

12º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



TÍTULO DO TRABALHO:

DESENVOLVIMENTO E APLICAÇÃO DE CATALISADORES DE FERRITA DE NÍQUEL (NiFe_2O_4) NOS PROCESSOS DE PIRÓLISE CATALÍTICA PARA MELHORIA DE BIO-ÓLEOS VISANDO O USO EM BIOCOMBUSTÍVEIS.

AUTORES:

Felipe Costa Girardi¹, Pedro Augusto Machado Vitor¹, Tania Maria Basegio¹, Carlos Pérez Bergmann¹

INSTITUIÇÃO:

Escola de Engenharia, Laboratório de Materiais Cerâmicos – LACER, Universidade Federal do Rio Grande do Sul - UFRGS

DESENVOLVIMENTO E APLICAÇÃO DE CATALISADORES DE FERRITA DE NÍQUEL (NiFe_2O_4) NOS PROCESSOS DE PIRÓLISE

12º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS

CATALÍTICA PARA MELHORIA DE BIO-ÓLEOS VISANDO O USO EM BIOCOMBUSTÍVEIS.

Resumo

Diante da crescente demanda por alternativas aos combustíveis fósseis, o desenvolvimento de pesquisas nessa área se torna cada vez mais necessário. Nesse contexto, destaca-se a importância do processo de pirólise catalítica na produção de bio-óleo, o qual pode representar um produto intermediário de muito valor para as refinarias, onde pode ser integrado no coprocessamento para a síntese de combustíveis líquidos. A presente pesquisa teve por objetivo produzir um bio-óleo capaz de ser utilizado como combustível alternativo. Para tal propósito, foi produzido bio-óleo através do processo de pirólise catalítica de biomassas, cujos catalisadores visam aprimorar suas qualidades. Os catalisadores estudados foram nanopartículas de ferrita de níquel (NiFe_2O_4), utilizados em diferentes frações (5%, 10% e 15% em relação à massa de biomassa) no processo de pirólise catalítica. As ferritas de níquel foram sintetizadas via sol-gel com subsequente tratamento térmico em 600 °C. Análises de Difração de Raios X (DRX) e Espectroscopia Raman (RAMAN) foram realizadas para investigar a estrutura cristalina da ferrita de níquel sintetizada. Após o processo de pirólise catalítica, a fração pesada (FP) e a fração leve (FL) do bio-óleo produzido foram caracterizadas. Após a produção do óleo pelo sistema de pirólise, foram realizadas duas análises distintas. A primeira foi a titulação de Karl Fischer, que permitiu a determinação dos percentuais de umidade presentes nas amostras de bio-óleo. A segunda análise foi a Espectroscopia de Absorção no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR), que possibilitou a identificação das estruturas das moléculas individuais e a análise da composição das misturas moleculares no óleo. O uso de 5% de catalisador em relação à biomassa apresentou o maior rendimento da fração pesada de bio-óleo obtido (35,58%)

Palavras-chave: pirólise, ferrita, níquel, bio-óleo, catalisador, sol-gel.

Abstract

In the face of the growing demand for alternatives to fossil fuels, the development of research in this area is becoming increasingly necessary. In this context, the importance of catalytic pyrolysis in the production of bio-oil stands out, as it can represent a highly valuable intermediate product for refineries, where it can be integrated into co-processing for the synthesis of liquid fuels. The present research aimed to produce a bio-oil that could be used as an alternative fuel. To this end, bio-oil was produced through the catalytic pyrolysis of biomass, with catalysts designed to enhance its properties. The catalysts studied were nickel ferrite (NiFe_2O_4) nanoparticles, used in different fractions (5%, 10%, and 15% relative to the biomass mass) in the catalytic pyrolysis process. The nickel ferrites were synthesized via sol-gel with subsequent thermal treatment at 600 °C. X-ray Diffraction (XRD) and Raman Spectroscopy (RAMAN) analyses were performed to investigate the crystalline structure of the synthesized nickel ferrite. After the catalytic pyrolysis process, the heavy fraction (HF) and the light

fraction (LF) of the produced bio-oil were characterized. Following the production of the oil by the pyrolysis system, two distinct analyses were conducted. The first was Karl Fischer titration, which allowed for the determination of moisture percentages present in the bio-oil samples. The second analysis was Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), which enabled the identification of individual molecular structures and the analysis of the molecular composition of the oil. The use of 5% catalyst relative to the biomass resulted in the highest yield of the heavy bio-oil fraction obtained (35.58%).

