

AValiação DO FERROESPINÉLIO $NiFe_2O_4$ COMO CATALISADOR EM REAÇÃO DE ESTERIFICAÇÃO E TRANSESTERIFICAÇÃO

Kleberson Ricardo de Oliveira Pereira¹; Joelda Dantas¹; Ruth Herta Goldschmidt Aliaga Kiminami²; Adriano Sant'Ana Silva³; Ana Cristina Figueiredo de Melo Costa¹

¹Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia, Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais.

²Universidade Federal de São Carlos, Departamento de Engenharia de Materiais.

³Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia Agroalimentar, Unidade Acadêmica de Tecnologia de Alimentos.

e-mail: klebersonric@usp.br

RESUMO

Com o avanço da nanotecnologia e nanociência, as nanopartículas magnéticas tipo ferrospinelios, têm encontrado inúmeras aplicações na bioquímica, biologia molecular, biomedicina, diagnóstico e catálise heterogênea para obtenção de biodiesel. Desta forma, propomos sintetizar o ferrospinelio $NiFe_2O_4$ e avaliar seu desempenho como catalisador em reação de esterificação e transesterificação metílica do óleo de soja. A amostra foi obtida via reação de combustão com produção de 10g/bateladas e caracterizada por DRX, MEV e BET. A reação catalítica foi conduzida em reator de alta pressão a 180 °C por 1 hora, com razão molar óleo:álcool de 1:12 com 2% de catalisador. Os resultados demonstraram a formação da fase ferrospinelio, com morfologia constituída de agregados na forma de blocos irregulares, formado por partículas pré-sinterizada e baixa porosidade interpartícula. Como catalisador, o ferrospinelio apresentou valores de conversão 52% e 4% na esterificação e transesterificação, respectivamente, indicando ser material promissor para uso na produção de biodiesel.

Palavras-chaves: ferrospinelio; catálise heterogênea; biodiesel.

INTRODUÇÃO

O desenvolvimento de biocombustíveis sustentáveis é de vital importância para o transporte mundial e muitas operações industriais para gerar eletricidade e calor. Atualmente, a preocupação é devida ao problema de fornecimento em longo prazo associados com combustíveis fósseis e seus impactos ambientais devido à liberação de dióxido de carbono, SOx e NOx poluentes durante a queima deste combustível. Dentre os potenciais biocombustíveis, alternativos e sustentáveis, que têm sido amplamente estudado e produzido comercialmente é biodiesel ⁽¹⁾.

Combustíveis alternativos recebem mais atenção do que os combustíveis de petróleo. Entre os combustíveis renováveis, o biodiesel pode ser utilizado em motor diesel já existente, sem a necessidade de modificações no mesmo. O biodiesel é

produzido a partir de matéria-prima renovável, é relativamente seguro e fácil de manusear, é ambientalmente correto em relação aos combustíveis diesel convencionais por conta de seu impacto ambiental reduzido ^(2; 3).

Os óleos vegetais como alternativas de combustíveis começaram a ser estudados no final do século XIX por R. Diesel. Estes óleos eram utilizados “*in natura*”, porém, em geral, devido a sua alta viscosidade e baixa volatilidade quando injetados diretamente nos motores, eles provocam pobre atomização do combustível, combustão incompleta e deposição de carbono nos injetores e válvulas do motor, resultando em vários problemas operacionais deste motor, além do mais, o rendimento da potência do motor acaba sendo baixo, e como resultado da queima libera acroleína (propenal) que é tóxica ⁽⁴⁾.

O interesse crescente em biodiesel pode ser testemunhado pelo número de artigos científicos publicados sobre este assunto nos últimos 10 anos. Na Fig. 1 apresenta-se o resultado de uma consulta realizada no banco de dados *Science Direct* on-line (acesso em 25/09/2014), utilizando o termo “biodiesel” como palavra chave.

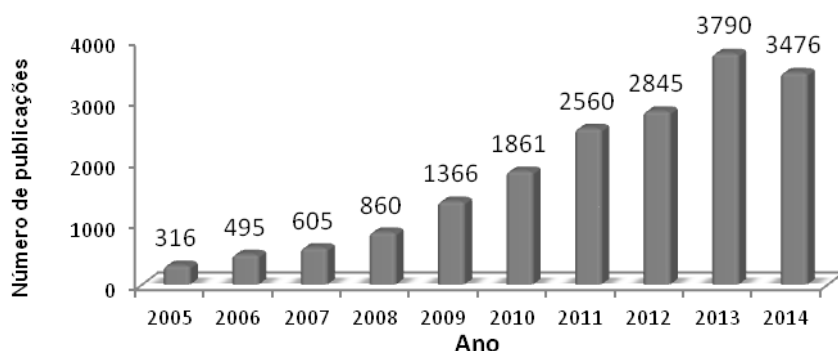


Figura 1- Número de publicações referente a biodiesel nos últimos 10 anos (Fonte: autoria própria).

