

Avaliação do Desempenho de Catalisadores Ferromagnéticos no Craqueamento Catalítico do Óleo de Soja

A. S. Silva^{1*}, J. R. Araújo², A. B. Mapossa³, A. C. F. M. Costa³

¹Universidade Federal de Campina Grande – Unidade Acadêmica de Tecnologia de Alimentos, Rua Jairo Vieira Feitosa, 1770, CEP 58840-000, Pombal – PB

²Universidade Federal de Campina Grande – Unidade Acadêmica de Engenharia Química, Av. Aprígio Veloso, 882, CEP 58109-970, Campina Grande – PB

³Universidade Federal de Campina Grande – Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais, Av. Aprígio Veloso, 882, CEP 58109-970, Campina Grande – PB

(Recebido em 09/06/2017; revisado em 11/12/2017; aceito em 04/12/2018)
(Todas as informações contidas neste artigo são de responsabilidade dos autores)

Resumo:

No presente estudo, objetivou-se avaliar o desempenho catalítico de nanoferritas NiFe_2O_4 e CoFe_2O_4 , no craqueamento termocatalítico do óleo de soja. As nanoferritas foram sintetizadas por reação de combustão. As amostras foram caracterizadas por difração de raios-X, análise textural, microscopia eletrônica de varredura, microscopia eletrônica de transmissão e espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier. O craqueamento do óleo de soja foi conduzido a 400°C , e ao término do processo, o bio-óleo produzido foi caracterizado quanto ao índice de acidez, viscosidade cinemática, massa específica e FTIR. Os resultados indicam a obtenção de nanoferritas com características nanométricas e com atividade catalítica sobre a reação de craqueamento termocatalítico. Dentre os catalisadores avaliados a nanoferrita NiFe_2O_4 apresentou melhor desempenho na desoxigenação do bio-óleo, resultando assim em uma redução no índice de acidez de 53%. O bio-óleo obtido a partir do catalisador NiFe_2O_4 apresentou as características físico-químicas próximas ao S10 diesel.

Palavras-chave: Nanoferritas; reação de combustão; craqueamento; bio-óleo.

Abstract:

In the present study aimed to evaluate the catalytic performance of NiFe_2O_4 and CoFe_2O_4 nanoferrites. The nanoferrites were synthesized using combustion reaction. The samples were characterized by X-ray diffraction, textural analysis, scanning electron microscopy, transmission electron microscopy and Fourier transform infrared spectroscopy. The cracking of the oil was conducted at 400°C and at the end of the bio-oil obtained characterized as the acid value, kinematic viscosity, density and FTIR process. According to the results the combustion reaction synthesis allows obtaining nanoferrites with nanosized features with catalytic activity on reaction cracking thermo-catalytic. Among the catalysts evaluated nanoferrite NiFe_2O_4 showed better performance in the deoxygenation of bio-oil, thus resulting in a reduction in acid value of 53% on average. Bio -oil obtained from NiFe_2O_4 system, showed physicochemical characteristics near to S10 diesel.

Keywords: Nanoferrites; combustion reaction; cracking; bio-oil; acidity.

1. Introdução

Devido o esgotamento dos combustíveis fósseis e o aumento das preocupações ambientais relacionados com o aquecimento global, são os principais motivos do aumento do interesse mundial pelos biocombustíveis. Estes são derivados de biomassa renovável que podem substituir, parcial ou totalmente, combustíveis derivados de petróleo e gás natural em motores a combustão ou em outro tipo de geração de energia^[1]. Dentro deste contexto, destacam-se o biodiesel, biogás, etanol celulósico, bio-óleo entre outros, como exemplos de biocombustíveis que são oriundos de fontes

renováveis. Entre estes, O biodiesel é considerado como um dos potenciais combustíveis alternativos e mais usado no Brasil.

A legislação brasileira define biodiesel como um combustível constituído de mono-alkilésteres de ácidos graxos de cadeia longa, derivados de óleos vegetais ou de gorduras animais designado B100, de acordo como Regulamento Técnico ANP n° 4/2004, conforme a Resolução ANP N° 42, de 24.11.2004 - DOU 9.12.2004. Atualmente, está em vigor o Regulamento Técnico ANP n° 3/2014,

*E-mail: adriano.santana@ccta.ufcg.edu.br (A. S. Silva)

conforme a Resolução ANP N° 45, de 25.8.2014 - DOU 26.8.2014^[1]. Por meio das reações de transesterificação, esterificação e craqueamento térmico ou catalítico é obtido o biodiesel. A reação de transesterificação é a atual rota mais utilizada devido à maior disponibilidade de matérias-primas ricas em triglicerídeos mas apresentam algumas desvantagens tais como o custo elevado de operacionalização. Além disso, tem-se a grande quantidade de glicerol, coproduto gerado na reação, e água de lavagem, efluente proveniente da lavagem do biodiesel bruto.

Diante disso, o craqueamento da biomassa apresenta-se como uma alternativa viável para a obtenção de biocombustíveis líquidos. O processo em si é simples e eficiente na produção de biocombustíveis, os quais não se resumem apenas ao bio-óleo ou diesel verde, mas sim a produtos como querosene e gasolina^[2]. Além de que o tempo reacional de produção do biodiesel é curto e não requisita insumos como o metanol, que é tóxico.

A reação de craqueamento de óleos vegetais é conduzida na ausência de catalisadores, o produto obtido apresenta elevada acidez, característica esta que inviabiliza o seu uso em motores a diesel devido a corrosão. Como forma de eliminar esta problemática o craqueamento termocatalítico, isto é, reação conduzida na presença de catalisadores é foco atual de diversos estudos, por ser um processo de curto tempo reacional, além de permitir a obtenção de um biocombustível de baixa acidez.

Para este tipo de reação vários tipos de catalisadores estão disponíveis, dentre os quais se destacam óxidos metálicos, peneiras moleculares, alumina ativada, carbonato de sódio, entre outros materiais.

Yigezu e Muthukumar^[2] estudaram o craqueamento catalítico de óleo de girassol na presença de Co_3O_4 , KOH , MoO_3 , NiO , V_2O_5 e ZnO , na proporção de 1% (m/v), a 320, 350 e 390 °C, com tempos de residência de 30, 35 e 40 minutos. No estudo os autores verificaram que o catalisador V_2O_5 a 320 °C e tempo reacional de 40 minutos apresentou no mínimo 87,6% de conversão, seguido de MoO_3 com 55,1% de conversão a 390 °C em 30 minutos.

