

ESTUDO DA OBTENÇÃO DE ESTER METÁLICO UTILIZANDO O COMPÓSITO CERÂMICO Ba-Co-Fe COMO CATALISADOR

Julyanne Rodrigues de Medeiros Pontes¹

Ana Carla Campos do Nascimento²

Elvia Leal³

Joelda Dantas⁴

Ana Cristina Figueiredo de Melo Costa⁵

INTRODUÇÃO

Os combustíveis fósseis são as principais fontes de todas as energias globalmente produzidas e consumidas. Tem-se, porém, dois grandes problemas no uso desse tipo de fontes energética, ambiental e econômico. Devido a emissão de gases nocivos enormes problemas ambientais são causados como efeito estufa e aquecimento global. No campo econômico, os recursos naturais são utilizados na produção de energia por isso são peça principal na economia de todo país. Além disso, a natureza não renovável desses recursos torna sua escassez iminente. Inúmeras pesquisas têm focado na investigação de fontes de energia que sejam econômicas e limpas. Entre as alternativas o biodiesel tornou-se um substituto promissor para o diesel por ser produzido a partir de fontes naturais e renováveis (Veiga *et al.*, 2018)

A produção do biodiesel se dá por diferentes métodos, dentre eles está a transesterificação e a esterificação, que tem se destacado por características como simplicidade, baixo custo e eficiência no processo. (Loures *et al.*, 2018). A matéria-prima utilizada para produção do biodiesel são geralmente óleos vegetais, óleos residuais e gorduras animais. O óleo do vegetal em questão varia de acordo com a possibilidade de cada estado ou país. No Brasil, por sua grande expansão territorial são numerosas as alternativas de matérias-primas como mamona, palma, girassol, babaçu, amendoim, soja e algodão (Da Silva César *et al.*, 2019). A produção do biodiesel a partir de matérias primas residuais, como óleo de fritura

¹ Mestranda do Curso de Ciências Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Campina Grande - UFCG, rodrigues.julyanne13@gmail.com;

² Graduanda do Curso de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Campina Grande - UFCG, anacarlaufcg@gmail.com;

³ Doutorada do Curso Ciências e Engenharia de Materiais da Universidade Federal da Campina Grande - UFCG, elvialeal@gmail.com;

⁴ Doutorada do Curso de Ciências e Engenharia de Materiais da Universidade Federal da Paraíba - UFCG, joelda.dantas@cear.ufpb.br;

⁵ Doutora pelo Curso de Ciências e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Campina Grande - UFCG, ana.cristina@pq.cnpq.br.

residual tornam possível a reutilização de um resíduo que normalmente é descartado de maneira errada e causa poluição de efluentes (Acevedo *et al.*, 2018).

Um dos fatores determinantes para a produção do biodiesel é o catalisador, ele age diminuindo a energia livre do sistema, acelerando a reação, assim o custo energético diminui e há um aumento no interesse comercial. Variadas catálises são utilizadas na produção do biodiesel, destacam-se a catálise homogênea, enzimática e heterogênea (Lam *et al.*, 2010). A catalise heterogênea tem sido muito pesquisada nas últimas décadas por proporcionar atividades catalíticas cada vez mais altas em processos como fotocatalise (Bellido *et al.*, 2019), tratamentos de efluentes (Da Silva Dias *et al.*, 2018), produção de biodiesel (Roschat *et al.*, 2018), entre outros.

Dentre os vários catalisadores heterogêneos as ferritas destacando-se por propriedades como elevada estabilidade termodinâmica, atividade catalítica e resistência à corrosão. Em especial em escala nanométrica as ferritas tem apresentado alta efetividade na produção de biodiesel (Dantas *et al.*, 2017; Dantas *et al.*, 2018; Dantas *et al.*, 2019).

A síntese do material é fator determinante nas propriedades de qualquer material, estas propriedades influenciam diretamente na performance em qualquer aplicação. A reação de combustão apresenta-se como uma técnica simples e de baixo custo que consiste na combinação de nitratos metálicos com um combustível para provocar uma reação exotérmica e assim produzir o material cerâmico com alta pureza e cristalinidade (Pullar, 2012; Dantas, 2016).

Desta maneira o objetivo desse trabalho é sintetizar o composto Ba-Co-Fe por reação de combustão e aplica-lo como nanocatalisador heterogêneo na produção de biodiesel por rota metálica utilizando o óleo de soja e o óleo residual de fritura, respectivamente, por transesterificação e esterificação.