É notório o interesse no assunto por parte dos pesquisadores, como mostra a Fig. 1, e mais interessante observar que o número de trabalhos publicados no primeiro semestre de 2014 quase supera todo o ano de 2013. Dentre os trabalhos publicados com a finalidade de viabilizar a utilização de biodiesel como combustível, estão estudos sobre fontes apropriadas de matéria-prima, estudos comparativos entre emissões de diesel de petróleo e biodiesel, desenvolvimento de novos catalisadores e novas rotas tecnológicas para produção do biocombustível,

desenvolvimento de métodos qualitativos e quantitativos para sua caracterização, entre outros.

Contudo várias alternativas têm sido consideradas para melhorar o uso dos óleos vegetais em motores do ciclo diesel. Dentre elas alguns procedimentos reacionais são utilizados na obtenção de biodiesel, como transesterificação e esterificação ⁽⁵⁾.

A obtenção do biodiesel, seja pela reação de transesterificação ou esterificação, é o processo mais usado e se dá pela inserção de três componentes: álcool (metanol e/ou etanol), óleo vegetal ou gordura animal e catalisador.

O uso de materiais magnéticos nanoestruturados como catalisadores, vem sendo apontado como um novo ramo de utilização nos materiais já existentes, bem como na descoberta de novos materiais.

Devido o exposto, este trabalho tem como objetivo obter o ferrospinel do tipo NiFe_2O_4 e avaliar seu desempenho como catalisador em reação de esterificação e transesterificação metílica do óleo de soja.

METODOLOGIA

Síntese da amostra

A amostra do tipo NiFe_2O_4 foi sintetizada utilizando-se reator com capacidade de produção de 10 g ⁽⁶⁾ através do método de reação de combustão, conforme descrito por Jain et al.⁽⁷⁾. A mistura dos nitratos metálicos e combustível foi submetida ao aquecimento direto em uma resistência espiral acoplada em base cerâmica. As amostras foram caracterizadas por:

Difração de raios-X: conduzida em difratômetro de raios-X Shimadzu modelo XRD-6000 (radiação CuK), a partir das curvas de difração determinaram-se as fases presentes nas amostras.

Microscopia Eletrônica de Varredura: A análise foi conduzida em um microscópio eletrônico de varredura (MEV), marca Shimadzu, modelo SuperScan SS500.

Análise textural: realizada em analisador de área superficial e tamanho de poro da Quantachrome modelo Nova 3200e.

Processo Catalítico

Os testes catalíticos foram conduzidos em reator de aço inox com agitação a temperatura de 180 °C, razão molar óleo:álcool de 1:12, com 2% de catalisador por

1 hora. O produto resultante foi analisado quanto a conversão em éster metílico, por cromatografia a gás usando cromatográfico VARIAN 450c com detector de ionização de chama em uma coluna capilar curta DB1 da *J&W Scientific*.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Fig. 2 apresenta-se a curva de difração de raios-X da amostra NiFe_2O_4 sintetizada.

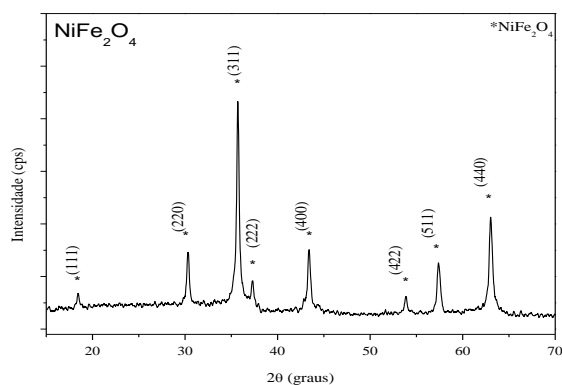


Figura 2 – Curva de difração da amostra NiFe_2O_4 sintetizada.

A análise destes resultados revelou para o ferroespínélio do tipo NiFe_2O_4 a formação apenas da fase espinélio, as quais foram identificadas pela ficha padrão JCPDS 86-2267.

Na Fig. 3 apresenta-se a morfologia da amostra NiFe_2O_4 sintetizada.