Teixeira et al.^[3] estudaram o craqueamento catalítico de óleo pião manso acidificado na presença dos catalisadores mesoporoso HZSM-5, 7,5%Mo/HZSM-5 e 15%Mo/HZSM-5, na proporção de 1:6 (óleo:catalisador) a 650°C e verificaram que o HZSM-5 impregnado com molibdênio foi ativo para a reação, sendo que o catalisador 15%Mo/HZSM-5 foi o que apresentou melhor desempenho no processo.

No tocante a obtenção de biocombustíveis, uma classe de catalisadores com características magnéticas, as nanoferritas, vêm demonstrando um bom desempenho na obtenção de biocombustíveis.

Estes catalisadores por serem formado por nanopartículas apresentam elevada área superficial, a qual provoca um aumento significativo na reatividade, devido a alta energia de superfície das partículas, o que desempenha um papel eminente em processos químicos, pelo aumento dos sítios catalíticos na superfície do catalisador. Além disso, segundo Guo et al.^[4] além de sua elevada área superficial e facilidade de recuperação e reuso, mediante emprego de campo

magnético, a presença de sítios ativos básicos ou ácidos nas nanoferritas permite que estes materiais sejam utilizados em diversos processos catalíticos.

No tocante a produção de biocombustíveis, tais como biodiesel, bioetanol, bio-óleo e hidrogênio, as nanoferritas vêm sendo estudadas amplamente. Na obtenção de bioetanol, por exemplo, o catalisador CaFe_2O_4 foi utilizado na hidrólise da celulose microcristalina resultando em conversões de até 65% em glicose^[5]. Na esterificação metílica do óleo de algodão, o uso da ferrita $\text{Ni}_{0,4}\text{Cu}_{0,1}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ foi utilizada resultou em conversões dos ácidos graxos em éster de 78 a 90%^[6]. O nanocatalisador $\text{Ni}_{0,7}\text{Zn}_{0,3}\text{Fe}_2\text{O}_4$ foi avaliada o seu desempenho na esterificação metílica de óleo de soja. O nanocatalisador foi mais ativo cataliticamente com conversão média de 93,9 %^[7]. Para além destes estudos, outros estudos também foram feitos utilizando as nanoferritas magnéticas na esterificação metílica e etílica, tais como ZnFe_2O_4 ^[8], $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ e $\text{Ni}_{0,2}\text{Cu}_{0,3}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ^[9], $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ^[10].

Em processos para obtenção de hidrogênio, pela dissociação da água, mediante uso de energia solar, as ferritas $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{ZrO}_2$, $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{Zr}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{O}_2$ e $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{Zr}_{0,9}\text{Ca}_{0,1}\text{O}_2$ resultaram na produção de 0,234 a 1,333 mmol H_2/g ferrita.^[11] Peña et al.^[12] utilizaram a ferrita CoFe_2O_4 funcionalizada com sílica e acidificada com ácido sulfônico, ácido perfluoro alquil sulfônico e ácido carboxílico butil, na hidrólise de celulose visando a obtenção de açúcares fermentescíveis destinados a obtenção de etanol. No estudo os autores constataram que a nanoferrita acidificada com ácido sulfônico apresentou conversões em glicose de 80% a 175°C.

Diante do exposto, os objetivos deste trabalho foi sintetizar as nanoferritas NiFe_2O_4 e CoFe_2O_4 por reação de combustão, caracterizar morfológicamente e estruturalmente e avaliar o desempenho destas na desoxigenação do bio-óleo obtido por meio do craqueamento termocatalítico do óleo de soja.

2. Materiais e Métodos

2.1. Síntese dos catalisadores

Para a síntese dos catalisadores nanomagnéticos foram utilizados os reagentes químicos ureia - $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ (Vetec 98%), nitrato de ferro III nonahidratado - $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Vetec 99%), nitrato de níquel hexahidratado - $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Vetec 98%) e nitrato de cobalto II trihidratado - $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Vetec 98%).

Os catalisadores utilizados no craqueamento catalítico do óleo de soja foram obtidos pelo método de reação de combustão, que se baseia na teoria dos propelentes e explosivos, conforme descrito por Jain et al.^[13]. A reação de combustão ocorre mediante interação de soluções de reagentes oxidantes (fonte dos cátions metálicos) e de reagentes redutores (combustível:ureia), de modo a favorecer a relação oxidante/combustível, coeficiente estequiométrico = 1. A mistura dos insumos químicos, preparados de acordo com a estequiometria pré-estabelecida foi disposta em um recipiente de aço inox com capacidade de produção em bateladas de 10g^[14] até atingir a auto-ignição (combustão).

Ao longo da reação de combustão a temperatura da reação em função do tempo de síntese ($T \times t$) foi aferida com o auxílio de um pirômetro de infravermelho (Raytek, modelo RAYR31 - 250 a 1700 °C \pm 2°C). O registro dos dados foi realizado com o auxílio de um cabo RS232 acoplado a um computador. Os dados foram registrados a cada 5 segundos, iniciando após a dissolução total dos reagentes. Finalizada a reação, as amostras sintetizadas, obtidas sob a forma de flocos foram peneiradas em malha #325 (45 μ m) para posteriormente serem caracterizadas. A simbologia utilizada para identificar os sistemas de nanoferritas sintetizadas foi designada por: CoFe₂O₄ (FCo) e NiFe₂O₄ (FNi).

2.2. Caracterização dos catalisadores

Os catalisadores sintetizados foram caracterizados por difração de raios-X (DRX), espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e análise textural (isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio, área superficial específica, volume e diâmetro de poro).

A análise de difração de raios-X foi conduzida em um difratômetro de raios-X da Shimadzu modelo XRD-6000 (radiação CuK). Com as curvas de difração de raios-X determinaram-se as fases presentes nas amostras, a cristalinidade e o tamanho de cristalito obtido a partir do pico de maior intensidade (311).

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, com o auxílio do pacote Dxta v 2.6 (Crystallinity)^[15] do programa computacional XRD 6000. O tamanho médio de cristalino foi calculado a partir da linha de alargamento do pico de maior intensidade (311) obtida das curvas de raios-X, por meio da deconvolução da linha de difração secundária do cério policristalino utilizando a equação de Scherrer^[16].

