

ESTERIFICAÇÃO E TRANSESTERIFICAÇÃO DE ÓLEO DE SOJA POR NANOCATALISADOR MAGNÉTICO PARA OBTENÇÃO DE BIODIESEL

Thales Filipe Barbosa de Moura¹; Ana Beatriz de Souza Barros¹; Joelda Dantas¹; Kleber Ricardo de Oliveira Pereira¹; Ana Cristina Figueiredo de Melo Costa¹.

¹ Universidade Federal de Campina Grande, Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais –
thalesnatuba@hotmail.com

RESUMO

O biodiesel configura-se na matriz mundial como sendo um relevante biocombustível por ser biodegradável derivado de fontes renováveis, que pode ser obtido por diferentes processos tais como reações de esterificação e transesterificação. Para isso, faz-se necessário o uso de um catalisador e atualmente para esta aplicação, os materiais magnéticos vêm ganhando destaque. Desse modo, este trabalho objetivou sintetizar nanoferritas do tipo $Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$ e avaliar seu desempenho como catalisador nas reações de esterificação e transesterificação metálica. As amostras foram sintetizadas em triplicata por reação de combustão em um reator com capacidade de produção de 200g/batelada e caracterizado por DRX, DG, MEV e Cromatografia. Os testes catalíticos ocorreram na temperatura de 180°C/1h, razão molar 1:12, 2% de nanocatalisador. As amostras apresentaram a fase majoritária do espinélio inverso e fases segregadas de Fe_2O_3 e ZnO , com tamanho médio de cristalito de $36,93 \pm 1,3576$, com uma excelente estabilidade térmica. Exibiram aglomerados de partículas com distribuições largas, monomodais e assimétricas, quando se associa o volume versus o tamanho de partículas dos referidos gráficos. Apresentou também uma larga distribuição no tamanho. Os resultados de conversão em biodiesel foram em torno de 88,82% para rota metálica na reação de esterificação e 79,29%, na reação de transesterificação respectivamente, indicando ser um material promissor em ambas as rotas avaliadas. Palavras-chave: biodiesel, esterificação, transesterificação, materiais magnéticos.

1. INTRODUÇÃO

A necessidade de novas alternativas para substituir os combustíveis fósseis gerou uma extensa pesquisa nos últimos anos. Estes combustíveis são fontes não-renováveis de energia que geram poluentes e estão ligados ao aquecimento global, mudanças climáticas e até mesmo algumas doenças incuráveis. Biomassa e materiais agrícolas produzidos têm sido utilizados como fontes alternativas de energia e o uso de biodiesel está crescendo

cada vez mais. Isto é devido à sua grande contribuição para o meio ambiente e ao seu papel como uma fonte estratégica de insubstituível energia renovável ao óleo diesel e outros combustíveis à base de petróleo [PUNEET, 2016].

Na literatura disponível existem inúmeras matérias-primas relatadas que podem ser utilizados para produzir biodiesel. Entre eles destacam-se, óleos de soja, de palma, de girassol, etc. Porém, o impacto negativo na produção de alimentos têm

dificultado. A seleção da matéria-prima depende principalmente da disponibilidade e custo. Comunidades Europeias, por exemplo, são auto-dependentes na produção de óleo comestível com excedente para exportar. Na América, a soja é sempre utilizada. No Brasil, os óleos mais utilizados são soja, mamona e palma. Na Índia, jatobá foi relatado como fonte importante para a produção de biodiesel [VERMA, 2016].

Devido ao esgotamento dos recursos convencionais para combustíveis, os pesquisadores começaram a explorar fontes alternativas para atender a demanda de energia para o presente e o futuro. Os desafios iminentes e as implicações ambientais criou uma grande atenção para encontrar combustíveis alternativos notáveis [BASKAR, 2016].

