

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE FERRITAS DE COBALTO E AVALIAÇÃO DO DESEMPENHO NA TRANSESTERIFICAÇÃO METÍLICA DE DUAS FONTES LIPÍDICAS

R. B. L. Cunha^{1*}, B. B. Dantas², A. S. Silva², A. C. F. M. Costa¹

¹UAEMa / UFCG; Av. Aprígio Veloso - 882, Bodocongó, 58109-970, Campina Grande - PB, Brasil; e-mail: rodrigobl@yaho.com.br

²UAEQ / UFCG; Av. Aprígio Veloso - 882, Bodocongó, 58109-970, Campina Grande - PB, Brasil; e-mail: adriano_santana@yaho.com.br

RESUMO

Os óleos de algodão e soja são duas matrizes lipídicas que podem ser utilizadas na obtenção do biodiesel, mediante o uso de catalisadores homogêneos, os quais elevam os custos operacionais. O uso de catalisadores heterogêneos pode remediar tal problemática. Assim, o presente estudo objetivou avaliar a aplicação do catalisador heterogêneo CoFe_2O_4 sintetizado por reação de combustão na transesterificação metílica do óleo de algodão, soja e suas misturas (1:1). A amostra foi caracterizada por DRX e análise textural por adsorção de nitrogênio. Os testes catalíticos foram conduzidos a 200°C, razão molar óleo:álcool 1:15, 2% de catalisador e 3 horas. O resultados mostram que a síntese foi eficaz na obtenção da fase CoFe_2O_4 com área superficial de 23,75 m² g⁻¹. Os testes de transesterificação metílica do óleo de algodão, soja e de suas misturas indicou que o material em estudo resultou conversões acima de 50%. A maior eficiência foi obtida para a reação usando a mistura de óleos.

Palavras-chave: Ferrita de cobalto, reação de combustão, fontes lipídicas, transesterificação, biodiesel

INTRODUÇÃO

O biodiesel, derivado este de fontes renováveis como óleos vegetais e gordura animal se destaca internacionalmente por ser uma alternativa viável frente ao óleo diesel proveniente do petróleo.

No tocante a fonte as fontes lipídicas disponíveis, o Brasil, atualmente, tem o óleo de soja, seguida da gordura animal, óleo de algodão entre outras fontes, como principais matérias primas para a produção de biodiesel. De janeiro a março de 2011 o Brasil produziu mais de 600 mil metros cúbicos de biodiesel, dos quais o óleo de soja e algodão ocupam cerca de 88,6 e 2,5% deste total produzido, respectivamente⁽¹⁾.

Em vista de reduzir a dependência de uma única matriz lipídica, muitas empresas vêm adotando a mistura de óleos vegetais para a síntese de biodiesel. O uso da mistura de diferentes fontes lipídicas permite um fluxo industrial contínuo, além de tornar a logística de fornecimento da matéria prima mais dinâmica, ou seja, evita a falta de matéria lipídica para o processamento.

Normalmente, o biodiesel é obtido por meio da reação de transesterificação homogênea com catalisadores homogêneos básicos, não reutilizáveis, e que exigem matéria prima de baixa acidez e de valor agregado. O emprego de catalisadores heterogêneos, por outro lado, permite a introdução de qualquer matéria prima (resíduo ou refinado) na cadeia produtiva do biodiesel.

Dentre os catalisadores heterogêneos utilizados na obtenção de biodiesel, os catalisadores sólidos nanométricos possuem potencial aplicação devido à grande área superficial, a qual eleva a área de contato entre catalisador e substrato. Além disso, estes catalisadores ainda podem ser recuperados para posterior reuso em outros processos reacionais⁽²⁾. Devido estas vantagens, nos últimos anos o uso de catalisadores sólidos nanométricos para transesterificação de óleos vegetais em biodiesel tem apresentado resultados significativos.

Em estudo desenvolvido por Santos e colaboradores, enfatizou-se a síntese e caracterização dos catalisadores $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{CoO}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{MnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ para uso na obtenção de biodiesel a partir do óleo de babaçu⁽³⁾. Os autores obtiveram taxa de conversão em ésteres dos biodieseis preparados de 66,7%; 98,2% e 68,1% para os catalisadores de $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{CoO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ e $\text{MnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$, respectivamente.

Diante disso, o presente estudo objetivou sintetizar e avaliar a aplicação da ferrita de cobalto sintetizada por reação de combustão na transesterificação metílica do óleo de algodão, soja e suas misturas (1:1).

