

SÍNTESE DE ALUMINATOS DE COBALTO E NÍQUEL USANDO A GLICERINA PURA E BRUTA COMO COMBUSTÍVEL NA REAÇÃO DE COMBUSTÃO

T. S. S. dos Santos¹, J. Dantas², J. P. Damasceno¹, A. S. Silva², A. C. F. M. Costa²,
M. W. N. C. Carvalho³

¹ Universidade Federal de Campina Grande, Pós-Graduação em Engenharia Química

² Universidade Federal de Campina Grande, Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais, Laboratório de Síntese de Materiais Cerâmicos

³ Universidade Federal de Campina Grande, Unidade Acadêmica de Engenharia Química, Laboratório de Catálise, Adsorção e Biocombustíveis
Av. Aprígio Veloso, 882; Bodocongó, Campina Grande – PB, Brasil.
taline_sonaly@yahoo.com.br

RESUMO

Neste estudo, propomos sintetizar aluminato de cobalto e níquel pelo método de reação de combustão, usando a glicerina pura e bruta como combustível. Para a realização das sínteses foram utilizados cadinhos de porcelana, e como fonte de aquecimento um forno mufla a 600°C. Durante a síntese foram realizadas aferições da temperatura e tempo de chama de combustão e as amostras foram caracterizadas por difração de raios-X (DRX). Foi observado que o aluminato de cobalto apresentou uma chama mais forte, intensa e de coloração amarelada, enquanto que, o aluminato de níquel apresentou uma chama branda. As curvas de DRX indicaram que para as amostras do aluminato de cobalto foi possível se obter um produto cristalino e monofásico, enquanto para as amostras do aluminato de níquel sintetizada com a glicerina bruta e pura não houve formação da fase.

Palavras-chave: reação de combustão, aluminatos, glicerina, combustível.

INTRODUÇÃO

A glicerina também chamada de glicerol é, normalmente, obtida como coproduto dos processos de fabricação de sabões e biodiesel. Sabe-se que o aumento nacional na produção do biodiesel trará como consequência grande oferta de glicerina, pois o processo de produção do biodiesel gera aproximadamente 10% de glicerina. Essa glicerina bruta em teores excedentes geram preocupações ambientais, estimulando assim pesquisas para indicar o aproveitamento seguro do subproduto ^[1].

Quando refinada a glicerina se torna um produto de alto valor agregado, sendo utilizada na indústria farmacêutica, de cosméticos, alimentos e bebidas ^[2], porém o processo de refino da glicerina bruta é de alto valor. Uma maneira de reaproveitar esta glicerina bruta é utilizá-la como combustível na reação de combustão, a fim de se produzir aluminatos. Estes aluminatos formados podem ser utilizados como catalisadores na reação de transesterificação do biodiesel, voltando assim ao processo inicial e diminuindo a geração do coproduto, glicerina.

Estes aluminatos podem ser produzidos através de reações a partir da mistura de pós finos dos óxidos dos componentes individuais e posterior calcinação. No entanto, a produção de óxidos de multicomponentes sempre requer etapas sucessivas de moagem e calcinação, a fim de atingir a fase desejada. Os pós obtidos desta forma tendem a aglomerar e têm forma e tamanho irregular, sofrem contaminação devido a moagem, e muitas vezes apresentam baixa sinterabilidade ^[3].

Com isto, dentre os métodos existentes, a reação de combustão destaca-se por ser de fácil procedimento, não requerer múltiplas etapas de processamento, ou seja, após obtenção do produto não há necessidade de etapas de calcinação, por exemplo, não utilizar equipamentos sofisticados; ser rápida, possibilitar a reprodutibilidade do produto e por possibilitar sua obtenção em bateladas (em escala semi-piloto de laboratório) ^[4]. Destaca-se ainda pelo fato dela requerer menor energia em comparação aos processos de síntese de materiais cerâmicos convencionais, e ainda a redução significativa do tempo para poucos minutos de processamento. Além do mais, o custo da técnica é relativamente baixo e

normalmente induz a formação de produtos com estrutura e composição esperadas [5].

A técnica de síntese por reação de combustão encontra-se ancorada nos conceitos termodinâmicos usados na química dos propelentes e explosivos, envolvendo a reação de uma mistura redox, contendo os íons metálicos de interesse como reagentes oxidantes, em um combustível como reagente redutor. Dentre as fontes de íons, os nitratos metálicos são os sais mais usados por serem solúveis em água e, baixas temperaturas são suficientes para fundi-los, possibilitando uma excelente homogeneização da solução [6].