Os espectros de FTIR dos catalisadores foram obtidos em espectrômetro Nicolet modelo Avatar-369, com varredura entre 4000 e 450 cm^{-1} , resolução de 4 cm^{-1} e 20 varreduras. Para a análise utilizou-se pastilhas de brometo de potássio (KBr) contendo 2% (m/m) da amostra a ser caracterizada.

A análise textural foi realizada em um analisador de área superficial e tamanho de poro da Quantachrome modelo Nova 3200e. Com a análise foi possível obter as isotermas de adsorção/dessorção de N₂ das amostras, a área superficial específica, o volume de poros (total e de microporo), o diâmetro de poros e sua distribuição. Para a realização das análises as amostras foram secas em estufa sem circulação de ar a 150°C por 12 horas e posteriormente, sob vácuo no equipamento, a 300°C por 3 horas.

A área superficial específica foi determinada pelo método de BET, o qual se baseia nos dados da isoterma de adsorção na faixa de pressão relativa (P/P_0) de 0,05 a 0,30^[17]. O diâmetro e a distribuição de poros foram determinados usando o método de BJH^[18] e o volume poroso pela quantidade de nitrogênio adsorvido a P/P_0 igual a 0,95. A partir desta técnica também foi determinado o tamanho médio da partícula por

meio da equação (Eq. 1) proposta por Reed^[19], que considera a partícula como sendo esférica:

$$D_{BET} = \frac{6}{D \cdot S_{BET}} \quad (\text{Eq. 1})$$

onde, D_{BET} = diâmetro esférico equivalente (nm); D = densidade verdadeira (g/cm^3); S_{BET} = área superficial ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$).

Os MEV's, para a avaliação dos aspectos morfológicos dos catalisadores, foram obtidos em microscópio eletrônico de varredura (MEV), marca Shimadzu, modelo SuperScan SS500. Os METs...

2.3. Craqueamento catalítico

As reações de craqueamento catalítico do óleo de soja foram conduzidas em um reator por batelada, com imersão direta do catalisador no óleo (Figura 1). As reações foram conduzidas sem catalisador (craqueamento térmico) e na presença dos catalisadores (1%) FNi e FCo com 50g do óleo de soja refinado e temperatura de 400°C. O acompanhamento da temperatura foi realizado durante o experimento por meio de termopar introduzido no balão (em contato com o óleo). Quando a temperatura do óleo no balão atingiu cerca de 400 °C, a reação de craqueamento teve início, sendo esta interrompida após 1 hora de reação.

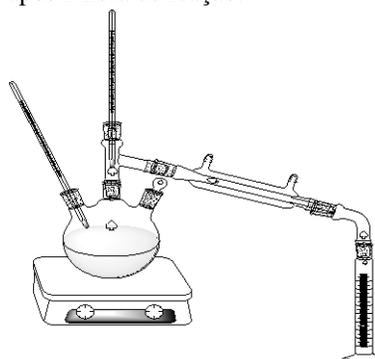


Figura 1 - Esquema a ser utilizado no craqueamento catalítico do óleo de algodão.

Transcorrido o tempo de reação, o produto reacional obtido foi disposto em um funil de decantação tipo pera para posterior separação do bio-óleo da água, a qual foi descartada.

O produto proveniente do craqueamento catalítico foi caracterizado quanto ao índice de acidez^[20], massa específica, viscosidade cinemática e espectroscopia na região do infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR), como descrito no item 2.2.

A massa específica foi determinada conforme metodologia descrita pela ABNT NBR 14065^[21] com o auxílio de um densímetro digital Anton Paar modelo DMA 35N a temperatura de 20°C (obtido em banho termoeletrônico). A viscosidade cinemática foi determinada conforme metodologia descrita pela ABNT NBR 10441^[22], a 40 °C.

3. Resultados e Discussões

Os resultados das análises de DRX das nanoferritas CoFe_2O_4 (FCo) e NiFe_2O_4 (FNi) encontram-se apresentados na Figura 2. A análise destes resultados revelou que as nanoferritas CoFe_2O_4 (JCPDF 22-1086) e NiFe_2O_4 (JCPDF

86-2267) foram obtidas como fase majoritária, apresentado a fase tipo espinélio característico das nanoferritas. Observa-se ainda nas curvas de DRX que as amostras sintetizadas são cristalinas e apresentam características nanométricas, por apresentarem picos de alta intensidade ($2\theta = 35,1^\circ$) e elevada largura basal dos picos de difração.

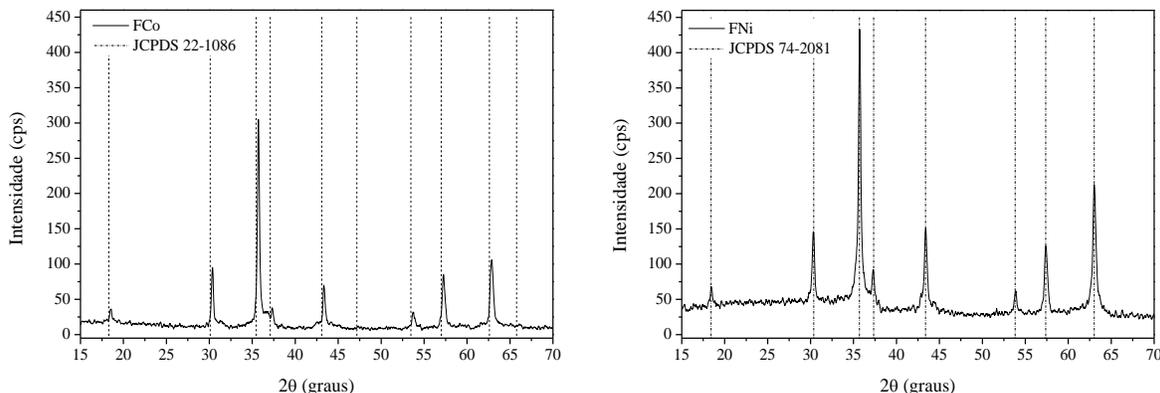


Figura 2 - Curvas de difração de raios-X dos catalisadores FCo e FNi.