Biodiesel é um combustível biodegradável derivado de fontes renováveis, que pode ser obtido por diferentes processos tais como o craqueamento, a esterificação ou pela transesterificação. Esta última, mais utilizada, consiste numa reação química de óleos vegetais ou de gorduras animais com o álcool comum (etanol) ou o metanol, estimulada por um catalisador. Desse processo também se extrai a glicerina, empregada para fabricação de sabonetes e diversos outros cosméticos. Este biocombustível substitui total ou parcialmente o óleo diesel de petróleo

em motores ciclodiesel automotivos (de caminhões, tratores, camionetas, automóveis, etc) ou estacionários (geradores de eletricidade, calor, etc). Pode ser usado puro ou misturado ao diesel em diversas proporções. A mistura de 2% de biodiesel ao diesel de petróleo é chamada de B2 e assim sucessivamente, até o biodiesel puro, denominado B100 [MME, 2016].

Desde o início do Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel (PNPB), o Brasil produziu 8,2 milhões de m³ de biodiesel. O programa, durante estes 7 primeiros anos, reduziram as importações de diesel em um montante de US\$ 5,3 bilhões (ou R\$ 9,5 bilhões ao câmbio de 1,80), contribuindo positivamente para a Balança Comercial brasileira. Mas essa é apenas uma parte da vantagem econômica, pois temos que considerar também o agronegócio vinculado ao biodiesel, que abrange a produção de matérias-primas e insumos agrícolas, assistência técnica, financiamentos, armazenagem, processamento, transporte, distribuição, etc. Juntas, essas atividades geram efeitos multiplicadores sobre a renda, emprego e base de arrecadação tributária e alavancam o processo de desenvolvimento regional, o que pode ser potencializado, a médio prazo, com as exportações desse novo biocombustível [MME, 2016].



II CONEPETRO

II CONGRESSO NACIONAL DE ENGENHARIA DE
PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS
IV WORKSHOP DE ENGENHARIA DE PETRÓLEO

Para produção do biodiesel existem várias técnicas como a reação de esterificação, transesterificação e outros. A reação de transesterificação vem despertando mais interesse, pois, este método é bastante viável porque, visto que ocorre em apenas uma etapa, ele se processa de modo rápido na presença de um catalisador, é simples, barato e se realiza em pressão ambiente [DONIZETI, 2014].

Seja qual for o processo para obtenção do biodiesel, na maioria dos casos usa-se um catalisador para acelerar a reação, dentro destes catalisadores industrialmente se usa catalisadores homogêneos, mas este tem desvantagem por serem altamente poluentes em reações orgânicas, apresentam corrosão, entre outros fatores. Neste contexto, pesquisas vêm avançando cada vez mais em busca de catalisadores que sejam mais eficientes e que deixem menos poluição.

Dentro desta categoria temos também, os catalisadores heterogêneos, dentro dos heterogêneos vários catalisadores têm se mostrado promissores, e um dos catalisadores no qual vem se mostrando promissor são os catalisadores obtidos a partir de nanopartículas magnéticas, estas nanopartículas magnéticas tem característica de permitir o reuso do catalisador que pode ser retirado por meio de um imã. Estes catalisadores magnéticos podem ser obtidos

por vários métodos de síntese, um dos mais comuns ao qual a literatura reporta é a reação de combustão, por ser uma técnica comum, rápida, fácil, simples e que se mostra bastante eficiente.

A síntese por reação de combustão é uma técnica de processamento através da qual são usadas reações exotérmicas para produzir uma variedade de materiais cerâmicos. Este método apresenta, como principal característica, ser autossustentável após o início da reação, pois não é necessária uma fonte externa para fornecer calor no decorrer da reação. Esse calor é fornecido pela própria reação. Além disso, as altas temperaturas atingidas garantem a cristalização e a formação de pós em curto período de tempo com elevado grau de pureza, homogeneidade química e quase sempre em escala nanométrica; em partes devido a grande quantidade de gases liberados no decorrer da combustão [ALVES, 2009].

Desta forma, este trabalho tem como objetivo produzir um catalisador do tipo ferrita de níquel/zinco por reação de combustão em escala piloto de 200g/bateladas, visando observar suas características como catalisador pra as reações de esterificação e transesterificação a partir do óleo de soja para obtenção do biodiesel.

2. METODOLOGIA

www.conepetro.com.br

(83) 3322.3222

contato@conepetro.com.br

2.1 Obtenção da nanoferrita

Para a síntese da nanoferrita Ni-Zn, realizada em triplicata, foram utilizados os seguintes reagentes: nitrato de níquel $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, nitrato de zinco $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, nitrato de ferro $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ e ureia $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$.

