



## SÍNTESE DE FERRITA DO TIPO $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ E UTILIZAÇÃO COMO CATALISADOR EM REAÇÃO DE ESTERIFICAÇÃO DO ÓLEO DE SOJA PARA OBTENÇÃO DE BIODIESEL

Nathalia Oliveira Araújo<sup>1</sup>; Joelda Dantas<sup>2</sup>; Kleberon Ricardo de Oliveira Pereira<sup>3</sup>; Ana Cristina Figueiredo de Melo Costa<sup>4</sup>

<sup>1</sup> Universidade Federal de Campina Grande, Unidade Acadêmica de Engenharia Mecânica – [nathaliaoaraujo@gmail.com](mailto:nathaliaoaraujo@gmail.com)

<sup>2</sup> Universidade Federal de Campina Grande, Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais – [joeldadantas@yahoo.com.br](mailto:joeldadantas@yahoo.com.br)

<sup>3</sup> Universidade Federal de Campina Grande, Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais – [kleberonric@usp.br](mailto:kleberonric@usp.br)

<sup>4</sup> Universidade Federal de Campina Grande, Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais – [anacristina@dema.ufcg.edu.br](mailto:anacristina@dema.ufcg.edu.br)

### RESUMO

O desenvolvimento da sociedade e conseqüente avanço científico e tecnológico contribuem significativamente para o aumento da poluição, o que torna os problemas ambientais uma questão bastante preocupante em todo o mundo. Atualmente, os biocombustíveis têm recebido crescente destaque no mercado nacional e mundial, devido à constante preocupação com o meio ambiente e com o aquecimento global proveniente da poluição do ar ocasionada pela queima dos combustíveis fósseis. Entre os biocombustíveis está o biodiesel, que pode ser obtido por diferentes processos a partir de diversas fontes lipídicas renováveis que reagem com um álcool de baixo peso molecular na presença de um catalisador. Neste estudo, catalisador  $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$  foi sintetizado por reação de combustão para obtenção de biodiesel via esterificação de óleo de soja. A difração de raios X indicou a formação da fase espinélio invertido e o espectro de infravermelho revelou a presença das bandas vibracionais 586, 1381, 1628, 2352, 2922, 3147 e 3457  $\text{cm}^{-1}$ . As micrografias da nanopartícula magnética revelaram formação de aglomerados na forma de blocos irregulares e com baixa porosidade. O biodiesel obtido apresentou conversão de 27,28% e 96,01% quando se utilizou temperaturas reacionais de 140°C e 180°C, respectivamente.

**Palavras-chave:** nanopartícula magnética, reação de combustão, esterificação, biodiesel, biocombustível.

### 1. INTRODUÇÃO

As crescentes preocupações com o meio ambiente, principalmente com o aquecimento global proveniente da poluição do ar ocasionada pela queima dos combustíveis fósseis e as previsões de que as reservas de energias fósseis não ultrapassem os próximos 50 anos, têm incentivado a busca por novas fontes de combustíveis alternativos, tais como os biocombustíveis.

Dentre os biocombustíveis existentes, o biodiesel tem alcançado grande destaque econômico e tecnológico, pelo seu potencial em substituir o diesel de petróleo e devido a características intrínsecas, como ser biodegradável, possuir baixa emissão de gases poluentes e ser proveniente de fontes renováveis.

Atualmente existem 58 plantas produtoras de biodiesel autorizadas pela ANP para operação no país,



correspondendo a uma capacidade total autorizada de 21.163,51 m<sup>3</sup>/dia [ANP, 2014].

### 1.1. Esterificação

Várias alternativas têm sido reportadas para melhorar o uso dos óleos vegetais em motores do ciclo diesel. Dentre elas a esterificação, que consiste na reação de uma fonte lipídica com um álcool na presença de um catalisador. Como produto final tem-se éster alcoólico e água.

Conforme ilustrada na Figura 1, esterificação é a obtenção de ésteres, a partir da substituição de uma hidroxila (-OH) de um ácido (ácido graxo) por um radical alcoíla (-OR) de álcool de cadeia curta em presença de catalisador, dando origem a monoésteres de ácidos graxos. [SUAREZ et al., 2007].