O método de combustão é autossustentável após o início da reação e atinge elevadas temperaturas, ou seja, é baseado no princípio de que, uma vez iniciada a combustão por uma fonte externa, uma reação exotérmica muito rápida ocorre, garantindo a cristalização e formação de pós em curto período de tempo, com liberação de grande quantidade de gases, o que tende a minimizar o estado de aglomeração das partículas que se formam, por exemplo, óxidos como produto final, num curto período de tempo [4]. O uso dessa técnica na síntese de pós foi desenvolvido mediante a utilização de reagentes de fácil oxidação como nitratos e de combustíveis que atuam como reagentes redutores, como a ureia.

Segundo Costa et al., [7], independentemente do tipo de material a ser obtido, seja ele óxido ou não óxido, e do tipo de aquecimento externo utilizado para ativação da reação, se faz necessário à utilização de um combustível, para que haja a auto-ignição e consequente combustão. A escolha do combustível ideal para a preparação de pós de um determinado sistema cerâmico está atrelada principalmente ao custo, porém outros fatores são importantes, tais como a valência, massa molecular (tamanho da cadeia orgânica), facilidade de utilização e comercialização.

Neste contexto, este trabalho objetivou sintetizar e caracterizar por difração de raios X aluminato de cobalto (CoAl_2O_4) e níquel (NiAl_2O_4) pelo método de reação de combustão, usando a glicerina pura e bruta como combustível.

MATERIAIS E MÉTODOS

Materiais:

Para a síntese dos sistemas CoAl_2O_4 e NiAl_2O_4 utilizou-se nitrato de alumínio nonohidratado ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ – Vetec, 99%), nitrato de cobalto II ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ – Vetec, 99%) e nitrato de níquel II ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ – Vetec 99%) como agentes oxidantes. Como complexantes (combustíveis) e agente oxidante, utilizou-se a glicerina pura ($\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3$ – FMaia, 99%) e glicerina bruta, a qual foi fornecida pelo Laboratório de Síntese de Materiais Cerâmicos (LabSMaC).

Síntese dos Aluminatos:

Os aluminatos foram sintetizados por reação de combustão, que se baseia na teoria dos propelentes e explosivos. A reação de combustão ocorre mediante interação de soluções de reagentes oxidantes (fonte dos cátions metálicos) e de reagentes redutores (combustível), de modo a favorecer uma relação estequiométrica oxidante / combustível (Φ_e) igual a um ($\Phi_e = 1$) [5, 8].

As reações foram conduzidas em cadinho de porcelana com aquecimento externo realizado em um forno tipo mufla na temperatura de 600°C.

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 RAYR3I - 250 a 1700 °C $\pm$ 2°C). O registro dos dados foi realizado com o auxílio de um cabo RS232 acoplado a um microcomputador. Os dados foram registrados cada 5 segundos, e o registro dos dados iniciaram-se após a dissolução total dos reagentes.

Os materiais sintetizados foram caracterizados por difração de raios-X em difratômetro de raios-X da Shimadzu, modelo XRD 6000, com fonte de radiação $\text{CuK}\alpha$, $\lambda = 1,542 \text{ \AA}$, numa tensão de 40 kV, corrente de 30 mA e varredura de 15 a 85°C. Com as curvas de difração determinou-se a formação das fases formadas e o tamanho de cristalito. O tamanho de cristalito foi calculado a partir do alargamento de raios-X (d_{311}), mediante a deconvolução da linha de difração secundária do cério policristalino (utilizado como padrão) utilizando-se a equação de Scherrer [9].

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nas Figuras 3a e 3b encontram-se ilustradas as variações de temperatura de combustão em função do tempo da reação de combustão obtida durante a síntese dos aluminatos de CoAl_2O_4 e NiAl_2O_4 , com glicerina bruta e pura (comercial), respectivamente. A nomenclatura usada para síntese de cada aluminato com a glicerina bruta e pura foi: CoAIGP e CoAIGB para o CoAl_2O_4 , e NiAIGP e NiAIGB para NiAl_2O_4 .