Na Figura 3 estão ilustradas as isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio dos catalisadores FNi e FCo. A análise destes resultados permitiu inferir que a isoterma obtida para o sistema FCo, conforme classificação da International Union of Pure Chemistry (IUPAC) [23], é do tipo II, com presença de histerese tipo H3 para os catalisadores sintetizados. O tipo de isoterma é típica de materiais mesoporosos, cuja principal característica é a existência de

uma histerese, e a ausência de limitação de adsorção de nitrogênio em valores elevados de P/P_0 [7]. Observa-se ainda que a amostra FNi que a isoterma obtida foi do tipo IV(a), com histerese tipo H2(b). Ademais, o sistema FNi apresentou uma maior histerese em relação as demais amostras, indicando uma distribuição uniforme dos poros da amostra, como também que a amostra possui elevado diâmetro e volume de poro.

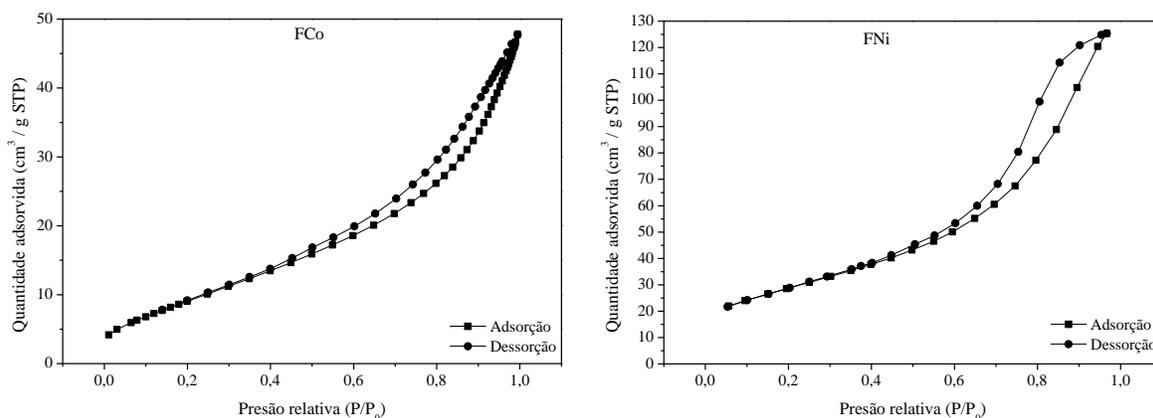


Figura 3 – Isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio dos catalisadores FCo e FNi.

Na Tabela 1 os resultados referentes a temperatura máxima de combustão (t_{max}), tamanho de cristalito (t_c), área superficial específica (A_{BET}), volume poroso (V_p), diâmetro de poro (D_p) e diâmetro esférico equivalente (D_{BET}) dos catalisadores sintetizados estão apresentados. Para a temperatura máxima de combustão, verificou-se que este parâmetro temperaturas de 702 e 818 °C para os sistemas FCo e FNi, respectivamente. Com relação ao tamanho de cristalito (t_c), o sistema FNi apresentou o maior valor de t_c , cerca de 33

nm, e o catalisador FCo apresentou a menor t_c , cerca de 28 nm. Estes resultados confirmaram a nanoescala do material sintetizado por reação de combustão e foram atribuídos, principalmente, as temperaturas máximas de combustão [8]. Além disso, o maior valor de t_c para o sistema FNi está diretamente relacionado com a elevada temperatura máxima de combustão de 818 °C, já que esta favorece à sinterização das partículas presentes na amostra.

Tabela 1. Características texturais das nanoferritas sintetizadas.

Catalisadores	T _{max} (°C)	t _c (nm)	A _{BET} (m ² g ⁻¹)	Vp (cm ³ g ⁻¹)	Dp (nm)	D _{BET} (nm)
FCo	702	28	23,1	0,0423	3,756	48,97
FNi	818	33	10,3	0,1940	9,762	10,99

T_{max} - Temperatura máxima de combustão; t_c - Tamanho de cristalito; A_{BET} - área superficial específica; Vp - volume poroso; Dp - diâmetro de poro; D_{BET} - diâmetro esférico equivalente.

Em estudos conduzidos por Koseoglu ^[23] sobre a síntese de CoFe₂O₄ e NiFe₂O₄ empregando a reação por combustão por micro-ondas, observou-se valores de tamanho de cristalito 36,7 nm e 30,03 nm, respectivamente. Viswanath et al. ^[24] constataram valores de t_c para NiFe₂O₄ de 27 nm ao sintetizá-lo utilizando o método de reação de combustão. Isto mostra que os resultados obtidos neste trabalho usando um reator para produção de nanoferritas em bateladas estão em concordância com os resultados obtidos por outros pesquisadores.

No tocante a área superficial específica (A_{BET}), verificou-se que foi de 10,3 a 23,1 m²g⁻¹, sendo que o sistema FCo apresentou maior valor de A_{BET}, seguido do sistema FNi. Estes resultados estão próximos aos obtidos por Abu-Zied e Asiri ^[25] quando sintetizarem NiFe₂O₄.

Os espectros vibracionais obtidos na região do infravermelho (4000 - 450 cm⁻¹) para os catalisadores FCo e FNi encontram-se apresentados na Figura 4. Em análise a estes resultados verificou-se a presença de bandas vibracionais, para ambos os espectros, em 1381, 1637, 2352, 2927 e 3432 cm⁻¹. Além destas bandas vibracionais, foi constatado as bandas vibracionais 461 e 571 cm⁻¹ para FCo, e 602 cm⁻¹ para o sistema FNi.

De acordo com Costa et al. ^[26] os espectros dos óxidos tipo espinélio contendo metais de transição com estados de oxidação II e III, geralmente apresentam quatro faixas de bandas vibracionais: 700-600 (ν₁) e 600-500 (ν₂), referentes a vibração do grupo octaédrico do espinélio; 400-300 (ν₃) e 200-150 (ν₄) referentes a vibração do grupo tetraédrico do espinélio. Com base nestas constatações, somente as bandas vibracionais referentes a ν₁ e ν₂ foram analisadas.