A mistura redox de nitratos metálicos e o combustível ureia foram submetidos ao aquecimento direto em recipiente de aço inox com capacidade volumétrica que possibilita a produção em batelada de 200g/produto no Laboratório de Síntese dos Materiais Cerâmicos (LabSMaC) da UAEMa/UFCG, até atingir a combustão (temperatura aproximada 600 °C). Após a obtenção da mistura de todas as reações as amostras em triplicatas foram nomeadas por GM1, GM2 e GM3, o produto da reação, foi desaglomerado em peneira malha 325, e encaminhados à caracterização.

Durante a reação de combustão, ilustrado na Figura 1, aferiu-se o tempo de reação em função da temperatura medida em um intervalo de tempo de 5 em 5 segundos entre cada medição, de forma *on-line*. Para tal procedimento fez-se uso de um pirômetro de infravermelho (Raytek, modelo RAYR3I \pm 2°C).

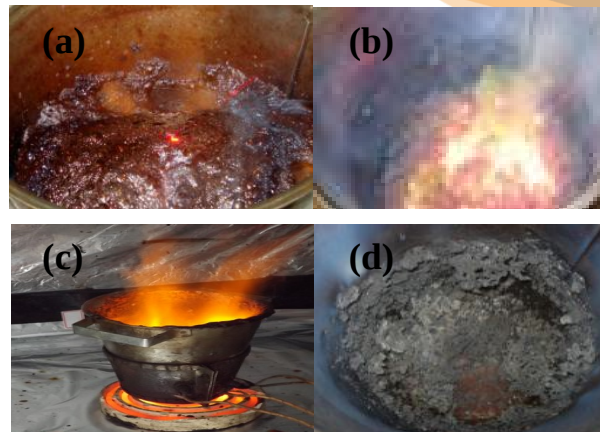


Figura 1 - Sequência da reação de combustão: (a) início, (b) e (c) momento da combustão, (d) produto final.

2.2 Caracterização do Catalisador

2.2.1 Difração de Raios-X (DRX)

A determinação das fases presentes, o grau de cristalização e o tamanho de cristalito das amostras preparadas por reação de combustão foram determinados utilizando um difratômetro de raios X modelo D2 Phaser - Bruker. O ensaio e tratamento de dados foram realizados no Laboratório de Síntese de Materiais Cerâmicos, UFCG. 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.

2.2.2 Distribuição Granulométrica (DG)

Para realização do teste foi utilizado o equipamento que se mede a granulometria na faixa de 0.3 nm a 8 µm no analisador de nanopartículas SZ-100 series (HORIBA Scientific). O SZ-100 utiliza a técnica de dispersão dinâmica da luz para determinar o tamanho das partículas. Espalhamento de luz dinâmica e a medição de flutuações na intensidade de luz dispersa com o tempo. A leitura ocorre através do movimento Browniano das partículas em um dispersante adequado. Este ensaio foi realizado no Laboratório de Síntese de Materiais Cerâmicos (LabSMaC) da UFCG.

2.2.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Os aspectos morfológicos dos sistemas sintetizados por reação de combustão convencional foram analisados por meio de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura (MEV), marca Philips, modelo XL30 FEG do laboratório do LEM da UFSCar e o equipamento marca Shimadzu, modelo SuperScan SS500, do LCM (Laboratório de Caracterização de Materiais) da UAEMa/UFCG.

2.3 Testes Catalíticos

Os testes catalíticos foram conduzidos em reator de aço inox pressurizado (Figura 2), utilizando como matéria prima o óleo de soja, através das reações de transesterificação e esterificação. No caso da esterificação, o óleo foi acidificado com ácido oleico, na proporção de 85% em massa de óleo de soja e 15% em massa de ácido oleico.

As condições reacionais utilizadas foram:

- Temperatura = 180°C.
- Quantidade de catalisador = 2%.
- Relação óleo/álcool = 1:12.
- Tempo de reação = 1 h.

O produto reacional da transesterificação e esterificação metílica foram analisados em cromatógrafo a gás Varian 450c. O preparo das amostras para cromatografia consistiu na diluição de 50mg destas em 5mL de n-hexano padrão UV/HPLC e posterior injeção de 1µL da solução no equipamento.