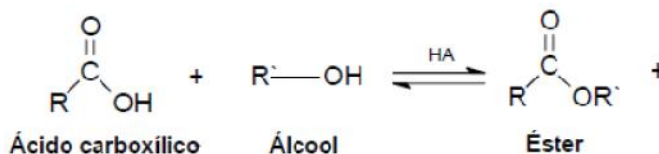


Figura 1: Reação de esterificação.  
FABIANO et al., [2007].

O processo de esterificação ocorre preferencialmente com alcoóis de baixo peso molecular, sendo metanol o mais utilizado pelo custo. [FABIANO et al., 2007].

### 1.2. Catalisadores para biodiesel

Industrialmente, a produção de biodiesel resulta de um processo catalítico homogêneo realizado com metanol e, em geral, na presença de hidróxido de sódio ou potássio como catalisador. Estes catalisadores possuem baixo custo e fornecem altos níveis de conversão do triglicerídeo ao éster metílico correspondente [MA, HANNA, 1999]. Por outro lado, possuem várias desvantagens [VICENTE et al, 2004; FUKUDA et al, 2001], entre as quais, pode-se destacar a

formação de sabão tanto pela neutralização de ácidos graxos livres presentes no óleo quanto pela saponificação do triglicerídeo, a difícil remoção destes catalisadores, que encarece o produto final, a impossibilidade de reciclagem, a geração de grande quantidade de rejeito, a dificuldade de recuperação da glicerina e a presença de água e ácidos graxos livres, que interferem na reação.

Daí o interesse em substituir esses catalisadores por catalisadores heterogêneos, uma vez que estes são de procedimentos operacionais mais fáceis e reduzem significativamente a poluição ambiental. Pinto et al. [2005] publicaram uma revisão apresentando claramente esta tendência e os catalisadores que vêm sendo citados na literatura. Dentre as vantagens do emprego de catalisadores heterogêneos, pode-se destacar: a facilidade de separação e purificação do biocombustível do meio reacional; a recuperação do catalisador por filtração ou centrifugação; a recuperação do excesso de álcool por destilação e a separação da glicerina do biocombustível por decantação; a reutilização do catalisador heterogêneo e a não produção de sabão quando este é usado.

Dos catalisadores heterogêneos citados atualmente na literatura, os materiais cerâmicos representam importantes produtos comerciais para indústrias, que por sua vez tem se destacado, entre outros, para obtenção destes catalisadores.

### 1.3. Uso de ferritas para obtenção de biodiesel

Os catalisadores sólidos possuem várias vantagens sobre os ácidos minerais e enzimas, devido a sua atividade, seletividade, tempo de uso, facilidade na sua remoção e reuso [TIAN et al., 2010]. Estas características tornam as nanopartículas magnéticas extremamente atrativas para aplicações



em catálise, principalmente pelas elevadas áreas de superfícies que fazem as partículas serem superparamagnéticas, o que segundo Tristão [2010] provoca um aumento significativo na sua reatividade, desempenhando um papel eminente em processos químicos, pelo aumento dos sítios catalíticos na superfície do catalisador.

Além de todas as características citadas, o uso deste nanomaterial como catalisador possibilita a fácil separação do produto reacional por atração magnética, por intermédio da aplicação de um campo magnético (ímã), podendo ser regenerado e reutilizado várias vezes nas etapas de processos químicos como transesterificação e esterificação. A remoção das nanopartículas em suspensão do meio em que estão, por separação magnética, é relativamente rápida e de fácil operação, requerendo equipamentos simples, eliminando a etapa da centrifugação ou filtração [SAFARIK e SAFARIKOVÁ, 1999].

Associado a estas vantagens, a ferrita Ni-Zn é facilmente obtida por métodos de processamento economicamente viáveis e com características nanoestruturais.

Diferentes composições de ferritas tipo espinélio vêm sendo estudadas avaliando seu uso nos processos de esterificação e transesterificação via rota metálica e etílica para produção de biodiesel a partir de oleaginosas como a soja.

Barbosa et al. [2012], através da esterificação do óleo de soja, utilizando ferritas do tipo Ni-Zn, alcançou uma conversão aproximada de 90%.

Assim, o objetivo deste trabalho é avaliar o uso da NPM mista Ni-Zn como catalisador na esterificação do óleo de soja para produção de biocombustível.