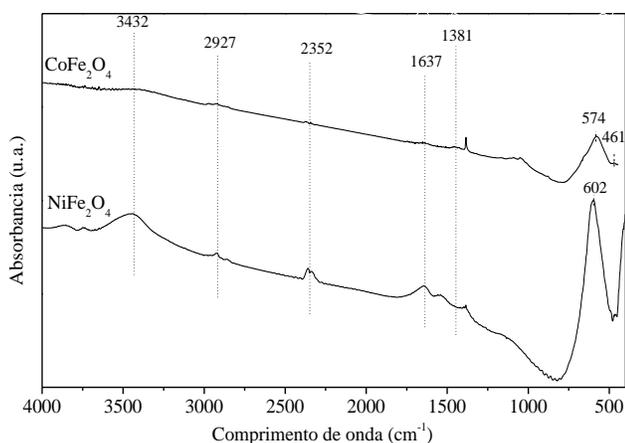


Figura 4 - Curvas de variação da absorbância de acordo com o comprimento de onda.

As bandas vibracionais em 602 e 571 observadas em FNi e FCo são atribuídas ao estiramento intrínseco de Fe-O no sítio tetraédrico. Para a amostra FNi, a banda vibracional inerente a Ni-O não foi observada devido limitações do equipamento. Nos espectros de FCo observou-se a banda vibracional a 461 cm⁻¹, a qual é atribuída a vibração do Co presente nos sítios octaédricos.

No tocante as bandas vibracionais referentes ao estiramento intrínseco de Fe-O- observados nos espectros das amostras NiFe₂O₄ (602 cm⁻¹) e CoFe₂O₄ (574 cm⁻¹) observou-se uma variação nestes valores. Estes desvios se devem, conforme descrito por Shirsath et al. ^[27], às diferentes distâncias da ligação Fe-O- nos sítios tetraédricos e octaédricos para cada amostra. Os autores ainda relatam que esta variação, pode estar relacionada às condições da reação, tamanho de do grão, a densidade do material e a presença de agente dopante.

Com relação às bandas vibracionais 1637 e 3432 cm⁻¹, estas se referem ao dobramento e estiramento de O-H, o que indica presença de água nas amostras. A banda vibracional presente a 1381 cm⁻¹ refere-se ao estiramento anti-simétrico do íon NO₃⁻, que não foi completamente eliminado durante a combustão. Com relação a banda vibracional 2352 cm⁻¹, esta se refere a presença do CO₂ atmosférico, a qual também foi observada por Gatelyté et al. ^[28], e a banda vibracional em 2927 cm⁻¹, refere-se ao estiramento assimétrico de C-H, provavelmente de resíduos da reação, sendo observado por Sivakumar et al. ^[29], ao estudar a síntese de NiFe₂O₄ por reação de combustão.

Na Figura 5 e 6 as características morfológicas, obtidos por microscopia eletrônica de varredura (MEV), dos catalisadores sintetizados por reação de combustão encontram-se apresentados.

Na análise morfológica das nanoferritas FNi observou-se, inicialmente, a presença de aglomerados com formatos irregulares e tamanhos distintos (Figura 5a). Entretanto, foi constatado que estes aglomerados são compostos por partículas irregulares com diferentes graus de aglomeração, com superfície pré-sinterizada, baixa porosidade e tamanho entre 0,05 a 8 μm. As cavidades observadas entre os aglomerados do material se devem a liberação dos gases durante a reação de combustão. Por outro lado, a formação da superfície pré-sinterizada é devido a elevada T_{max} (818 °C) de reação de combustão.

Com relação a morfologia do sistema FCo, observou-se a presença de aglomerados de formatos irregulares com superfície sinterizada e baixa porosidade (Figura 6a). Estes aglomerados, por sua vez, são constituídos por partículas

irregulares fortemente unidas e sinterizadas, com tamanho entre 0,1 a 10 μ m (Figura 6b).

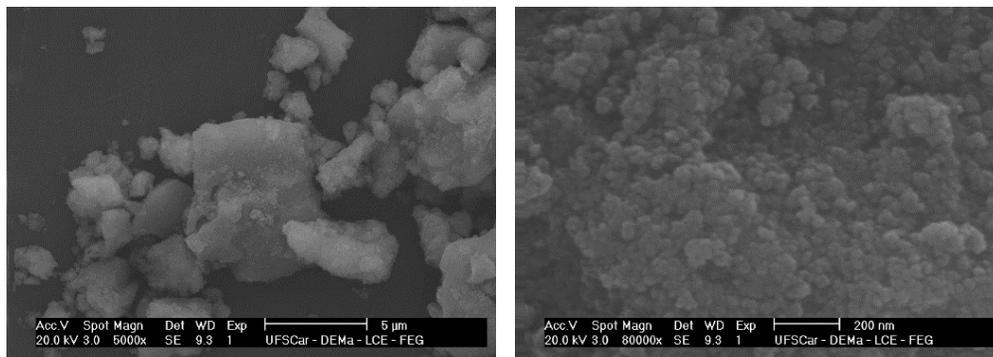


Figura 5 – Morfologia do catalisador FNi (a) escala de 5 μ m e (b) escala de 200nm.

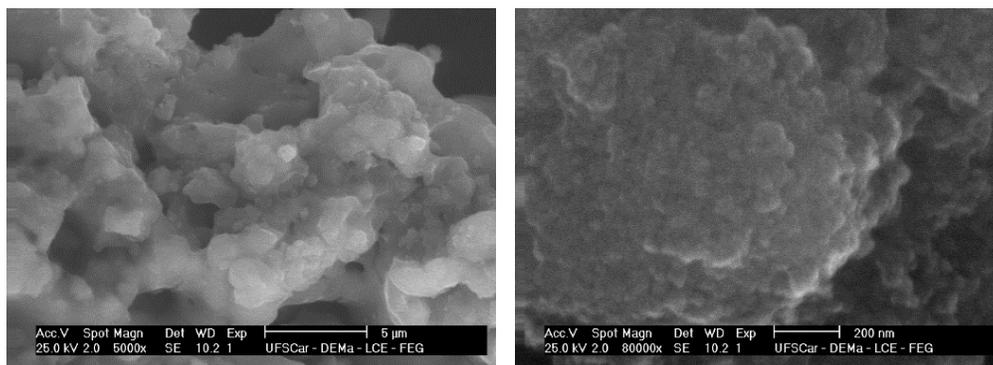


Figura 6 – Morfologia do catalisador FCo (a) escala de 5 μ m e (b) escala de 200nm

Na Figura 7 encontram-se apresentados as microscopias eletrônicas de transmissão das nanoferritas FNi e FCo sintetizadas por reação de combustão. Para as nanoferritas FNi e FCo observou-se um conjunto de partículas sobrepostas, mas que apresentam tamanho nanométrico, com formato irregular para FNi e esférico para FCo. Quanto ao

tamanho das partículas, para o sistema FNi apresenta tamanho médio em torno de 38 nm e o sistema FCo com tamanho médio de cerca de 22,75 nm. Estes resultados encontram-se próximos aos valores do tamanho de cristalito calculados pela técnica de difração de raios-X e confirmam que o material obtido possui característica nanométrica.