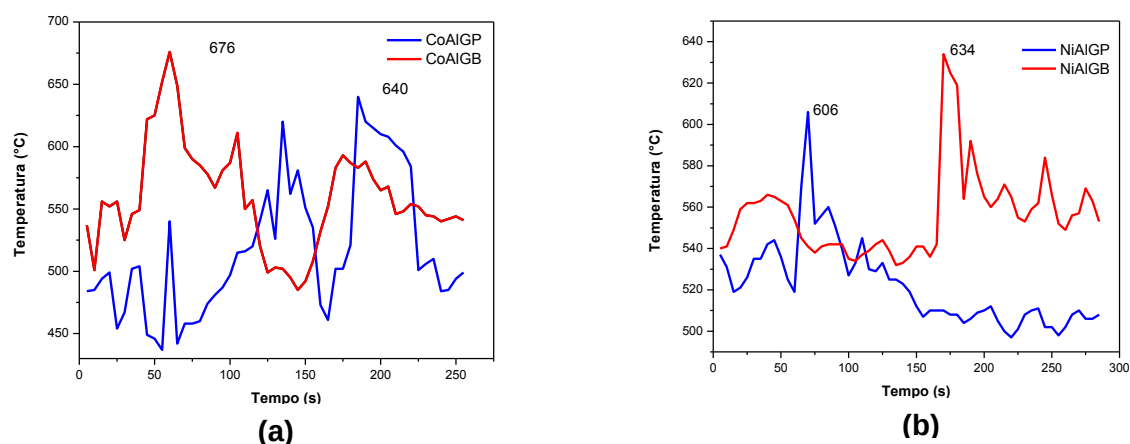


Figura 3 - Variação da temperatura em função do tempo de reação para: (a) CoAIGP e CoAIGB; (b) NiAIGP e NiAIGB, sintetizadas por reação de combustão.

De forma geral, observa-se que os eventos térmicos apresentados para CoAl_2O_4 , utilizando a glicerina bruta (CoAIGB) como combustível, tiveram seus picos máximos em tempos menores que os apresentados pela reação com a glicerina pura (CoAIGP). Para a síntese de CoAIGB a temperatura máxima de combustão foi 676°C após transcorridos 52s de reação. A síntese de CoAIGP apresentou temperatura máxima de combustão de 640°C após 190s de reação. Ambas as reações ocorreram em um tempo total de reação semelhante.

Por meio da Figura 3b onde se encontra representado os valores de temperatura em função do tempo de reação para o NiAl_2O_4 , de forma geral, observou-se que os eventos térmicos apresentados pelo sistema NiAIGB apresentou temperatura máxima de combustão de 634°C, quando decorridos 160s da reação. A síntese de NiAIGP alcançou sua temperatura máxima de 606°C em apenas 60s depois do início da reação.

Uma importante observação obtida concernente ao uso da glicina bruta para ambas as reações de síntese dos aluminatos (CoAl_2O_4 e NiAl_2O_4), é a de que a glicerina bruta utilizada como combustível, favoreceu maiores temperaturas de combustão.

No decorrer das sínteses por reação de combustão, o tempo de chama, o tempo de reação e a temperatura máxima de chama foram aferidos e se encontram descritos na Tabela 1. Observa-se que a temperatura máxima desenvolvida durante as sínteses, para todas as reações, foi inferior a 700°C e que as reações ocorreram em curto espaço de tempo.

Tabela 1 - Tempo e temperatura das reações para CoAl_2O_4 e NiAl_2O_4

Aluminatos	CoAIGP	CoAIGB	NiAIGP	NiAIGB
Tempo de chama (s)	125	125	60	60
Temperatura de chama máxima ($^\circ\text{C}$)	640	676	606	634
Tempo total de reação (s)	260	260	290	290

As sínteses de CoAIGP e CoAIGB apresentaram as maiores temperaturas de combustão, menor tempo total de reação, que foi de 260s, em detrimento das sínteses de NiAl_2O_4 que desenvolveram temperaturas de 606 e 634°C , num tempo total de 290 s. Logo, as sínteses com o CoAl_2O_4 quando comparadas com as sínteses realizadas com o NiAl_2O_4 , foram mais curtas em aproximadamente 13%, além de terem alcançado maiores temperaturas.

Na Figura 4 encontram-se as curvas de difração de raios-X para a amostra de CoAl_2O_4 sintetizada com glicerina bruta (CoAIGB) e pura (CoAIGP). Diante destes resultados verificou-se a formação monofásica cúbica do espinélio normal CoAl_2O_4 (JCPDS 82-2239) para ambos os combustíveis utilizados. Também, podem-se verificar picos com alta intensidade e elevada largura basal para todas as reflexões, revelando a cristalinidade do CoAl_2O_4 e suas características de partículas em escala nanométricas.