## 2. METODOLOGIA

### 2.1. Materiais

Os reagentes utilizados na síntese por combustão da nanopartícula magnética e obtenção do biodiesel foram:

- nitrato de ferro nonohidratado -  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  99%;
- nitrato de zinco hexahidratado -  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  99%;
- nitrato de níquel hexahidratado -  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  98%;
- uréia (combustível).
- metanol comercial com 98% PA;
- ácido oleico;
- óleo de soja comercial.

### 2.2. Síntese dos nanocatalisadores por reação de combustão

Para obtenção dos nanocatalisadores magnéticos com composição  $(\text{Ni-Zn})\text{Fe}_2\text{O}_4$ , os reagentes metálicos e o combustível foram misturados diretamente em recipiente de aço inox desenvolvido especificamente para síntese de combustão [COSTA e KIMINAMI, 2012]. O recipiente foi submetido ao aquecimento em placa com resistência até atingir a auto-ignição (combustão).

A composição inicial da solução foi calculada baseada na valência total dos reagentes oxidantes e redutores, baseado na teoria dos propelentes e explosivos conforme descrito por Jain et al., [1981].

A amostra sintetizada, que foi obtida sob a forma de flocos porosos, foi peneirada em malha 325mesh (abertura 45 mm).

### 2.3. Processo catalítico

Para as reações de esterificação, inicialmente misturou-se 15% de ácido oleico ao óleo de soja. A esta solução foi adicionado álcool metílico na proporção molar óleo:álcool de 1:15 e 3% de catalisador. As reações foram realizadas



em reator de aço inox, sob agitação magnética por quatro horas, onde variou-se a temperatura da reação, que foram de 140°C e 180°C. As amostras foram caracterizadas por cromatografia gasosa para verificação do teor de éster.

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Figura 2 está apresentada a curva de difração de raios-X para a nanopartícula magnética NiZn.

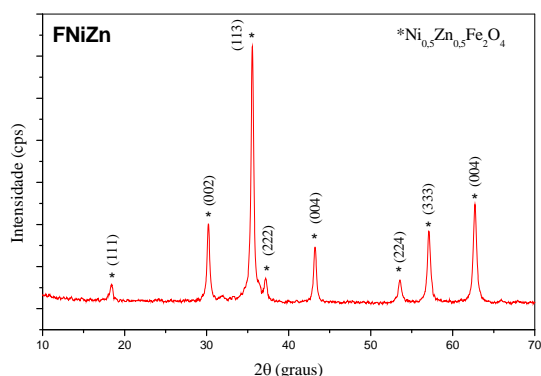


Figura 2: Curvas de difração de raios-X da nanopartícula magnética Ni<sub>0,5</sub>Zn<sub>0,5</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

O resultado mostra apenas a formação da fase espinélio invertido. Este resultado se encontra de acordo com o encontrado por Lazarevic et al. [2015] e Džunuzovi et al. [2015] e confirma que a reação de combustão foi bem sucedida no sentido de formar um material cristalino.

Na Figura 3 encontram-se apresentados os espectros de FTIR da nanopartícula magnética NiZn.

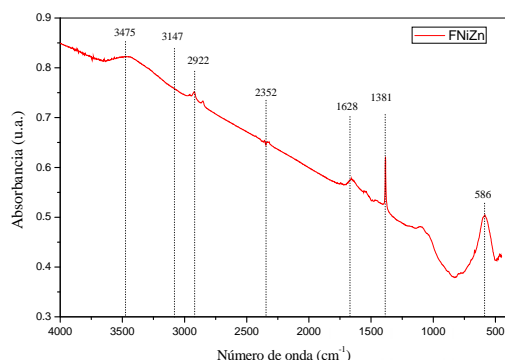


Figura 3: Espectro de infravermelho da nanopartícula magnética Ni<sub>0,5</sub>Zn<sub>0,5</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

Com base nestes resultados verificou-se a presença das bandas vibracionais 586, 1381, 1628, 2352, 2922, 3147 e 3475 cm<sup>-1</sup> para a amostra de nanopartícula magnética.

- A banda 586 cm<sup>-1</sup> refere-se ao estiramento intrínseco da ligação Fe-O-. Segundo Shirsath et al. [2010], esse valor pode variar conforme às diferentes distâncias da ligação Fe-O- nos sítios tetraédricos e octaédricos. Esta variação pode estar relacionada às condições da reação, tamanho do grão e densidade do material.