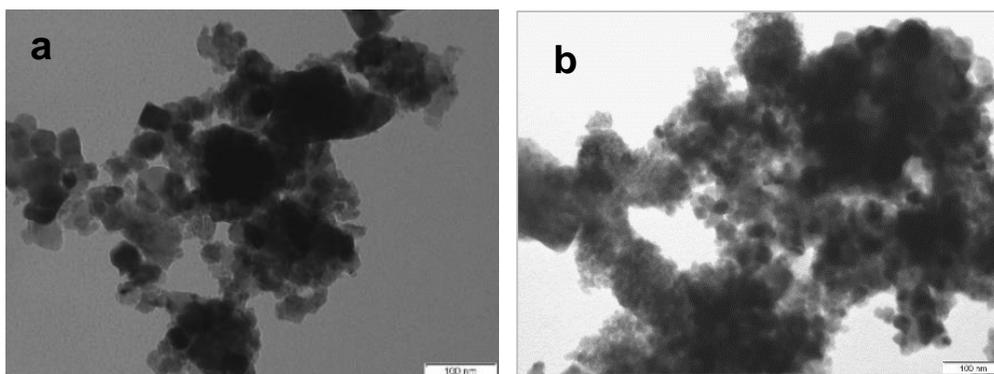


Figura 7 - Microscopia eletrônica de transmissão das amostras (a) FNi e (b) FCo.

Na Tabela 2 encontram-se os resultados referentes as caracterizações físico-químicas do bio-óleo obtido pelo craqueamento catalítico do óleo de soja na ausência de catalisador e na presença das nanoferritas FNi e FCo como catalisadores.

No tocante à viscosidade cinemática a reação de craqueamento conduzida sem catalisador (prova em branco) resultou em um bio-óleo com menor viscosidade, porém com massa específica dentro dos valores estabelecidos pela Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis^[30] para o biodiesel e para o diesel S10^[31] (Tabela 2).

Contudo, a reação sem catalisador observou-se maior índice de acidez, indicando que houve baixa desoxigenação. Com relação as reações de craqueamento catalítico do óleo de soja, em que foram utilizados os sistemas FCo e FNi como catalisadores, observou-se que o índice de acidez para os bio-óleos obtidos foi inferior à reação de craqueamento conduzida sem catalisador, indicando assim a ocorrência da desoxigenação. Todavia, o sistema catalítico FNi foi a que apresentou melhores resultados, os quais podem ser verificados pelo menor índice de acidez, cerca de 84,3 mg KOH g⁻¹.

Tabela 2. Resultados das caracterizações físico-químicas do bio-óleo obtido pelo craqueamento catalítico do óleo de soja.

Sistemas	Viscosidade cinemática (mm ² /s)	Massa específica (g cm ⁻³)	Índice de Acidez (mg KOH g ⁻¹)
Térmico	1,855 ±0,01	0,8364 ±0,0002	146,90 ±4,5
FNi	3,275 ±0,05	0,8473 ±0,0002	84,33 ±5,8
FCo	4,481 ±0,04	0,8417 ±0,0001	126,03 ±6,8
Diesel S10 (ANP)	2,0-4,5	0,815-0,850	Anotar
Biodiesel B100 (ANP)	3,0-6,0	0,850-900	0,50

Segundo Rodrigues^[32] o processo de craqueamento termocatalítico ocorre em duas etapas, sendo a etapa primária responsável pela elevada acidez observada nas amostras de bio-óleo, devido aos ácidos carboxílicos formados do rompimento da ligação C-O da parte glicerídica e do óleo. A etapa secundária que por outro lado é responsável pela desoxigenação dos produtos proveniente da etapa primária, pode ocorrer em duas rotas distintas que são a descarboxilação e descarbonilação.

Diante disso, pode-se afirmar que a etapa de primária do processo termocatalítico foi eficiente para todos os processos, e que a desoxigenação do bio-óleo foi obtida, porém sendo mais eficiente para o bio-óleo do processo termocatalítico com FNi.

Em estudos conduzidos por Yigezu e Muthukumar^[2] quanto ao craqueamento termocatalítico dos óleos de palma, mamona e girassol na presença dos catalisadores α -Al₂O₃ impregnado com diversos óxidos (Co₃O₄, KOH, MoO₃, NiO, V₂O₅ e ZnO), em temperaturas entre 350 e 390°C, por 40 minutos e 1,5% de catalisador, obtiveram massa específica variando de 0,8734 a 0,8830 g cm⁻³ e viscosidade entre 3,65 e 3,76 mm² s⁻¹, os quais estão próximos aos resultados do presente estudo.

Xu et al.^[33] ao estudar o craqueamento termocatalítico do óleo de soja na presença de Al₂O₃, MCM-41, K₂CO₃, NaOH, CaCO₃, e CaO, em temperaturas entre 480 e 520°C, por 40 minutos e catalisador entre 1,5 e 3%, obtiveram valores de acidez de 15,2 a 111 mg KOH g⁻¹, sendo que o catalisador K₂CO₃ na concentração de 3% (m/m) foi o que apresentou melhor desoxigenação.

Li et al.^[34] ao estudarem o craqueamento termocatalítico do óleo de seringueira a temperaturas entre 400 e 440°C, na

presença dos catalisadores (20% m/m) K₂CO₃, Na₂CO₃, HZSM-5, NaY, USY e Si-MCM-41, observaram valores de acidez de 45, 47, 71, 74, 50 e 84 mg KOH g⁻¹, respectivamente.

Assim, os resultados referentes à caracterização físico-química do bio-óleo obtido com as nanoferritas FNi e FCo, são satisfatórios, visto a sua proximidade com a literatura, sendo estes catalisadores promissores para o craqueamento catalítico do óleo de soja.