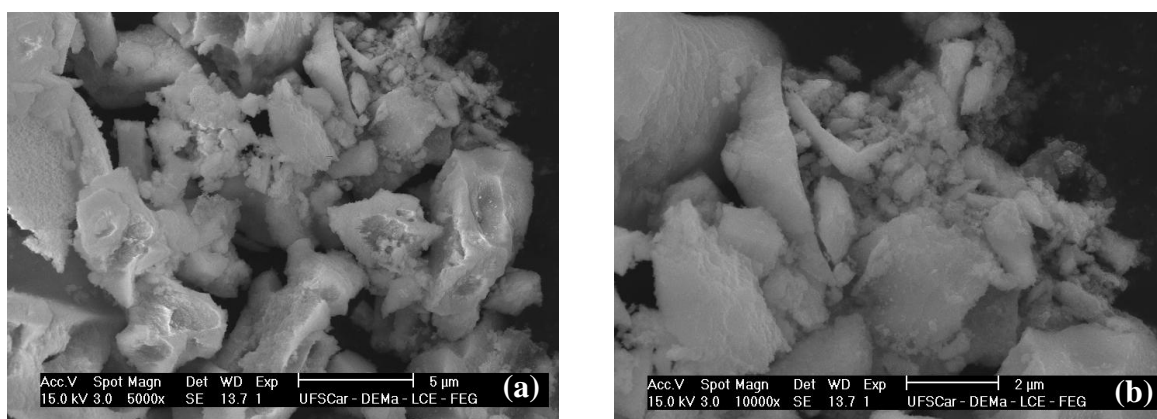


Figura 3 – Microscopia eletrônica da amostra NiFe_2O_4 sintetizada.

No tocante a morfologia dos materiais o processo de aglomeração das partículas, refere-se à adesão destas entre si por forças de atração fracas como as de Van der Waals, as quais são significativamente maiores em nanopartículas.

Materiais aglomerados desta forma, portanto, são facilmente desaglomerados em meio líquido ou fisicamente. Por outro lado, a agregação refere-se a partículas que sinterizam incipientemente, tornado difícil a quebra do aglomerado de partículas ⁽⁸⁾.

Com base nisso, foi constatado pela morfologia do ferrosespínélio do tipo NiFe_2O_4 (Fig. 9a) a presença de agregados na forma de blocos irregulares, com superfície pré-sinterizada e de baixa porosidade. A ampliação desta micrografia (Fig. 9b) revelou ainda partículas finas ligadas à superfície dos aglomerados por forças fortes e distribuição de tamanho dos aglomerados de 0,5 a 8 μm . As cavidades observadas entre os agregados do material se deve a liberação dos gases durante a reação de combustão.

Na Fig. 4 apresenta-se as isotermas de adsorção/dessorção de N_2 da amostra NiFe_2O_4 sintetizada.

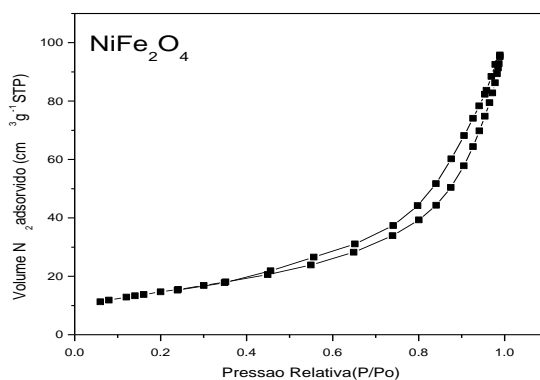


Figura 4 – Isotermas de adsorção/dessorção da amostra NiFe_2O_4 sintetizada.

De acordo com a classificação da IUPAC ⁽⁹⁾, a amostra sintetizada apresenta perfil de isoterma tipo III, correspondendo à adsorção em camadas múltiplas sobrepostas, que é típica de materiais heterogêneos que apresentam características tanto não-porosa ou macroporosa (poros com raios maiores que 250 Å) quanto mesoporosa. Todas as histereses apresentaram *loop* do tipo H3, que normalmente está associado a agregados não-rígidos de partículas em forma de placa, originando poros em fenda ⁽¹⁰⁾. Nestas condições analisar a área superficial e a porosidade não tem qualquer sentido ⁽⁹⁾.

Na Fig. 5 apresentam-se os resultados de esterificação e transesterificação metílica obtido pela amostra NiFe_2O_4 sintetizada.

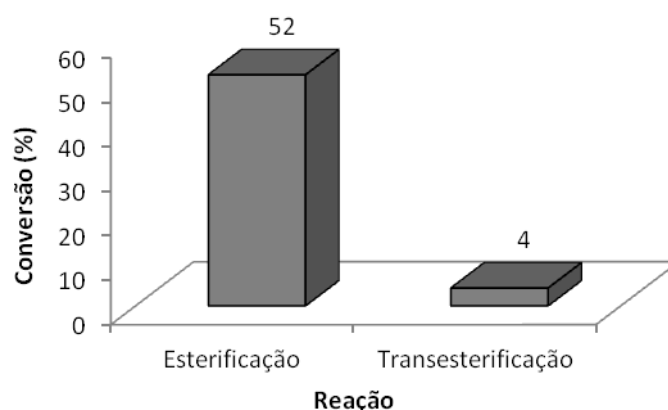


Figura 5 – Resultado de esterificação e transesterificação metílica obtido pela amostra NiFe_2O_4 sintetizada.