MATERIAIS E MÉTODOS

Materiais

Para obtenção da ferrita de cobalto foram utilizados os seguintes materiais: nitrato de cobalto hexahidratado ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), nitrato de ferro nonahidratado ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$), e uréia ($\text{CO}(\text{NH}_2)_2$) todos de pureza 98%. Como fontes lipídicas utilizou-se o óleo de algodão e de soja provenientes do comércio local do município.

Síntese e caracterização dos catalisadores

Para a obtenção do catalisador usou-se para a síntese de reação de combustão um recipiente codificado R29. Os reagentes foram pesados e misturados no recipiente, formando uma mistura oxi-redutora. A proporção de cada reagente na mistura obedeceu aos conceitos da química dos propelentes, e foi calculada de acordo com as valências dos elementos reativos, de modo a favorecer a relação oxidante/combustível = 1⁽⁴⁾. As soluções preparadas de acordo com as composições estequiométricas foram submetidas ao aquecimento em uma base cerâmica com resistência elétrica (temperatura máxima em torno de 600°C) até a auto-ignição ocorrer (combustão). A amostra (catalisador) resultante na estrutura de flocos porosos foram desaglomeradas em peneira com malha #325 (abertura de 45 µm).

Uma vez sintetizado, o catalisador foi caracterizado por difração de raios-X (DRX) e análise textural por adsorção de nitrogênio (área superficial específica, volume poroso e diâmetro de poro). Os DRX's foram obtidos em difratômetro da Shimadzu (modelo 6000, radiação CuK), para identificação das fases, avaliar a cristalinidade e o tamanho do cristalito. A análise textural, para a determinação da área superficial e o tamanho médio da partícula, foi conduzida em analisador de área superficial⁽⁵⁾ e tamanho de poro da Quantachrome modelo Nova 3200e. Para o cálculo do tamanho de partícula utilizou-se a seguinte equação⁽⁶⁾:

$$D_{\text{BET}} = \frac{\rho}{\rho_p S_{\text{BET}}}$$

onde, D_{BET} é diâmetro médio equivalente (nm), S_{BET} é área superficial determinada pelo método BET (m^2/g) e ρ é densidade teórica (g/cm^3).

Teste catalítico

Para a reação de transesterificação utilizou-se como fonte lipídica óleo de algodão, óleo de soja e a mistura de óleo de soja e algodão em proporção de 1:1 (massa / massa). A reação de transesterificação metílica foi realizada em reator de aço inox, encamisado em outro reator de Teflon® de 50 mL, sem agitação e em pressão autógena.

A reação de transesterificação foi realizada a 200°C, com razão molar de óleo:álcool de 1:15, 2 % de catalisador e tempo de 3 horas. O produto obtido ao término da reação foi reservado em funil de decantação para lavagem com água destilada e posterior secagem em estufa a 105°C por 2 horas. Para os testes utilizou-se 10g de óleo.

O produto obtido na reação de transesterificação foi avaliado quanto ao teor de ésteres metílicos e sua quantificação foi por cromatografia gasosa em cromatográfico a gás Varian 450c com detector de ionização de chamas, coluna capilar de fase estacionária Varian Ultimetel "Select Biodiesel Glycerides + RG" (15m x 0,32mm x 0,45 μm). Os padrões utilizados foram internos fornecidos pela Varian.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

O difratograma de raios-X do catalisador CoFe_2O_4 , preparado pela reação de combustão encontra-se apresentado na Figura 1, e a análise deste resultado revela a formação da fase cristalina majoritária do espinélio CoFe_2O_4 (ficha padrão JCPDF 22-1086) e traços discretos da segunda fase hematita (Fe_2O_3) (ficha padrão JCPDF 40-1139). As amostras apresentaram picos de difração com uma considerável largura basal, indicando a característica nanométrica das partículas do material sintetizado, com a presença dos 7 primeiros picos principais da fase espinélio inverso.

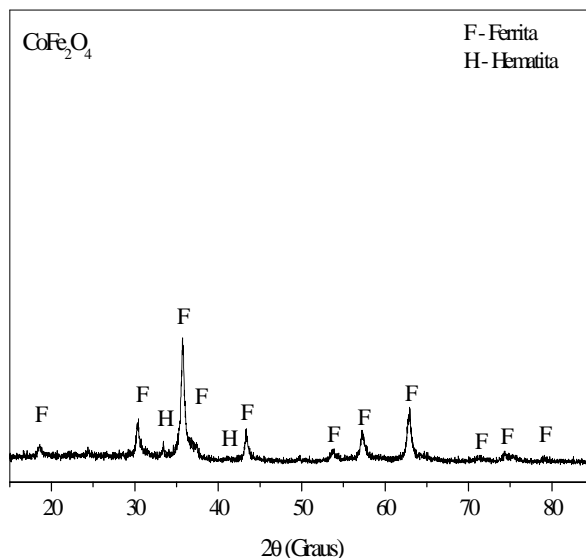


Figura 1 - Difratoograma de raios-X do catalisador de CoFe_2O_4 preparado por reação de combustão.