Os espectros de FTIR para os óleos de soja e bio-óleo obtido a partir das reações com e sem catalisadores encontram-se apresentados na Figura 8. Em relação aos espectros normalizados de FTIR obtidos verificaram-se para o óleo as bandas vibracionais características dos éteres, nos intervalos de 1000 a 1300 cm⁻¹, em 1740 cm⁻¹ e de 2783 a 3000 cm⁻¹, os quais se referem ao estiramento da ligação C-O, estiramento da ligação C=O e estiramentos das ligações C-H de CH₃ e CH₂, respectivamente. Quanto aos produtos do craqueamento catalítico, verificou-se a bandas vibracionais referentes ao estiramento da ligação C=O em 1708 cm⁻¹, e o estiramento da ligação C-O presente no ácido carboxílico no intervalo de 1210 a 1325 cm⁻¹. Ainda em 1453 cm⁻¹, tem-se a deformação de CH₂ e em 910 cm⁻¹ tem-se a banda vibracional referente a deformação angular fora do plano da ligação O-H a qual se refere aos ácidos carboxílicos.

Comparando o espectro de FTIR do óleo de soja com os demais espectros do óleo craqueado na ausência e presença de dos catalisadores verifica-se que houve a conversão dos ésteres de ácidos graxos em ácidos carboxílicos e outros oxigenados, indicando a ocorrência do craqueamento primário do óleo.

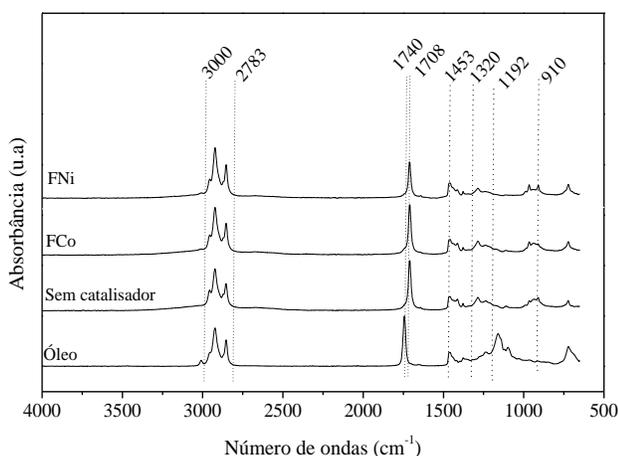


Figura 8 - Espectros de FTIR para do óleo de soja e do bio-óleo obtido a partir das reações com e sem catalisadores.

Por outro lado, ao se comparar o espectro de FTIR do bio-óleo obtido sem catalisador (craqueamento térmico) com os espectros do bio-óleo obtidos pela rota termocatalítica, constatou-se uma redução nas bandas vibracionais características dos ácidos carboxílicos, sendo mais acentuada a redução para o bio-óleo obtido na presença do catalisador FNi, evidenciando que o craqueamento secundário do óleo de soja foi mais efetivo para este sistema catalítico. Ademais, este resultado encontra-se em conformidade com o resultado da análise de acidez do bio-óleo.

Conclusão

A reação de combustão é um método viável a ser utilizado na obtenção de catalisadores ativos para a reação de craqueamento catalítico de óleo vegetal. Os materiais ferromagnéticos, sintetizados por reação de combustão, apresentaram-se como catalisadores promissores à reação de craqueamento catalítico do óleo de soja. A nanoferrita NiFe_2O_4 foi o catalisador mais promissor para produção de bio-óleo. O bio-óleo obtido a partir do sistema NiFe_2O_4 , quanto aos parâmetros analisados, foi o que mais se assemelhou ao diesel S10.

Agradecimentos

Os autores agradecem o apoio financeiro dos órgãos de fomento, CNPQ, Inct-INAMI e PNP/CAPEL.

Referências

- [1] Esteves, R. A.; Pereira, R. G. Análise sobre a evolução do biodiesel no Brasil. *Revista Espacios*, v. 37, nº 02, p.1-5, 2016.
- [2] Yigezu, Z. D; Muthukumar, K. Catalytic cracking of vegetable oil with metal oxides for biofuel production. *Energy Conversion and Management*, v. 84, p. 326-333, 2014.
- [3] Teixeira, C. M.; Fréty, R.; Barbosa, C. B.M.; Santos,

M. R.; Bruce, E. D.; Pacheco, J. G. A. Mo influence on the kinetics of jatropha oil cracking over Mo/HZSM-5. *Catalysis Today*, v. 279, p. 202-208, 2017.

- [4] Guo, F.; Fang, Z.; XU, C. C; Smith JR., R. L. Solid acid mediated hydrolysis of biomass for producing biofuels. *Progress in Energy and Combustion Science*, v. 38, n. 5, p. 672-690, 2012.
- [5] Zhang, F.; Fang, Z. Hydrolysis of cellulose to glucose at the low temperature of 423 K with CaFe_2O_4 solid catalyst. *Bioresource Technology*, v. 114, p. 440-445, 2012.
- [6] Dantas, J.; Silva, A. S.; Santos, P. T. A.; Santos, J. R. D.; Barbosa, D. C.; Meneghetti, S. M. P.; Costa, A. C. F. M. Evaluation of catalyst $\text{Ni}_{0.4}\text{Cu}_{0.1}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ on methyl esterification of free fatty acid present in cottonseed oil. *Materials Science Forum*, v. 727-728, p. 1302-1307, 2012.
- [7] Mapossa, A. B., Dantas, J., Diniz, V. C. S., Silva, M. R., Kiminami, R. H. G. A., & Costa, A. C. F. M. Synthesis and characterization of $\text{Ni}_{0.7}\text{Zn}_{0.3}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ferros spinel: performance evaluation for methyl and ethyl esterification. *Cerâmica*, v. 63, n. 366, p. 223-232, 2017.
- [8] Mapossa, A. B., Dantas, J., Kiminami, A. G. H. R., Silva, M. R., & Costa, M. S. C. A. Síntese do ferros spinélio ZnFe_2O_4 e avaliação do seu desempenho em reações de esterificação e transesterificação via rota metálica. *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*, v. 10, n. 3, 2015.
- [9] Dantas, J., Leal, E., Mapossa, A. B., Silva, A. S. A., & Costa, A. C. F. D. M. Synthesis, Characterization and Catalytic Performance of Mixed Nanoferrites Submitted to Transesterification and Esterification Reaction Using Methyl and Ethyl Route for Biodiesel Production. *Matéria (Rio de Janeiro)*, v. 21, n. 4, 1080-1093, 2016.
- [10] Dantas, J., Leal, E., Feitosa, A. C., Vasconcelos, E. V., & Costa, A. C. F. D. M. Biodiesel from Fatty Acids Found in Brazilian Native Cultures as Soybean and Cotton Using the Nanocatalyst $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$. In *Materials Science Forum*, V, 912, pp. 274-279, 2018.
- [11] Reñones, P.; Alvarez-Galvan, M. C.; Ruiz-Matas, L.; Retuerto, M.; Navarro, R. M.; Fierro, J. L. G. Nickel ferrite supported on calcium-stabilized zirconia for solar hydrogen production by two-step thermochemical water splitting. *Materials Today Energy*, v. 6, p. 248-254, 2017.
- [12] Peña, L.; Ikenberry, M.; Ware, B.; Hohn, K. L.; Boyle, D.; Sun, X. S.; Wang, D. Cellobiose hydrolysis using acid-functionalized nanoparticles. *Biotechnology and Bioengineering*, v. 16, n. 6, p. 1214-1222, 2011.
- [13] Jain, S. R.; Adiga, K.C.; Verneker, V.P. A new approach to thermochemical calculations of condensed fuel-oxider mixture. *Combustion and Flame*, v. 40, p.