Keywords: pyrolysis, ferrite, nickel, bio-oil, catalyst, sol-gel.

Introdução

Diante da crescente necessidade de substituição dos combustíveis fósseis, torna-se cada vez mais crucial o avanço das pesquisas nessa área. Nesse cenário, ganha destaque a relevância da pirólise catalítica no desenvolvimento de bio-óleo, que pode ser um produto de alto valor intermediário para indústrias, especialmente refinarias, onde pode ser integrado ao coprocessamento para a produção de combustíveis líquidos.

A energia obtida a partir da biomassa desempenha um papel importante no estímulo ao desenvolvimento de processos destinados à produção de biocombustíveis [1]. Entre as alternativas, a pirólise emerge como uma técnica de destaque, caracterizada por sua elevada eficiência de conversão e baixo custo de produção. Contudo, os processos de pirólise frequentemente resultam em produtos líquidos, como o bio-óleo, que, embora ofereçam um potencial considerável, apresentam desafios significativos. Notadamente, esses líquidos possuem um teor elevado de oxigênio, o que os torna inadequados para uso como combustíveis convencionais, além de serem suscetíveis a problemas como alta acidez, instabilidade química e baixo poder calorífico [2]. Diante dessas limitações, surge a necessidade premente de aprimorar esses produtos para viabilizar sua utilização como substitutos dos combustíveis convencionais.

A pirólise catalítica emerge como uma estratégia promissora para a melhoria das propriedades do bio-óleo. A incorporação de catalisadores durante o processo tem demonstrado a capacidade de gerar produtos com características mais adequadas para aplicação como combustíveis [3]. A ferrita de níquel, com a fórmula estrutural NiFe_2O_4 , é amplamente reconhecida por seu potencial em diversas aplicações tecnológicas, apresentando uma estrutura cristalina do tipo espinélio inverso, onde íons férricos ocupam os sítios tetraédricos e íons de ferro e níquel ocupam os sítios octaédricos [4].

Nesse sentido, foi sintetizada ferrita de níquel pelo método sol-gel a partir de precursores nitratos, com o objetivo de aplicá-las como catalisadores nos processos de pirólise. O uso dessas ferritas pode contribuir significativamente para o desenvolvimento de bio-óleos com propriedades melhoradas, tornando-os adequados para serem utilizados como combustíveis alternativos [3].

Metodologia

O procedimento de seleção e preparação do catalisador de ferrita de níquel foi conduzido por meio do método de sol-gel, utilizando-se nitrato de ferro nonahidratado, nitrato de níquel hexahidratado e ácido cítrico. Os mesmos catalisadores passaram por um tratamento térmico, determinado através de análises Termogravimétrica (TGA). Foram realizadas análises de Difração de Raios X (DRX) e Espectroscopia Raman (RAMAN) para investigar a estrutura cristalina da ferrita de níquel obtida. O objetivo dessa etapa foi analisar a estrutura do catalisador para aprimorar as propriedades do bio-óleo gerado durante o processo de pirólise catalítica.

A pirólise foi executada em um reator de bancada de dimensões reduzidas (conforme ilustrado na Figura 1), empregando-se madeira de pinus como biomassa. Este sistema foi configurado para permitir um controle preciso da taxa de aquecimento e da temperatura de operação, viabilizando a coleta de amostras de bio-óleo em condições controladas. No reator de bancada, foram empregadas temperaturas de 550°C na zona de aquecimento, localizada na parte inferior, para a introdução da biomassa, e de 450°C na zona de catálise, situada na parte superior e destinada à aplicação do catalisador de ferrita de níquel.

