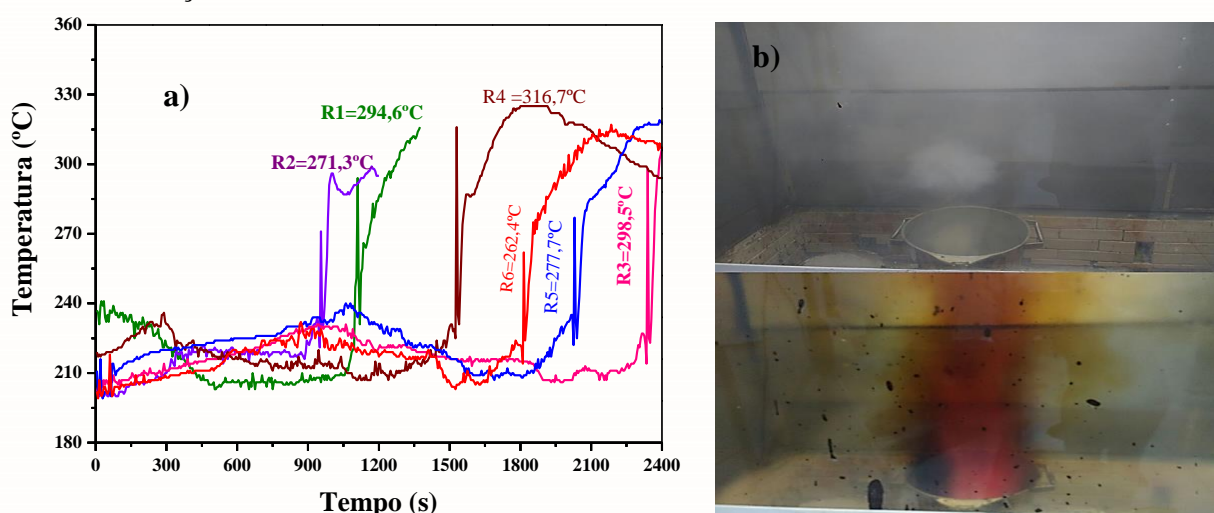


Figura 1: (a) Perfil de temperatura atingida durante as sínteses de reação por combustão, (b) Imagens de reações de combustão aleatórias obtidas nas sínteses do sistema $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$.

As imagens obtidas durante as reações de combustão foram realizadas para promover a observação das características gerais do comportamento reacional, realizadas para o catalisador $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$. De maneira geral, mediante a Figura 1(a), observa-se que as variações da temperatura em função do tempo das reações de combustão oscilam em função das condições diárias no momento da síntese. Entretanto, pode-se também observar que os perfis das curvas das reações foram semelhantes entre si com temperaturas relativamente baixas variando desde 262,4°C até 316,7°C, porém com tempo total de reação e temperaturas máxima de combustão diferente. Em todas as sínteses, foi observado um comportamento típico da combustão, ou seja, inicialmente apresentarem oscilações nas suas respectivas temperaturas, até atingir a temperatura de ignição, a partir das quais se observa um evento brusco de elevação de temperatura até alcançar a temperatura máxima de combustão e um posterior decaimento das temperaturas em decorrência do resfriamento do sistema de combustão.

O processo reacional ilustrado na Figura 1(b) transcorreu basicamente nas seguintes etapas: início da reação, onde ocorre evaporação da umidade, seguida da liquefação dos reagentes, havendo pouca liberação de fumaça; seguido de um aumento de viscosidade, iniciando a formação do “cogumelo” com um desprendimento de gás excessivo, seguido do processo de ignição da combustão dos reagentes onde ocorre a formação de chama alaranjada em meio à contínua liberação de gases e consequente explosão com desprendimento de flocos

do produto reacional, finalizando a reação com a redução ou eliminação dos gases. Não houve, portanto uma variação significativa nas características gerais de sínteses das ferritas obtidas, indicando uma boa reprodutibilidade da reação.

Uma vez que ficou comprovada a reprodutibilidade das reações por meio do comportamento reacional (Figura 1), foram obtidos para a amostra FNZ, proveniente da mistura dos produtos das seis sínteses realizadas, os dados estruturais através a curva de difração de raios-X e as características superficiais pelo método BET (Brunauer-Emmet-Teller), que estão ilustrados na Figura 2.