Verifica-se que a amostra sintetizada apresentou conversão em biodiesel na reação de esterificação de 52 %, enquanto que na reação de transesterificação foi de 4 %.

Estudos desenvolvidos por Sankaranarayanan et al.⁽¹¹⁾, que sintetizaram ferrospinelio do tipo NiFe_2O_4 através do método de co-precipitação com objetivo de utilizá-lo como catalisador em reação de transesterificação, verificaram que os resultados obtidos foram de 4 % de conversão, ou seja, idêntico ao apresentado neste trabalho. Assim, observa-se que o método de síntese independe para uso como catalisador em transesterificação.

CONCLUSÃO

Através dos resultados apresentados é possível observar que a síntese por reação de combustão foi eficiente na obtenção de ferrospinelios e que a amostra sintetizada foi mais eficiente como catalisador em reação de esterificação metílica do óleo de soja.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao Programa Nacional de Pós Doutorado da CAPES, ao CNPq e ao Inct-INAMI pelo apoio financeiro.

REFERÊNCIAS

1. GUNAWAN, F; KURNIAWAN, A.; GUNAWAN, I.; JU, Y-H.; AYUCITRA, A.; SOETAREDJO, F. E.; ISMADJI, S. Synthesis of biodiesel from vegetable oils wastewater sludge by in-situ subcritical methanol transesterification: Process evaluation and optimization. ***Biomass and Bioenergy***, vol. 69, p. 28-38, 2014.
2. YAAKOB, Z.; NARAYANAN, B. N.; PADIKKAPARAMBIL, S.; SURYA, U. K.; MOHAMMED, A. P. A review on the oxidation stability of biodiesel. ***Renewable and Sustainable Energy Reviews***, v. 35, p. 136-153, 2014.
3. PULLEN, J.; SAEED, K. An overview of biodiesel oxidation stability. ***Renewable and Sustainable Energy Reviews***, v. 16, p. 5924-5950, 2012.
4. SANTOS, J. R. J. **Biodiesel de babaçu: avaliação térmica, oxidativa e misturas binárias**. Tese de Doutorado em Química. UFPB, João Pessoa – PB, 2008.
5. SUAREZ P. A. Z.; SANTOS A. L. F.; RODRIGUES J. P.; ALVES M. B. Biocombustíveis a partir de óleos e gorduras: desafios tecnológicos para viabilizá-los. ***Química Nova***. v. 32, n. 3, 2009.
6. 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, nº BR 10 2012 002181-3.
7. JAIN, S. R.; ADIGA, K. C., PAI VERNEKER, V. A new approach to thermo chemical calculations of condensed fuel – oxide mixture. ***Combustion and Flame***, 40, p. 71-79, 1981.
8. REED J.S. **Principles of Ceramic Processing**, John Wiley & Sons, New York, 1994.
9. GREGG, S.J., SING, K.S.W., Adsorption, Surface area and Porosity, Academic Press, London, 1982.
10. FERNANDES, R. Adsorventes alternativos para remoção de fenol em solução aquosa. **Dissertação de Mestrado**-Universidade Federal de Santa Catarina, **2005**.
11. SANKARANARAYANANA, T. M.; SHANTHI, R. V.; THIRUNAVUKKARASUA, K.; PANDURANGAN, A.; SIVASANKER, S. Catalytic properties of spinel-type mixed oxides in transesterification of vegetable oils. ***Journal of Molecular Catalysis A: Chemical***, vol. 379, p. 234-242, 2013.

EVALUATION AS A CATALYST IN FERRISPINEL NiFe_2O_4 ESTERIFICATION AND TRANSESTERIFICATION

ABSTRACT

The advancement of nanoscience and nanotechnology, magnetic nanoparticles ferrispinel type, have found numerous applications in biochemistry, molecular biology, biomedicine, diagnosis and heterogeneous catalysis for biodiesel production. Therefore, we propose to synthesize ferrispinel NiFe_2O_4 and evaluate its performance as a catalyst for esterification and transesterification of the methyl soybean oil. The sample was obtained through combustion reaction with production of 10 g / batch and characterized by XRD, SEM and BET. The catalytic reaction was conducted in high-pressure reactor at 180 °C for 1 hour, with a molar ratio of oil:ethanol 1:12 with 2% catalyst. The results showed the formation of ferrispinel phase, morphology composed of aggregates in the form of irregular blocks formed by presintered particles and low interparticle porosity. As a catalyst, the conversion values presented ferrispinel 52% and 4% in the esterification and transesterification, respectively, indicating that promising material for use in biodiesel production.

Keywords: Ferrispinel, heterogeneous catalysis, biodiesel.