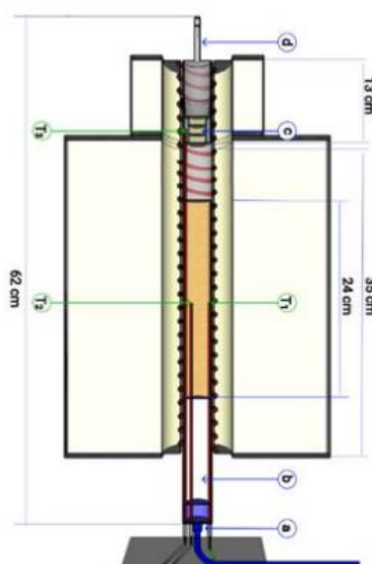


Figura 1 –Reator de bancada, onde (a) é a entrada do nitrogênio no sistema, (b) isolamento interno do tubo de quartzo com fibra cerâmica, (c) catalisadores posicionados na rota dos vapores de pirólise, (d) extremidade de quartzo para saída dos vapores de pirólise, (T1) sensor de controle de temperatura do forno pirolítico, (T2) sensor para registro da temperatura no centro da biomassa, (T3) sensor de controle de temperatura do catalisador [5].

Os experimentos foram conduzidos utilizando bateladas de 25g de biomassa (pinus), empregando quatro distintas frações de catalisador:

- Ausência de catalisador (AC);
- 5% de massa de catalisador em relação à massa total da biomassa (5C);
- 10% de massa de catalisador em relação à massa total da biomassa (10C);
- 15% de massa de catalisador em relação à massa total da biomassa (15C).

Para garantir a replicabilidade dos resultados, as amostras foram separadas em frações e os testes foram realizados em triplicata em um reator de bancada. Posteriormente, as amostras de bio-óleo foram então submetidas à análise de teor de umidade utilizando o método de Karl Fischer, com o propósito de determinar a quantidade de água gerada como subproduto do processo de pirólise.

Resultados e Discussão

A Figura 2 evidencia a presença de duas fases distintas, a ferrita de níquel e a hematita. A identificação desta última é dada como uma impureza que decorre da exposição do precursor de nitrato de ferro ao ar ou umidade [6].

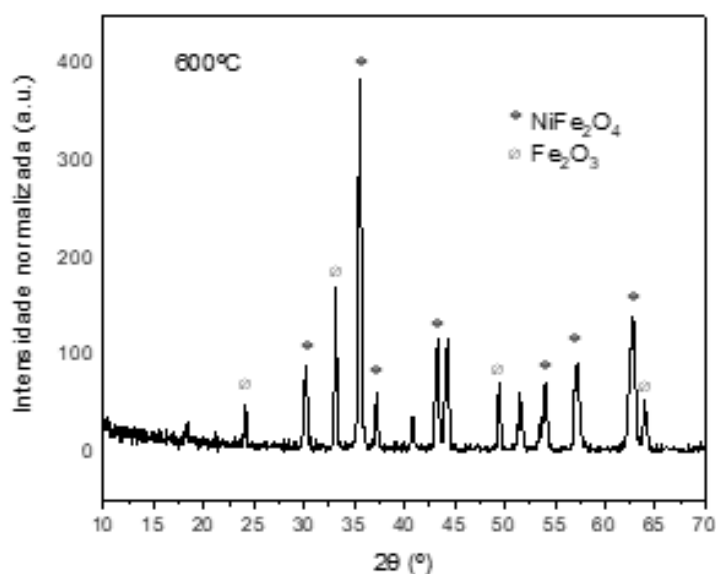


Figura 2: Espectro de DRX da amostra em pó de síntese da solução pelo método de sol-gel da NiFe_2O_4 .