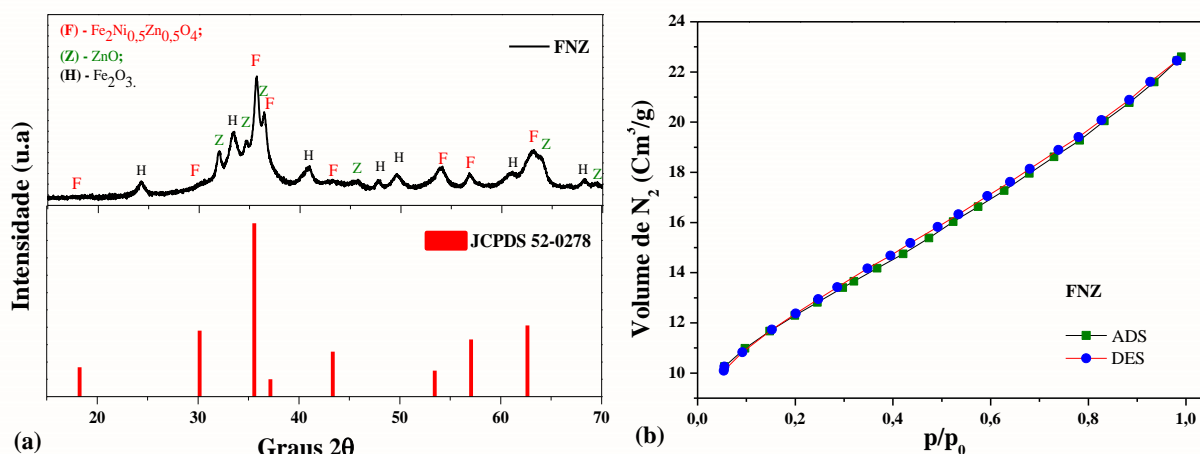


Figura 2: (a) Difratoograma de raios-X e (b) Isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio da amostra FNZ.

De acordo com o difratograma (Figura 2a) foi possível observar que o produto formado apresenta característica polifásica, uma vez que como fase cristalina majoritária, o espinélio inverso (F), identificado pela ficha padrão JCPDS 52-0278, além das fases secundárias de óxido de zinco (Z) e óxido de ferro na forma de hematita (H), identificadas mediante as fichas padrão JCPDS 36-1451 e 40-1139. Os dados de difração indicaram também que a amostra FNZ foi obtida com baixa cristalinidade (48%) e tamanho médio de cristalito de 24 nm.

Para avaliar as características superficiais da ferrita FNZ foi obtida a curva isoterma de adsorção/dessorção de N₂ mediante o ensaio de BET (Figura 2b), onde foi possível observar um apresentou perfil de isoterma do tipo II, que caracteriza um processo de adsorção que ocorre e materiais não porosos ou macroporosos. A discreta histerese formada apresenta um perfil de loop do tipo H3 com tendência singular para loop do tipo H2, o que indica presença de sólidos com poros de diversos tipos de formatos e tamanhos, geralmente desordenados sem morfologia definida ou em forma de fendas estreitas com indicações de estrangulamento, observados em agregados não rígidos de partículas tipo placas (Alothman, 2012). A análise de área superficial (S_{BET}) obtida pelo método BET foi de $42 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, corroborando com valores observados na literatura (Dantas *et al.*, 2017) que obteve ferrita Ni-Zn por reação de combustão com área de $49 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$.

As imagens de MEV (Figura 3) ilustram as características morfológicas para a amostra FNZ, as quais possibilitaram perceber aspectos de blocos irregulares frágeis com uma elevada porosidade advinda possivelmente do processo de síntese por combustão. É possível inferir ainda que as amostras possuem poros, visíveis com placas aglomeradas possivelmente adsorvidas fisicamente sobre a superfície das ferritas com aparência de finos flocos. De uma forma geral, observa-se que a amostra apresentou vazios e poros que pode ser atribuído à libertação de grandes quantidades de gás durante o processo de combustão. É possível inferir ainda que as partículas estão ligadas fracamente de forma interparticular com ligações secundárias do tipo Wandervalls.