Figura 2 - Fotografia do reator de aço inox utilizado para obtenção de biodiesel.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 3 ilustra o comportamento da temperatura em função do tempo de reação, medido durante as reações de combustão das amostras de $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$.

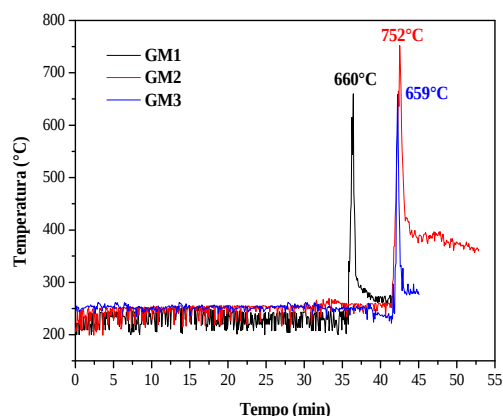


Figura 3 - Gráfico da temperatura x tempo das amostras de $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$.

O tempo e a temperatura de chama da combustão são importantes parâmetros que controlam a transformação de fase durante o processo de síntese por combustão. A temperatura da chama depende diretamente das características intrínsecas dos precursores utilizados na reação e extrinsecamente das variáveis que controlam a síntese, por exemplo, tipo de recipiente, tipo e quantidade de combustível utilizada, fonte de aquecimento externa, e tipo de precursor. A medição do tempo e da temperatura durante a reação de combustão permite um melhor

entendimento das características estrutural e morfológica do material produzido, objetivando a reprodutibilidade das sínteses. Foi observado que as sínteses exibiram um comportamento típico das reações de combustão, onde, inicialmente apresentaram oscilações nas suas respectivas temperaturas, até atingirem suas temperaturas de combustão, a partir das quais se observa um evento brusco de elevação de temperatura até os seus respectivos alcances máximos.

Os difratogramas de raios X das amostras em triplicatas de $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ estão apresentados na Figura 4.

Mediante os difratogramas de raios X, verifica-se que as três amostras (GM1, GM2 e GM3) apresentam os picos de maior intensidade correspondentes a fase cristalina majoritária cúbica espinélio da nanoferrita $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$, de acordo com a ficha cristalográfica (JCPDS 52-0278), indicando que houve a formação completa da ferrita Ni-Zn nos sítios octaédricos de coordenação 6.

Os picos apresentam-se com elevada intensidade e elevada largura basal para todas as reflexões, indicando que as amostras são cristalinas. Observa-se ainda a formação de traços de fases segregadas de hematita (Fe_2O_3) (JCPDF 40-1139) e óxido de zinco (ZnO) (JCPDF 40-1139).

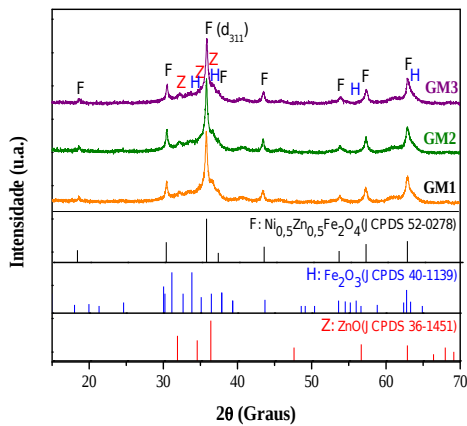


Figura 4 - Difratoograma de raios X das amostras de $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ utilizadas como nanocatalisador para biodiesel.

As amostras apresentaram tamanho médio de cristalito de 20,25 nm e cristalinidade média de 57,0 %.

Na tabela 1 estão apresentados a cristalinidade das amostras e os tamanhos de cristalitos calculados a partir dos difratogramas de raios X.

Amostras	Cristalinidade (%)	Tamanho de Cristalito (nm)
GM1	58,7	20,40
GM2	56,7	20,09
GM3	55,6	20,26

Tabela 1 - Cristalinidade e tamanho de cristalito, para família de planos {311}, calculada a partir dos difratogramas de raios X.

A Figura 5 demonstra os histogramas e as curvas de distribuições granulométricas das amostras GM1, GM2 e GM3.