A Figura 3 é possível observar alguns picos na análise Raman, sendo os que aparecem no intervalo entre 100 e 800 cm^{-1} são picos típicos deste composto. A intensa banda entre 670 e 710 cm^{-1} é comumente exibida em espectros Raman de estruturas do tipo espinélio inverso, característicos da ferrita de níquel [7].

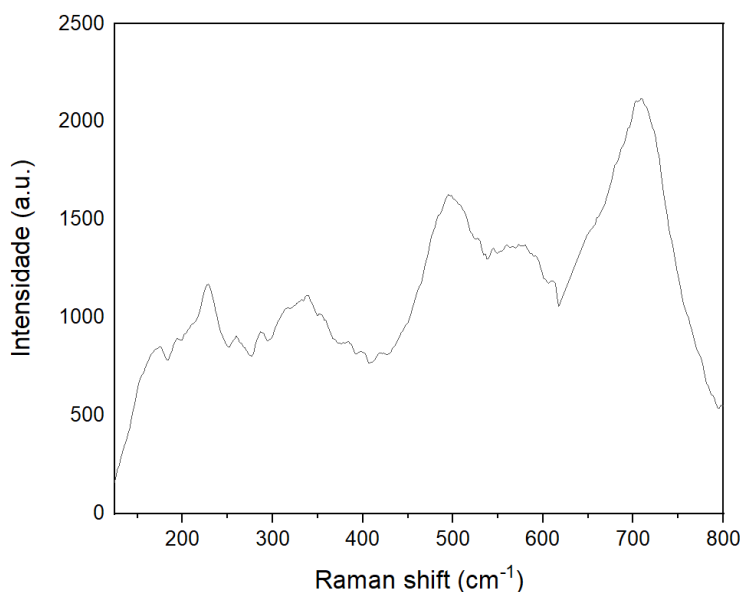


Figura 3 – Espectroscopia Raman da NiFe₂O₄.

Os resultados de rendimento no processo de pirólise para a obtenção do bio-óleo leve e pesado dos quatro testes, contendo 0%, 5%, 10% e 15% de catalisador em relação ao total de biomassa são apresentados na Figura 4. Observou-se que o uso de 10% de catalisador NiFe₂O₄ resultou em uma produção maior de fração leve de bio-óleo em comparação com os testes utilizando 5% e 15% de catalisador. Por outro lado, o teste com 5% de catalisador demonstrou uma maior eficiência na produção de fração pesada de bio-óleo, sugerindo uma influência direta da quantidade de catalisador na composição e rendimento total do bio-óleo produzido. Estes resultados ressaltam a relevância da quantidade de catalisador NiFe₂O₄ na pirólise de biomassa para a produção de bio-óleo, impactando significativamente tanto na quantidade de bio-óleo final, quanto na qualidade da fração pesada obtida, pois o catalisador influencia na remoção de oxigênio, aumentando seu poder calorífico e estabilidade química, já na fase de degradação térmica da biomassa, desempenhando um papel crucial na quebra das moléculas de água durante o processo de pirólise, resultando em um bio-óleo com maior pureza [3].

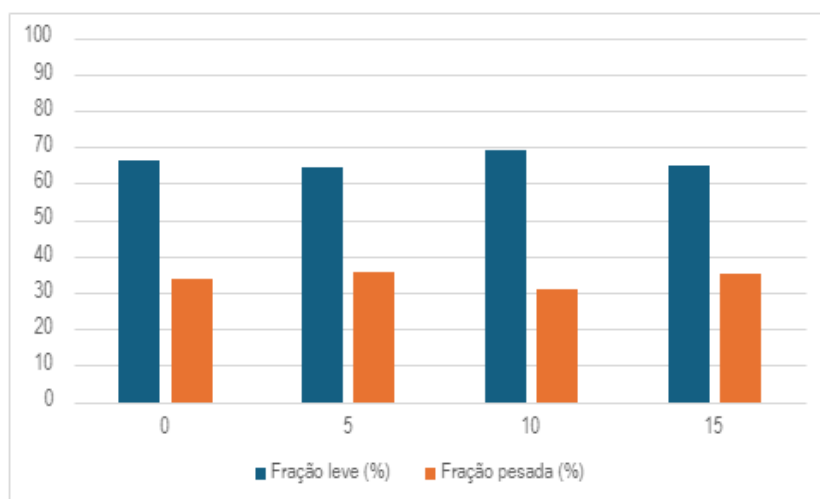


Figura 4 – Rendimento de bio-óleo pesado e leve do processo de pirólise catalítica.