Os resultados referentes aos parâmetros estruturais determinados a partir dos dados de difração de raios-X, bem como a área superficial e o diâmetro de partícula calculado a partir da área superficial, estão apresentados na Tabela 1.

Tabela 1. Característica estrutural e morfológica do catalisador sintetizado.

Características	CoFe_2O_4
Cristalinidade (%)	54
Tamanho de cristalito (nm) (T_c)	19
Área superficial BET (m^2/g)	23,75
Diâmetro da partícula BET (D_p) (nm)*	48
D_p/T_c	2,526

Com relação a cristalinidade e tamanho do cristalito do catalisador CoFe_2O_4 (Tabela 1) os valores obtidos foram de 54% e de 19 nm, respectivamente. Os valores obtidos no presente estudo, para o tamanho do cristalito, foram menores que os observados por Deraz e seus colaboradores, ao estudarem a síntese de CoFe_2O_4 pelo método de combustão com diferentes razão de uréia e nitrato (U/N) (0 a 2,67)⁽²⁾. No estudo Deraz e colaboradores observaram tamanho de cristalito de 69, 63 e 71

nm para as razões U/N de 1,33; 2 e 2,67, respectivamente. Isto indica a eficiência no método de síntese na obtenção de partículas nanométricas.

No que se refere a área superficial, verificou-se inferioridade dos valores obtidos em relação aos determinados por Deraz e colaboradores, 55, 50 e 45 m² g⁻¹ para as razões U/N de 1,33; 2 e 2,67, respectivamente. Isto indicou que apesar das partículas serem nanométricas elas se encontra mais aglomeradas. Quanto ao tamanho de partícula foi de 48 nm e a relação de Dp/Tc maior que a unidade indica que as partículas são policristalinas e estão aglomeradas. O valor obtido por reação de combustão foi um pouco inferior ao determinado por Baykal e colaboradores, cerca de 64 nm, os quais estudaram a síntese de CoFe₂O₄ pelo método de combustão promovida por aquecimento em microondas e na presença da glicina, porém está na faixa que classificam as partículas como nanométricas⁽⁷⁾.

Na Figura 2 os resultados da transesterificação metílica do óleo de algodão, soja e suas respectivas misturas encontram-se apresentados.

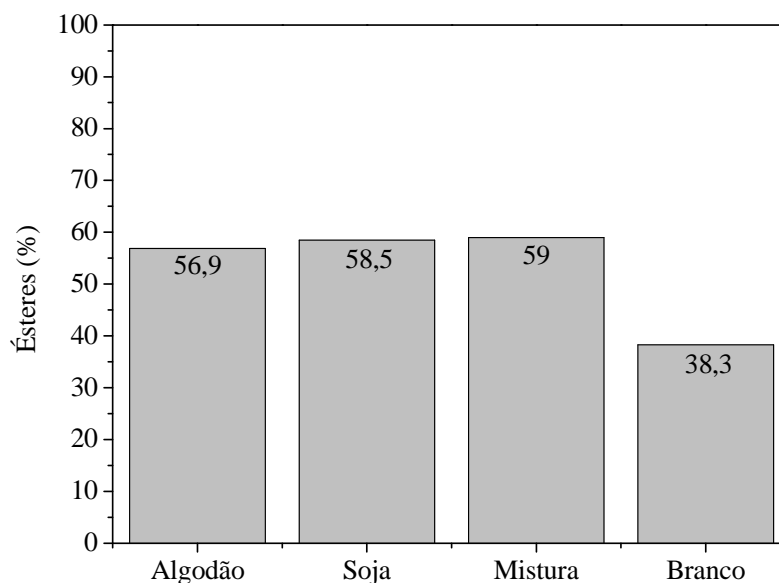


Figura 2 – Resultados em éster, obtidos na transesterificação metílica do óleo de soja, algodão e a mistura de óleo de algodão e soja, na presença de CoFe₂O₄.