- 71-79, 1981.
- [14] Costa, A. C. F. M.; 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 25/01/2012b, recebendo o nº BR 10 2012 002181-3.
- [15] SHIMADZU. Dxta Versão 2.6, 1995.
- [16] Payzant, E. A. Other topics. In: Clearfield, A.; Reibenspies, J. H.; Bhuvanesh, N. Principles and applications of powder diffraction, 1ª ed. Chennai, Índia, p. 397, 2008.
- [17] Brunauer, S.; Emmett, P. H.; Teller, E. Adsorption of gases in multimolecular layers. Journal of the American Chemical Society, v. 60, p. 309, 1938.
- [18] Barrett, E. P.; Joyner, L. G.; Halenda, P. P. The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms. Journal of American Chemistry Society, v. 73, p. 373, 1953.
- [19] Reed J.S. Principles of Ceramic Processing, John Wiley & Sons, New York, 1994.
- [20] Instituto Adolfo Lutz. Métodos físico-químicos para análise de alimentos, São Paulo: Instituto Adolfo Lutz, p. 1020, 2008.
- [21] Associação Brasileira de Normas Técnicas. NBR 14065: Destilados de petróleo e óleos viscosos — Determinação da massa específica e da densidade relativa pelo densímetro digital. Rio de Janeiro. 2013.
- [22] Associação Brasileira de Normas Técnicas. NBR 10441: Produtos de petróleo – Líquidos transparentes e opacos – Determinação da viscosidade cinemática e cálculo da viscosidade dinâmica. Rio de Janeiro. 2014.
- [23] Köseoglu, Y. Rapid synthesis of nanocrystalline NiFe_2O_4 and CoFe_2O_4 powders by a microwave-assisted combustion method. Journal of Superconductivity and Novel Magnetism, v. 26, p. 1391-1396, 2013.
- [24] Visawanath, L. V.; Murthy, Y. L. N.; Tata, K. R. Singh, R. Synthesis and characterization of nano ferrites by citrate gel method. International Journal of Chemical Science, v. 11, n. 1, p. 64-72, 2013.
- [25] Abu-Zied, B.; Asiri, A. M. Urea-Based Combustion Process for the Synthesis of Nanocrystalline Ni-La-Fe-O Catalysts. Journal of Nanomaterials, v. 2012, p. 7, 2012.
- [26] Costa, A. F.; Pimentel, P.M.; Aquino, F.M.; Melo, D. M. A. Melo, M. A. F. Santos, I. M. G. Gelatin synthesis of CuFe_2O_4 and CuFeCrO_4 ceramic pigments, Materials Letters, v. 112, p. 58-61, 2013.
- [27] Shirsath, S. E.; Toksha, B. G.; Kadam, R. H.; Patange, S. M.; Mane, D. R.; Jangam, G. S.; Ghasemi, A. Doping effect of Mn^{2+} 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.
- [28] Gatalyté, A.; Jasaitis, D.; Beganskienė, A.; Kareiva, A. Sol-gel synthesis and characterization of selected transition metal nano-ferrites. Materials Science, v. 17, n. 3, p. 302-307, 2011.
- [29] Sivakumar, P.; Ramesh, R.; Ramanand, A.; Ponnusamy, S.; Muthamizhchelvan, C. Preparation and properties of nickel ferrite (NiFe_2O_4) nanoparticles via sol-gel auto combustion method. Materials Research Bulletin, v. 46, n. 12, p. 2204-2207, 2011.
- [30] Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Resolução Nº 04 de 2 de Fevereiro de 2010. Dispõe sobre as especificações do biodiesel B100. Disponível em: <[http://nxt.anp.gov.br/NXT/gateway.dll/leg/resolucoes_anp/2010/fevereiro/ranp%204%20-%202010.xml?fn=document-frameset.htm&f=templates\\$3.0](http://nxt.anp.gov.br/NXT/gateway.dll/leg/resolucoes_anp/2010/fevereiro/ranp%204%20-%202010.xml?fn=document-frameset.htm&f=templates$3.0)>. Acesso em: 20 de junho de 2015.
- [31] Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Resolução Nº 50 de 23 de Dezembro de 2013. Dispõe sobre as especificações do óleo diesel de uso rodoviário. Disponível em: <http://nxt.anp.gov.br/nxt/gateway.dll/leg/resolucoes_a_np/2013/dezembro/ranp%2050%20-%202013.xml>. Acesso em: 20 de junho de 2015.
- [32] Rodrigues, J. P. Avaliação da produção de combustíveis em processo de craqueamento térmico de óleo de soja em regime contínuo [dissertação de mestrado]. Brasília: Instituto de Química, Universidade de Brasília – UNB, 2007.
- [33] Xu, J.; Jiang, J.; Sun, Y.; Chen, J. Production of hydrocarbon fuels from pyrolysis of soybean oils using a basic catalyst. Bioresource Technology, v. 101, n. 24, p. 9803-9806, 2010.
- [34] Li, L.; Quan, K.; Xu, J.; Liu, L.; Liu, S.; Yu, S.; Xie, C.; Zhang, B.; Ge, X. Liquid hydrocarbon fuels from catalytic cracking of rubber seed oil using USY as catalyst. Fuel, v. 123, p. 189-193, 2014.