- A banda vibracional 1381 cm<sup>-1</sup> é atribuída à presença do íon NO<sup>3-</sup>;

- A banda 1628 cm<sup>-1</sup> refere-se à água adsorvida;

- A banda vibracional a 2352 cm<sup>-1</sup> se refere à presença do CO<sub>2</sub> atmosférico;

- As bandas 2922 e 3475 cm<sup>-1</sup> decorrem do resíduo de carbono proveniente do agente complexante (ureia).

Na Figura 4 é apresentada a morfologia da nanopartícula magnética NiZn, obtida por microscopia eletrônica de varredura (MEV).

De acordo com Costa [2003], verifica-se que o tamanho reduzido das partículas levou à formação de aglomerados na forma de blocos irregulares e com baixa porosidade, provavelmente devido a pouca liberação de gases de combustão durante a reação. Estes aglomerados, por sua vez, são constituídos por partículas finas ligadas por forças fracas, o que torna este material de fácil desaglomeração, tal como descrito por Dantas [2012].

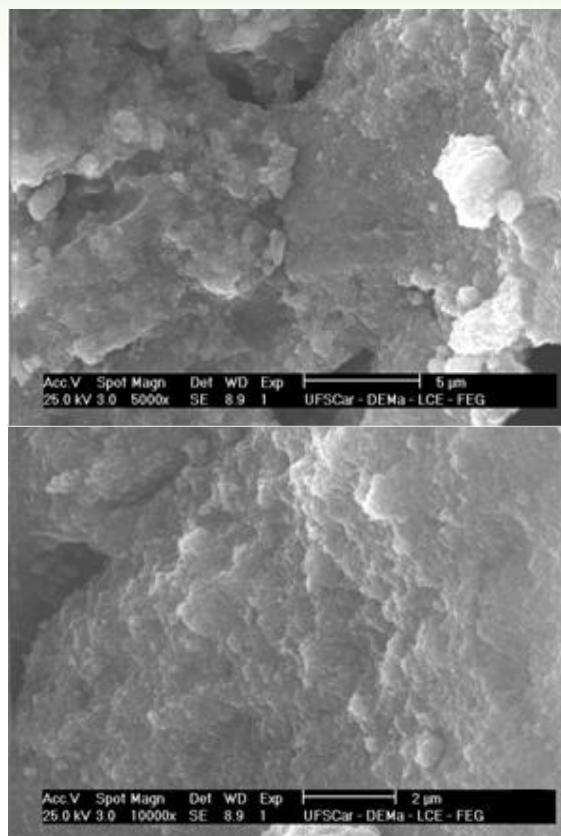


Figura 4: Morfologia por MEV da nanopartícula magnética  $Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$  com aumentos de 5000x e 10000x.

Na tabela 1 estão apresentados os resultados para a conversão de biodiesel obtido via esterificação metílica do óleo de soja.

Tabela 1 – Resultados para conversão de biodiesel.

Temperatura	Conversão
140°C	27,28%
180°C	96,01%

Os resultados apontam para uma melhora significativa na conversão de ésteres para um aumento de 40°C na temperatura de reação.

#### 4. CONCLUSÕES

A síntese por reação de combustão foi eficiente na produção de nanopartículas magnéticas. Os resultados das caracterizações da nanopartícula

revelaram a formação do material com características que a fazem promissora para atividade catalítica em reação de esterificação metílica de óleo de soja para obtenção de biodiesel. A temperatura desta reação influenciou fortemente o resultado, sendo a temperatura de 180°C mais eficaz, chegando a 96,01% da conversão de ésteres.

#### 5. AGRADECIMENTOS

Ao Programa Institucional de Bolsas de Iniciação Científica – PIBIC/CNPq/UFSC.

Ao Laboratório de Síntese de Materiais Cerâmicos – LabSMac/UAEMA/UFSC.

#### 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Boletim mensal do biodiesel - Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis - Dezembro 2014 Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/?pg=73584&m=&t1=&t2=&t3=&t4=&ar=&ps=&cachebust=1422360133732>>. Acesso em 28/01/2015.

BARBOSA, D. C.; MENEGHETTI, S. M. P.; MENEGHETTI, M. R.; DANTAS, J.; CUNHA, R. B. L.; COSTA, A. C. F. M. **Desenvolvimento de novos sistemas catalíticos a base de óxidos ternários com propriedades magnéticas, para produção de biodiesel por esterificação.** XXIII Congresso Iberoamericano de Catálises, 2012.