A análise destes resultados indicou que o catalisador CoFe₂O₄ avaliado foi ativo para todas as fontes lipídicas e que os teores de éster apresentam valores próximos. Entretanto, com relação à eficiência do catalisador em relação ao teste em branco, observou-se diferenças de 20,2; 18,6 e 20,7; para os óleo de algodão, soja e sua mistura, respectivamente.

CONCLUSÕES

Conforme os resultados obtidos se conclui que o método de reação por combustão foi eficiente para obtenção de catalisadores destinados a produção de biodiesel com boa área superficial e característica nanométrica das partículas. O catalisador CoF_2O_4 foi ativo na reação de transesterificação metílica do óleo de soja, algodão e suas misturas. A mistura de óleo de algodão e soja pode ser utilizada na obtenção de biodiesel.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPq, RENAMI-CNPq, INAMI-CNPq, ao, pelo suporte financeiro.

REFERÊNCIAS

1. BRASIL. Ministério de Minas e Energia. Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. **Resolução nº 4, de 02/02/2010**. Disponível em: <[http://nxt.anp.gov.br/nxt/gateway.dll/leg/resolucoes_anp/2010/fevereiro/ranp%204%20-%202010.xml?f=templates\\$fn=document-frame.htm\\$3.0\\$q=\\$x=>](http://nxt.anp.gov.br/nxt/gateway.dll/leg/resolucoes_anp/2010/fevereiro/ranp%204%20-%202010.xml?f=templates$fn=document-frame.htm$3.0$q=$x=>)>. Acessado em 14 de janeiro de 2011.
2. DERAZ, N. M.; EL-AIASHY, M. K.; ALI, S. A. Novel preparation and physicochemical characterization of a nanocrystalline cobalt ferrite system. **Adsorption Science & Technology**, vol. 27, p. 797-810, 2009.
3. SANTOS, L. S. S.; CALAND, L. B.; MOURA, E. M.; MOURA, C. V. R. Síntese, Caracterização e Uso de Catalisadores Heterogêneos na Obtenção de Biodiesel de Babaçu. **Anais do 2º Congresso da Rede de Tecnologia de Biodiesel**, Brasília, DF, Brasil, 2007. Acessado em 10 de abril de 2011. Disponível em: <<http://www.biodiesel.gov.br/docs/congresso2007/producao/61.pdf>>.

4. JAIN, S. R.; ADIGA, K. C.; PAI VERNEKER, V. A new approach to thermo chemical calculations of condensed fuel-oxidizer mixture Combustion. **Flame**, vol.40, p. 71-79, 1981.
5. BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER, E. Adsorption of gases in multimolecular layers, **Journal of the American Chemical Society**., vol. 60, p. 309, 1938.
6. REED, M.; JOHANSEN, O.; BRANDVIK, P. J.; DALING, P.; LEWIS, A.; FIOCCO, R.; MACKAY, D.; PRENTKI, R.; Oil Spill Modeling Towards the Close 20th Century: Overview of the State of the Art; **Spill Science & Technology Bulletin**, v. 5, n. 1, p. 3-16, 1999.
7. BAYKAL, A.; KASAPOGLU, N.; KÖSEOGLU, Y. BASARAN, A. C.; KAVAS, H.; TOPRAK, M. S. Microwave-induced combustion synthesis and characterization of $Ni_xCo_{1-x}Fe_2O_4$ nanocrystal ($x=0.0, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0$). **Central European Journal of Chemistry**, vol. 6, p. 125-130, 2008.

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION cobalt ferrite and evaluation of performance in the transesterification Methyl TWO LIPID SOURCES

ABSTRACT

The cottonseed and soybean oils are two lipid matrices that can be used to obtain biodiesel through the use of homogeneous catalysts, which increase operating costs. The use of heterogeneous catalysts can remedy this problem. Thus, this study aimed to evaluate the use of heterogeneous catalyst $CoFe_2O_4$ synthesized by combustion reaction in the transesterification of methyl cottonseed oil, soybean and their mixtures (1:1). The sample was characterized by XRD and textural analysis by nitrogen adsorption. The catalytic tests were conducted at 200°C, molar ratio of oil:ethanol 1:15, 2% of catalyst and 3 hours. The results show that the synthesis has been effective in obtaining the phase $CoFe_2O_4$ with surface area of 23.75 m² g⁻¹. Tests

for transesterification of methyl cottonseed oil, soybean and their blends indicated that the material under study resulted conversions above 50%. The highest efficiency was obtained for the reaction using the mixture of oils.

Key-words: cobalt ferrite, combustion synthesis, lipid sources, transesterification, biodiesel