METODOLOGIA

A síntese do composto Ba-Co-Fe foi feita pela reação de combustão utilizando a mistura dos nitratos hidratados de ferro (969,6g/mol), bário (78,40 g/mol) e cobalto (58,20 g/mol), como reagentes oxidantes, e a ureia (410,40 g/mol) como agente redutor ou combustível. Todos os reagentes com grau de pureza 98-99%. A proporção da mistura inicial de cada reagente foi calculada 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 *et al.*, 1981). A mistura de nitratos metálicos e 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). Como produto da reação, obteve-se a ferrita na forma de flocos, a qual foi desaglomerada em um almofariz e peneirada em malha ABNT 325 mesh (44 μm), e em seguida, calcinado a 900°C por um período de 1 hora em forno de aquecimento de marca Jung.

A amostra foi caracterizada por difração de raios X (DRX), num difratômetro de raios X, da marca Bruker e modelo D2 Phaser, com fonte de radiação $\text{CuK}\alpha$, $\lambda = 1,542 \text{ \AA}$, numa tensão de 30 kV, corrente de 10 mA, com detector 55D160, e varredura de 10 a 90°C com velocidade de varredura 0,016/min no modo contínuo, para determinação das fases formadas. A cristalinidade foi determinada a partir da razão entre a área integrada do pico referente à fase cristalina e a área referente à fração amorfa, utilizando o *software* DIFFRAC.EVA.

Os testes catalíticos foram conduzidos em reator de aço inox pressurizado e com agitação magnética, a uma temperatura de 180°C, razão molar óleo: álcool de 1:15, com 5% de nanocatalisador por 1 hora. Foram realizadas reações de esterificação e transesterificação metílica do óleo residual e óleo de soja, respectivamente, em presença do nanocatalisador compósito Ba-Co-Fe, e 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

Os difratogramas de raios X (DRX) apresentaram os planos cristalográficos de maior intensidade (212), (610) e (402) característicos da fase ferrita de bário (BaFe_2O_4) com estrutura cristalina espinélio invertido (Ficha COD 5910063) e fase secundária a hexaferrita de bário ($\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$) (Ficha COD 1008328) confirmada pela presença dos planos cristalográficos (114), (017) e (023).

Houve também a formação das fases remanescentes, hematita e ferrita de cobalto. A hematita (Fe_2O_3) pode ser confirmada pela presença dos planos cristalográficos de maior intensidade (104), (110) e (116) (Ficha COD 9011503), bem como pelos planos cristalográficos (313), (119) e (412) (Ficha COD 1520612). A ferrita de cobalto (CoFe_2O_3) com estrutura espinélio pode ser confirmada pelos planos cristalográficos de maior intensidade (311), (202) e (511) (Ficha COD 5910063). A amostra sintetizada apresentou tamanho de cristalito 27,47 nm e cristalinidade de 72,1%.

A cromatografia gasosa das reação de esterificação e transesterificação revelam que o nanocatalisador não apresentou conversão significativa. De maneira geral, pode-se afirmar que o nanocatalisador não apresentou atividade considerável, e isto pode ser em consequencia das condições reacionais que foram executadas as reações químicas de produção de biodiesel, as quais não favoreceram sinergia eficiente entre as espécies químicas componentes da mistura.

Outro provável motivo dos baixos índices de conversão, pode ser atribuído a área superficial útil, dado que na catálise heterogênea a atividade catalítica se dá em função do baixo tamanho de partícula e com alta área superficial, ou seja, os nanocatalisadores possuem sítios ativo que promovem ação catalítica eficientemente, no entanto, ao serem calcinadas o aumento do tamanho de partícula é favorecido, logo, sua área superficial sofre uma redução, consequentemente a atividade catalítica é comprometida e diminui. Estudos nas condições de síntese do nanocatalisador ferrítico, bem como nas condições das variáveis independentes que foram utilizadas nas reações de transesterificação e esterificação, como temperatura, tempo e razão óleo:álcool, devem ser melhor explorados em busca de melhorar a atividade catalítica.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

O compósito Ba-Co-Fe foi sintetizado por reação de combustão e calcinado a 900°C com sucesso e testado como nanocatalisador na produção de biodiesel por catálise heterogênea utilizando reações de transesterificação e esterificação com o óleo de soja e óleo residual de fritura, respectivamente, por rota metálica. O DRX do compósito Ba-Co-Fe apresentou ferrita de bário $BaFe_2O_3$ com estrutura de espinélio invertido como fase majoritária, seguida das fases secundárias da hexaferrita de Ba tipo M $BaFe_{12}O_{19}$, fase espinélio da ferrita de cobalto $CoFe_2O_4$ e hematitas Fe_2O_3 . A conversão em ésteres na transesterificação foi de 4,7% e esterificação 8,95% nas condições de 1:15 na razão molar óleo: metanol, temperatura de 180°C com duração de 1 hora. O resultado evidencia que o desempenho catalítico do compósito Ba-Co-Fe foi mínimo. Pode-se atribuir esse resultado ao baixo sinergismo reacional favorecido pelas condições reacionais desfavoráveis, como também a diminuição da área superficial do nanocatalisador causada pela calcinação, sendo assim é necessário estudo aprofundado para otimização das condições reacionais e testes adicionais do nanocatalisador sem o tratamento térmico.