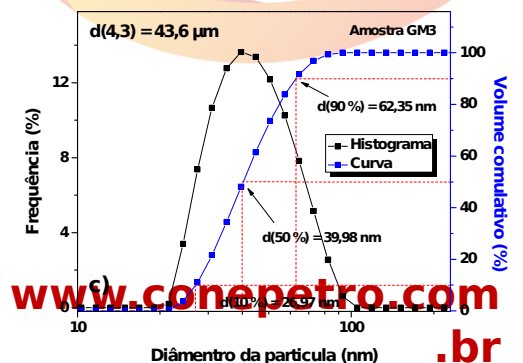
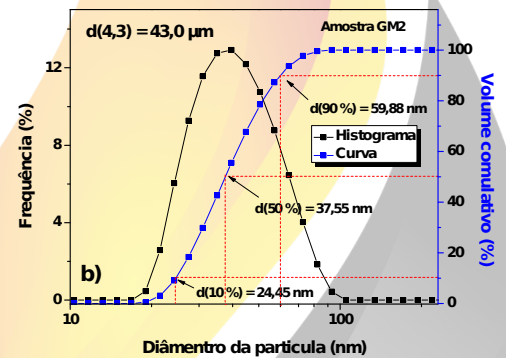
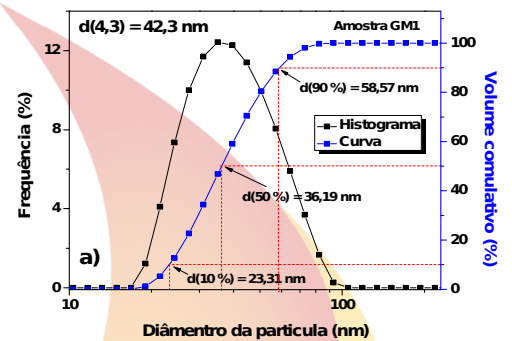


Figura 5 - Histograma e curva de distribuição granulométrica para as amostras GM1, GM2 e GM3.

De acordo com a figura 5, na amostra GM1, verifica-se que o tamanho do diâmetro mediano D (50%) foi de 36,19 nm, D (10 %) de 23,31 nm e D (90 %) de 58,57 nm, com tamanho médio de partículas de 42,30 nm. Para a amostra GM2, o tamanho de diâmetro mediano D (50 %) foi de 37,55 nm, D (10 %) de 24,45 nm e D (90 %) de 59,88 nm, com tamanho médio de partículas de 43,00 nm. Por fim tem-se a amostra GM3, cujo seu tamanho de diâmetro mediano D (50 %) foi de 39,98 nm, D (10 %) de 26,97 nm, D (90 %) de 62,35 nm e com tamanho médio de partículas de 43,60 nm. Correlacionando os valores em triplicata (cálculo das médias), chegou-se a um tamanho de diâmetro mediano D (50 %) de 37,91 nm, D (10 %) de 24,91 nm, D (90 %) de 60,27 nm e com tamanho médio de partículas de 42,97 nm.

A faixa de distribuição se estendeu de 10 nm até aproximadamente 230 nm. Nessa faixa de distribuição observou-se que ocorreu uma pequena variação no diâmetro do tamanho das partículas, se tomarmos como referência as amostras GM1 (Figura a), GM2

(Figura b) e GM3 (Figura c). As amostras apresentaram aglomerados de partículas com distribuições largas, monomodais e assimétricas, quando se associa o volume versus o tamanho de partículas dos referidos gráficos.

A Figura 6 apresenta as micrografias da amostra GM sintetizada por reação de combustão a uma temperatura máxima de aproximadamente 752°C.

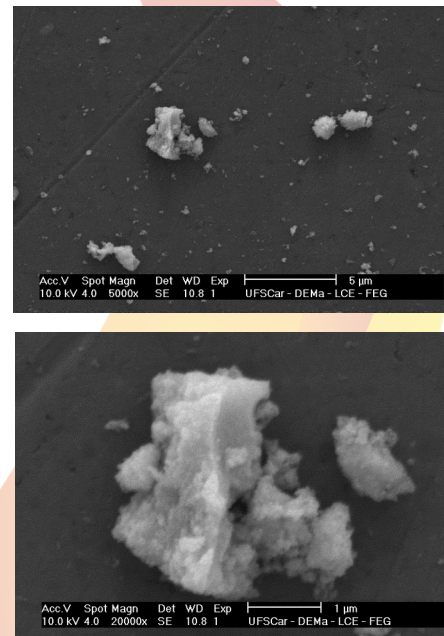


Figura 6 - Micrografias da amostra GM sintetizada por reação de combustão.