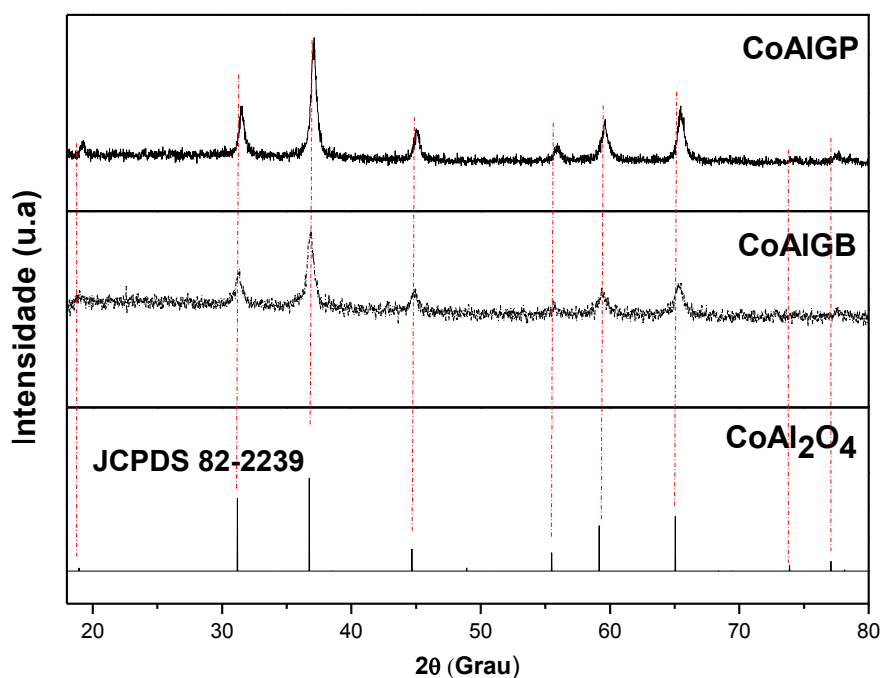


Figura 4 – Curvas de difração de raios-X do CoAl₂O₄ sintetizados por reação de combustão com glicerina pura (CoAlGP) e glicerina bruta (CoAlGB) e a sua respectiva ficha cristalográfica JCPDS 82-2239.

Por outro lado, para a síntese do NiAl₂O₄ com glicerina pura (NiAlGP) e glicerina bruta (NiAlGB) (Figura 5) verificou-se a presença da fase majoritária NiO (JCPDS 73-1519), e a formação da fase do NiAl₂O₄ como fase secundária evidenciada pela formação do pico principal de reflexão basal d_{311} de acordo com a ficha cristalográfica JCPDS 10-0339.

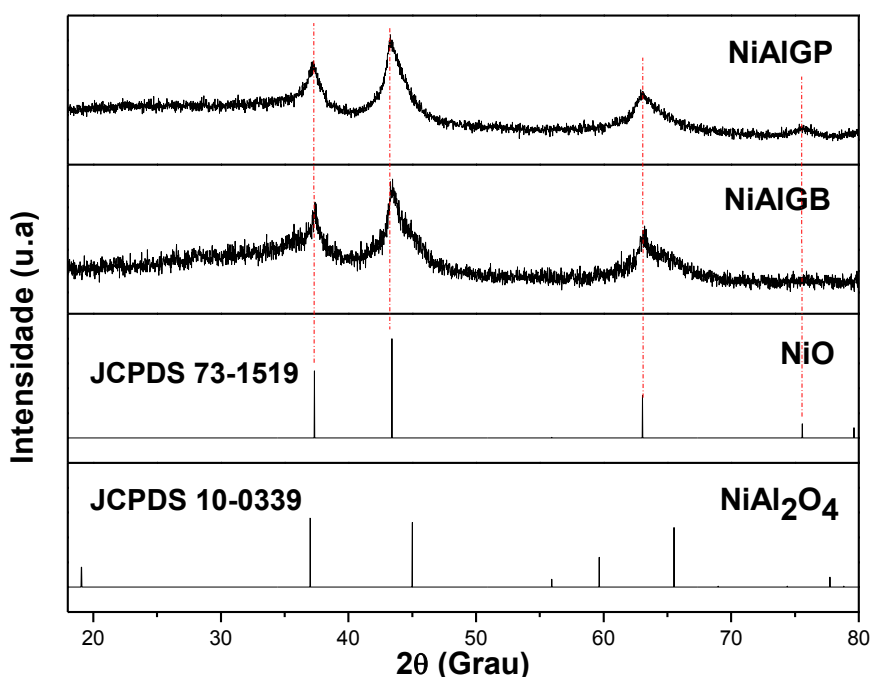


Figura 5 – Curvas de difração de raio-X do NiAl₂O₄ com glicina pura (NiAIGP) e com glicina bruta (NiAIGB) sintetizados por reação de combustão e as respectivas fichas cristalográficas do NiO e NiAl₂O₄

Comparando as curvas de difração de raios-X das amostras CoAIGP, CoAIGB, e de NiAIGP e NiAIGB, verificou-se que o sistema CoAl₂O₄ foi monofásico e apresentou picos característicos e comportamento cristalino, o que não foi evidenciado para o sistema NiAl₂O₄, onde foi evidenciada a formação de segunda fase e um comportamento menos cristalino.