REFERÊNCIAS

ACEVEDO, J. C.; URBINA, N. A.; ACEVEDO, A. Z.; BECERRA, L. C.; ARENAS, E. Analysis of the biodiesel production yield from waste frying oil. **Journal of Physics: Conference Series**, v. 1126, p. 012006, 2018.

BELLIDO, J. D. A.; ALMEIDA, M. M.; COTTA, A. L. S.; JÚLIO, J. P. O.; VAZ, C. A. S. Fotocatálise heterogênea aplicada no tratamento do corante rodamina b–uso de catalisador de TiO_2 sob radiação uv. **E-xacta**, v. 12, n. 1, p. 11-19, 2019.

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.

DA SILVA CÉSAR, A.; CONEJERO, M. A.; RIBEIRO, E. C. B.; BATALHA, M. O. Competitiveness analysis of “social soybeans” in biodiesel production in Brazil. **Renewable Energy**, v. 133, p. 1147-1157, 2019.

DA SILVA DIAS, F. F.; SILVA, P. B.; DE MS SANTOS, A. F.; ANDRADE, J. G.; ALBUQUERQUE, I. L. Tratamento de efluente têxtil através de processo oxidativo avançado ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{TiO}_2/\text{UV}$). **Revista Geama**, v. 4, n. 3, p. 4-9, 2018.

DANTAS, J. **AVALIAÇÃO DO DESEMPENHO E REUSO DO CATALISADOR NANOMAGNÉTICO $\text{Ni}_0,5\text{Zn}_0,5\text{Fe}_2\text{O}_4$ NA PRODUÇÃO DE BIODIESEL**. 2016. 191. (Doutorado). Universidade Federal de Campina Grande (UFCG, Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais (UAEMa).

DANTAS, J.; LEAL, E.; ARAÚJO, N. O.; PEREIRA, K. R. O.; FERNANDES, P. C. R.; COSTA, A. C. F. M. 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. In: ANDRADE, D. E. (Ed.). **Petróleo e Outros Combustíveis**. 1ª edição. Belo Horizonte-MG: Poisson, 2019. cap. 25, p. 202-218.

DANTAS, J.; LEAL, E.; CORNEJO, D.; KIMINAMI, R.; COSTA, A. Biodiesel production evaluating the use and reuse of magnetic nanocatalysts $\text{Ni}_0,5\text{Zn}_0,5\text{Fe}_2\text{O}_4$ synthesized in pilot-scale. **Arabian Journal of Chemistry**, 2018.

DANTAS, J.; LEAL, E.; MAPOSSA, A.; CORNEJO, D.; COSTA, A. Magnetic nanocatalysts of $\text{Ni}_0,5\text{Zn}_0,5\text{Fe}_2\text{O}_4$ doped with Cu and performance evaluation in transesterification reaction for biodiesel production. **Fuel**, v. 191, p. 463-471, 2017.

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.

LAM, M. K.; LEE, K. T.; MOHAMED, A. R. Homogeneous, heterogeneous and enzymatic catalysis for transesterification of high free fatty acid oil (waste cooking oil) to biodiesel: a review. **Biotechnol Adv**, v. 28, n. 4, p. 500-18, 2010.

LOURES, C. C.; AMARAL, M. S.; DA RÓS, P. C.; ZORN, S. M.; DE CASTRO, H. F.; SILVA, M. B. Simultaneous esterification and transesterification of microbial oil from *Chlorella minutissima* by acid catalysis route: A comparison between homogeneous and heterogeneous catalysts. **Fuel**, v. 211, p. 261-268, 2018.

PULLAR, R. C. Hexagonal ferrites: a review of the synthesis, properties and applications of hexaferrite ceramics. **Progress in Materials Science**, v. 57, n. 7, p. 1191-1334, 2012.

ROSCHAT, W.; PHEWPHONG, S.; KHUNCHALEE, J.; MOONSIN, P. Biodiesel production by ethanolysis of palm oil using SrO as a basic heterogeneous catalyst. **Materials Today: Proceedings**, v. 5, n. 6, p. 13916-13921, 2018.

VEIGA, J. P. S.; MALIK, A.; LENZEN, M.; FERREIRA FILHO, J. B. D. S.; ROMANELLI, T. L. Triple-bottom-line assessment of São Paulo state's sugarcane production based on a Brazilian multi-regional input-output matrix. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 82, p. 666-680, 2018.