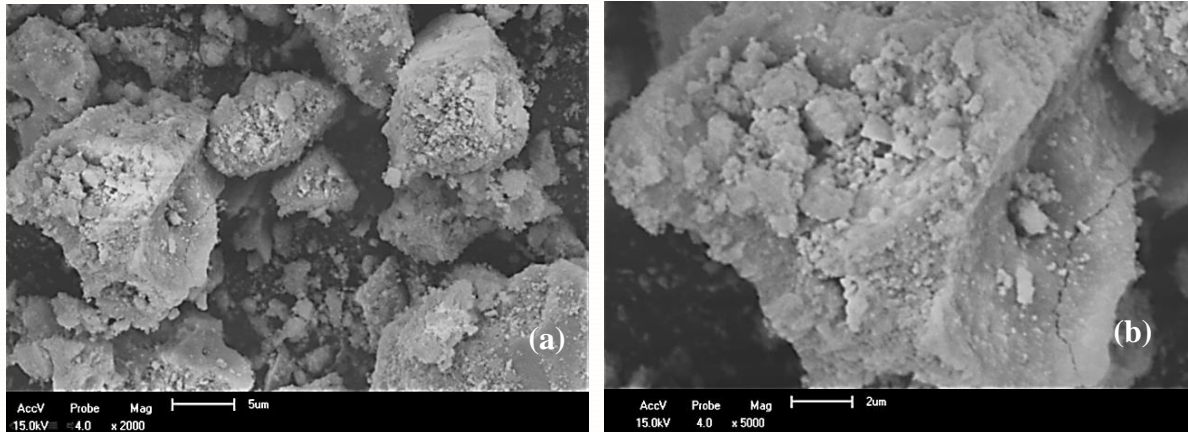


Figura 3: Microscopia eletrônica de varredura da amostra FNZ com aumentos de 2000X(a) e 5000X(b).

A Figura 4 ilustra o desempenho catalítico e rendimento mássico obtido a partir das reações de TES catalisadas com a amostra FNZ.

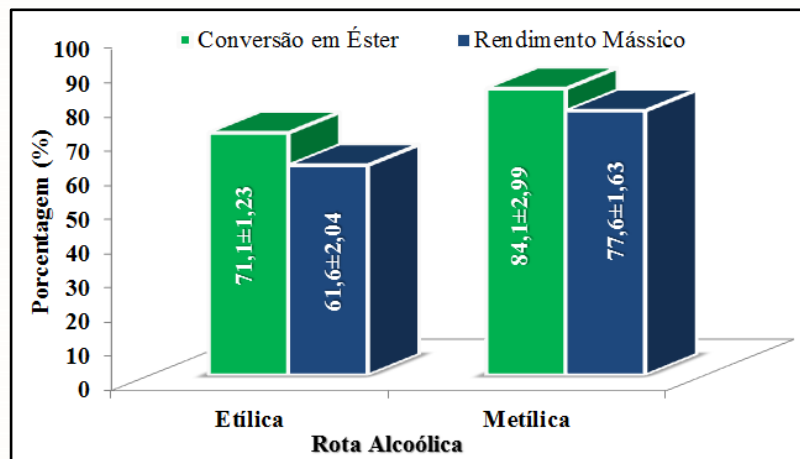


Figura 4: Percentuais conversão do óleo residual em ésteres etílicos e metílicos obtidos em presença do catalisador FNZ e os rendimentos práticos de biodiesel em massa obtidos.

De acordo com resultados dos testes catalíticos, foi possível observar que de maneira geral a ferrita Ni-Zn se mostrou ativa e favoreceu a conversões em ésteres de ácidos graxos, na metanólise: 84,1% e na etanólise, 71,1%. Os dados possibilitaram observar também valores de rendimentos mássicos satisfatórios nas duas rotas alcoólicas avaliadas e os perfis de rendimentos mássicos de biodiesel obtidos foram sempre inferiores aos de conversões em ésteres. A melhor atividade catalítica foi obtida pela rota metílica, uma vez que é comprovado que o metanol é mais reativo e o mais usado nestas reações por razões de natureza física e química (cadeia curta e polaridade), justificando o fato das reações de TES, pela rota etílica ser mais complexa, devido ao aumento da cadeia carbônica do álcool provocar maior impedimento espacial com os triacilglicerídeos que compõem o óleo, além de dificultar a separação dos ésteres etílicos por esses possuírem maior afinidade à glicerina (Dantas, 2016).