Diante dos resultados obtidos, determinou-se o tamanho do cristalito e a cristalinidade das amostras CoAIGP e CoAIGB. O tamanho de cristalito para a amostra CoAIGP foi da ordem 74 nm, e para a amostra CoAIGB, o valor obtido foi 46 nm. As amostras CoAIGP e CoAIGB, obtiveram 65% e 16%, de cristalinidade, respectivamente.

CONCLUSÕES

A glicerina bruta e pura podem ser utilizadas como agentes complexantes (combustível) para a obtenção de CoAl₂O₄ por reação de combustão. No caso do NiAl₂O₄ deve-se avaliar a concentração de combustível que pode fornecer a formação do sistema monofásico.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a CAPES, Inct-INAMI e CNPq pelo suporte financeiro.

REFERÊNCIAS

- [1] BIODIESELBR. Disponível em: <http://www.biodieselbr.com/biodiesel/glicerina/biodiesel-glicerina.htm> Último acesso em 8 de abril de 2013.
- [2] GONÇALVES, M. F.; EVANGELISTA, F. R. Os Descompassos do Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel (PNPB) no Nordeste, 2008. Synthesis of nanostructured barium titanate. Scripta Materialia, v. 44, p. 2237-2241, 2001.
- [3] MORAES, G.G. ; BONIN, L. ; CATAPAN, R.C.; DONADEL, K.; MORAES, E. G.; OLIVEIRA, A.P. N. Síntese do espinélio $MgAl_2O_4$ via reação de combustão utilizando glicerina da produção de diesel como COMBUSTÍVEL. Disponível em <www.cbecimat.com.br/resumos/trabalhos.../119-065.doc> Último acesso em 10 de abril de 2013.
- [4] COSTA, A. C. F. M.; KIMINAMI, R. H. G. A.; MORELLI, M. R. Combustion synthesis processing of nanoceramics. In: Handbook of nanoceramics and their based nanodevices (Synthesis and Processing). Ed. American Scientific Publishers, v. 1, Chapter 14, p. 375-392, 2009.
- [5] JAIN, S. R.; ADIGA, K. C.; VERNEKER, P. A new approach to thermo chemical calculations of condensed fuel-oxidizer mixture. Combustion and Flame. v. 40, p. 71-79, 1981.
- [6] DANTAS, J. Síntese e avaliação do desempenho de catalisadores a base de ferritas Ni-Zn dopada com cobre na reação de transesterificação de óleo vegetal em biodiesel. Dissertação de Mestrado. Pós Graduação em Ciências e Engenharia de Materiais (UFCG), 127f, 2012.

[7] COSTA, A. C. F. M.; GAMA, L.; PORTELA, F. A.; SILVA, V. J.; TORQUARTO, R. A.; KIMINAMI, R. H. G. A.; PAIVA-SANTOS, C. O.; OLIVEIRA, J. B. L. Ferritas Ni-Cu-Zn preparadas por Reação de Combustão: Síntese e Caracterização. Revista Eletrônica de Materiais e Processos. v. 2, p. 10-17, ISSN 1809-8797, 2007.

[8] COSTA, A. C. F. M. Síntese por reação de combustão, sinterização e caracterização de ferritas Ni-Zn. Tese de Doutorado em Ciências e Engenharia de Materiais, UFSCar, 221f, 2002

[9] KLUNG, H.; ALEXANDER, L. In X-ray diffraction procedures, Wiley, New York, EUA, (1962) 495.

SYNTHESIS OF THE ALUMINATES COBALT AND NICKEL USING A GLYCERINE PURE AND GROSS AS FUEL IN REACTION COMBUSTION

ABSTRACT

In this study, we propose to synthesize cobalt and nickel aluminate by the method of combustion reaction using pure and crude glycerin as fuel. To carry out the synthesis porcelain crucibles were used, and a source of a microwave oven heating to 600°C. During synthesis was performed measurements of temperature and time of combustion flame, and the samples were characterized by X-ray diffraction (XRD). It was observed that cobalt aluminate had a stronger flame, and intensive yellow coloration, whereas the nickel aluminate had a mild flame. XRD curves for the samples of cobalt aluminate was possible to obtain a crystalline phase, while for samples synthesized with nickel aluminate crude glycerin and no pure phase formation.

Key-words: combustion reaction, aluminates, glycerin, fuel.