De acordo com as referidas figuras podemos observar que a morfologia foi constituída de aglomerados moles em formato de novelos, em torno de 1 µm, e, 5 µm para a amostra referenciada e com uma larga distribuição no tamanho.

A Figura 7 ilustra os testes catalíticos de bancada. Foram executados por meio do processo de esterificação e transesterificação do óleo de soja via rota metílica para as amostras GM1, GM2 e GM3, com a finalidade de avaliação do desempenho catalítico.

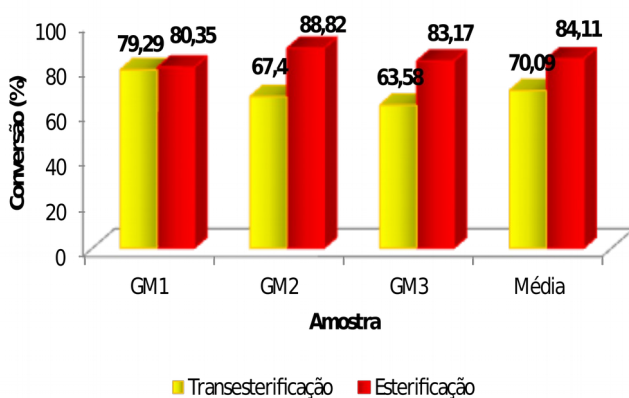


Figura 7 – Resultados dos testes catalíticos para os nanocatalisadores GM na esterificação e transesterificação metílica.

As amostras de Níquel Zinco mostraram um desempenho bastante favorável, atingindo percentuais nas conversões de ésteres de 88,82 % na reação de esterificação vi rota metílica e 79,29% na reação de transesterificação, para esta mesma rota. Exibindo com isso, que o catalisador foi

mais eficiente na reação de esterificação, em detrimento a reação de transesterificação. Através disso, é possível afirmar que, a realização das reações nas condições estabelecidas, as ferritas de Ni-Zn tem expressivo potencial para obtenção de um biodiesel com o teor de ésteres dentro dos padrões estabelecidos.

4. CONCLUSÕES

A síntese por reação de combustão foi eficiente na produção de nanocatalisadores de $Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$ em grande escala de produção, com excelente reprodutibilidade.

Os nanocatalisadores de $Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$ com estrutura tipo espinélio, são materiais ativos e promissores para as reações de esterificação e transesterificação do óleo de soja para obtenção do biodiesel, o que ressalta a grande viabilidade de se produzir nanocatalisadores por reação de combustão em grande escala para uso industrial.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALVES, C. T.; BASTOS, L. S.; MACÊDO, L. S.; ANDRADE, H. M. C. Síntese através do método de combustão do aluminato de zinco ($ZnAl_2O_4$) como catalisador heterogêneo da produção de biodiesel, 2009.

BASKAR, G.; AISWARYA, R. Trends in catalytic production of biodiesel from various feedstocks. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 57, p. 496-504, 2016.

DONIZETI, O. L.; BRAGA, V. S. Esterificação e transesterificação: características das reações. Disponível em: <http://educacao.uol.com.br/disciplinas/quimica/esterificacao-e-transesterificacao-conheca-as-caracteristicas-dessas-reacoes.htm>. Acessado em: 20 de junho de 2016.

MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA – MME. Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel. Disponível em: <http://www.mme.gov.br/programas/biodiesel/menu/biodiesel/perguntas.html>. Acessado em: 11 de junho de 2016.

VERMA, P.; SHARMA, M. P.; DWIVEDI, G. Impact of alcohol on biodiesel production and properties. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 56, p. 319-333, 2016.





II CONEPETRO

II CONGRESSO NACIONAL DE ENGENHARIA DE
PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS
IV WORKSHOP DE ENGENHARIA DE PETRÓLEO



www.conepetro.com

.br

(83) 3322.3222

contato@conepetro.com.br