CONSIDERAÇÕES FINAIS

O método de reação de combustão foi eficaz e promissor para obtenção de ferritas Ni-Zn com boa reprodutibilidade em pouco tempo e com baixo custo, além de conseguir obter amostras com fase majoritária do espinélio desejado $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ com traços de segunda fase.

de hematita e óxido de zinco, apresentando bons valores de área superficial ($42 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$) e morfologia caracterizada por formação de aglomerados de partículas com formato irregular, com presença de poros. Nas condições estudadas de testes catalíticos nas reações de TES, o catalisador FNZ apresentou atividade catalítica satisfatória e promissora nas duas rotas alcoólicas.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem UFCG/UAEMA, CAPES e CNPq pelo apoio financeiro.

REFERÊNCIAS

- ALMEIDA, T. A. et al. Synthesis of ethyl biodiesel from soybean oil, frying oil and chicken fat, using catalysts based on vanadium pentoxide. **Energy**, v. 97, p. 528-533, 2016.
- ALOTHMAN, Z. A review: fundamental aspects of silicate mesoporous materials. **Materials**, v. 5, n. 12, p. 2874-2902, 2012.
- ANP. Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Superintendência de Refino, Processamento de Gás Natural e Produção de Biocombustíveis. Brasil, 2019. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/>>. Acesso em: 02 Jul. 2019.
- ATADASHI, I. M. et al. The effects of catalysts in biodiesel production: A review. **Journal of industrial and engineering chemistry**, v. 19, n. 1, p. 14-26, 2013.
- AVHAD, M.; MARCHETTI, J. A review on recent advancement in catalytic materials for biodiesel production. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 50, p. 696-718, 2015. ISSN 1364-0321.
- CEBIN, Carolina Fernanda Sengling et al. Esterificação heterogênea de ácidos graxos livres em óleos residuais de fritura Heterogeneous esterification of free fatty acids in waste frying oils. **AMBIÊNCIA**, v. 8, n. 3, p. 901-908, 2012.
- COSTA, A.; KIMINAMI, R. Dispositivo para produção de nanomateriais cerâmicos em larga escala por reação de combustão e processo contínuo de produção dos nanomateriais. **Revista de Propriedade Industrial-RPI, depositada em**, v. 25, n. 01, p. 002181-3, 2012.
- DANTAS, J. Síntese, caracterização e performance catalítica de nanoferritas mistas submetidas a reação de transesterificação e esterificação via rota metálica e etílica para biodiesel. **Revista Matéria**, v. 21, n. 4, p. 1080-1093, 2016. ISSN 1517-7076.
- DANTAS, J. et al. Magnetic nanocatalysts of NiO. 5ZnO. 5Fe2O4 doped with Cu and performance evaluation in transesterification reaction for biodiesel production. **Fuel**, v. 191, p. 463-471, 2017.
- GAN, S. et al. Heterogeneous free fatty acids esterification in waste cooking oil using ion-exchange resins. **Fuel processing technology**, v. 102, p. 67-72, 2012. ISSN 0378-3820.
- HO, K.-C. et al. Biodiesel production from waste cooking oil by two-step catalytic conversion. **Energy Procedia**, v. 61, p. 1302-1305, 2014. ISSN 1876-6102.
- JAIN, S.; ADIGA, K.; VERNEKER, V. P. A new approach to thermochemical calculations of condensed fuel-oxidizer mixtures. **Combustion and flame**, v. 40, p. 71-79, 1981. ISSN 0010-2180.
- KESAVAMOORTHY, R.; RAJA, C. R. Studies on the Properties of Manganese Substituted Nickel Ferrite Nanoparticles. **Journal of Superconductivity and Novel Magnetism**, v. 29, n. 11, p. 2729-2734, 2016. ISSN 1557-1939.

SILVA, A. L. et al. Ferrosespínio Ni-Zn como Catalisador na Esterificação de Materiais Graxos de Baixa Qualidade para Produção de Biodiesel. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos** v. 12, n. 3, p. 212-218, 2017.

SILVA, A. L. D. **Catalisador $Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$ e seu Desempenho na Produção de Biodiesel Utilizando Óleo de Fritura**. 135p. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Campina Grande. 2018.

VEENA, M. et al. Effect of ^{60}Co gamma irradiation on dielectric and complex impedance properties of Dy³⁺ substituted Ni-Zn nanoferrites. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 419, p. 375-385, 2016. ISSN 0304-8853.