COSTA, A. C. F. M. e KIMINAMI, R. H. G. A. **Dispositivo para produção de nanomateriais cerâmicos em larga escala por reação de combustão e processo contínuo de produção dos nanomateriais.** Depósito de patente. Revista de Propriedade Industrial – RPI, depositada em 25/01/2012, recebendo o nº BR 10 2012 002181-3.



COSTA, A. C. F. M., MORELLI, M. R., KIMINAMI, R. H. G. A. **Ferritas Ni-Zn: síntese por reação de combustão e sinterização.** Cerâmica, vol.49, N° 311, 2003.

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, 126p. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Campina Grande, Programa de Pós Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Campina Grande-PB.

DŽUNUZOVI, A. S., ILI, N. I., VIJATOVI PETROVI, M. M., BOBI, J. D., STOJADINOVI, B., DOH EVI - MITROVI, Z., STOJANOVI, B. D. **Structure and properties of Ni-Zn ferrite obtained by auto-combustion method.** Journal of Magnetism and Magnetic Materials, N° 374, p.245-251, 2015.

FUKUDA, H.; KONDO, A.; NODA, H. **Biodiesel fuel production by transesterification of oils.** Journal of Bioscience and Bioengineering, v. 92, p. 405-416, 2001.

JAIN, S. R.; ADIGA, K. C. **A new approach to thermo chemical calculations of condensed fuel-oxidizer mixture Combustion.** Flame, v.40, p. 71-79, 1981.

LAZAREVIC, Z. Z., MILUTINOVIC, A. N., JOVALEKIC, C. D., IVANOVSKI, V. N., DANEU, N., MADAREVIC, I., ROMCEVIC, N. Z. **Spectroscopy investigation of nanostructured nickel-zinc ferrite obtained by mechanochemical synthesis.** Materials Research Bulletin N°63, p.239-247, 2015.

MA, F.; HANNA, M. A. **Biodiesel Production: A Review.** Bioresource Technology, v. 70, p. 1-15, 1999.

PINTO, A. C.; GUARIEIRO, L. L. N.; REZENDE, M. J. C.; RIBEIRO, N. M., TORRES, E. A.; et al. **Biodiesel: an overview.** Journal of Brazilian Chemistry Society, vol. 16, N° 6b, p.1313-1330, 2005.

SAFARIK, I.; SAFARIKOVÁ, M. **Use of magnetic techniques for isolation of cells.** Journal of Chromatography B, v.722, p.33-35, 1999.

SHIRSATH, S. E.; TOKSHA, B. G.; KADAM, R. H.; PATANGE, S. M.; MANE, D. R.; JANGAM, G. S.; GHASEMI, A. **Doping eFMctof Mn<sup>2+</sup> on the magnetic behavior in Ni-Zn ferrite nanoparticles prepared by sol-gel auto-combustion.** Journal of Physics and Chemistry of Solids, v. 71, p.1669-1675, 2010.

SUAREZ, P. A. Z.; SANTOS, A. L. F.; RODRIGUESE, J. P.; ALVES, M. B. **Biocombustíveis a partir de óleos e gorduras: desafios tecnológicos para viabilizá-los.** Química Nova, vol. 32, N° 32, p. 768-775, 2009.

TIAN, Q.; LI, J.; WANG, Q.; WANG, S.; ZHANG, X. **Structure and magnetic properties of Ni<sub>0.11</sub>Zn<sub>x</sub>Co<sub>0.03</sub>Fe<sub>2.86-x</sub>O<sub>4</sub> ferrite. Films deposited on Ag-coated glass substrates by wet chemical method.** Thin Solid Films. v. 518, Issue 1, p. 313-318, 2010.

TRISTÃO, J. C. **Materiais nanoestruturados magnéticos à base de ferro recobertos por carbono: síntese, caracterização e aplicações.** 2010, 200p. Tese de Doutorado, Universidade Federal de Minas Gerais, Programa de Pós-Graduação em Química. Belo Horizonte - MG.



VICENTE, G.; MARTÍNEZ, M.; ARACIL, J.  
***Integrated biodiesel production: a  
comparison of different homogeneous  
catalysts systems.*** Bioresource  
Technology, v. 92, p. 297-305, 2004.