A Figura 5 apresenta os resultados das frações leve e pesada para os testes AC, 5C, 10C e 15C, permitindo uma comparação detalhada da quantidade de água presente em cada produto. Verificou-se que a fração obtida com 5% de catalisador NiFe_2O_4 exibiu um teor de umidade de 10,99% na fração pesada, evidenciando que o catalisador em pequenas quantidades melhora a qualidade do bio-óleo, pois o catalisador em pequenas quantidades pode ajudar a minimizar reações indesejadas. Além disso, observou-se que concentrações mais elevadas de catalisador resultaram em teores de água mais altos, dificultando a utilização do bio-óleo para aplicações como combustível.

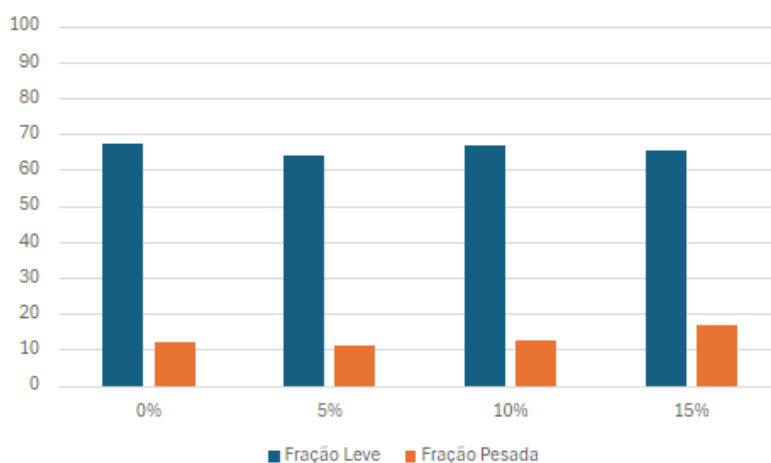


Figura 5 - Conteúdo de umidade (%) nas amostras de bio-óleo.

A análise por FTIR das frações de bio-óleo leve e pesado obtidas no processo de pirólise revelou a presença de picos espectrais característicos nas amostras derivadas da biomassa de pinus, os quais são detalhadamente apresentados na Figura 6. Esses picos são indicativos de grupos funcionais específicos, permitindo a identificação qualitativa de compostos como ácidos carboxílicos, fenóis, aldeídos, cetonas,

entre outros componentes orgânicos presentes na fração pesada do bio-óleo [8]. A análise qualitativa da composição química foi realizada em um equipamento FTIR, para análise dos componentes químicos principais do bio-óleo. A banda entre 3500 cm^{-1} e 3400 cm^{-1} refere-se ao estiramento O—H que pode ser característico de água, ácidos carboxílicos, álcool e fenol, sendo estes provenientes das moléculas de elevada massa molecular que constituem a biomassa. Estiramentos de hidrocarbonetos alifáticos (alcanos e alenos) foram observados com as absorções em 2935 cm^{-1} . As bandas em 1716 cm^{-1} atribuem-se ao estiramento carbonila, possivelmente de cetona, aldeído, éster e ácido carboxílico, a qual pode ser explicada pela presença da hemicelulose, em 1450 a 1272 cm^{-1} (F) e 1035 cm^{-1} (G) o estiramento C—O e C—O—C pode ser correspondido aos grupos funcionais fenóis, ésteres, éter, álcoois primários, secundários e terciários [9].

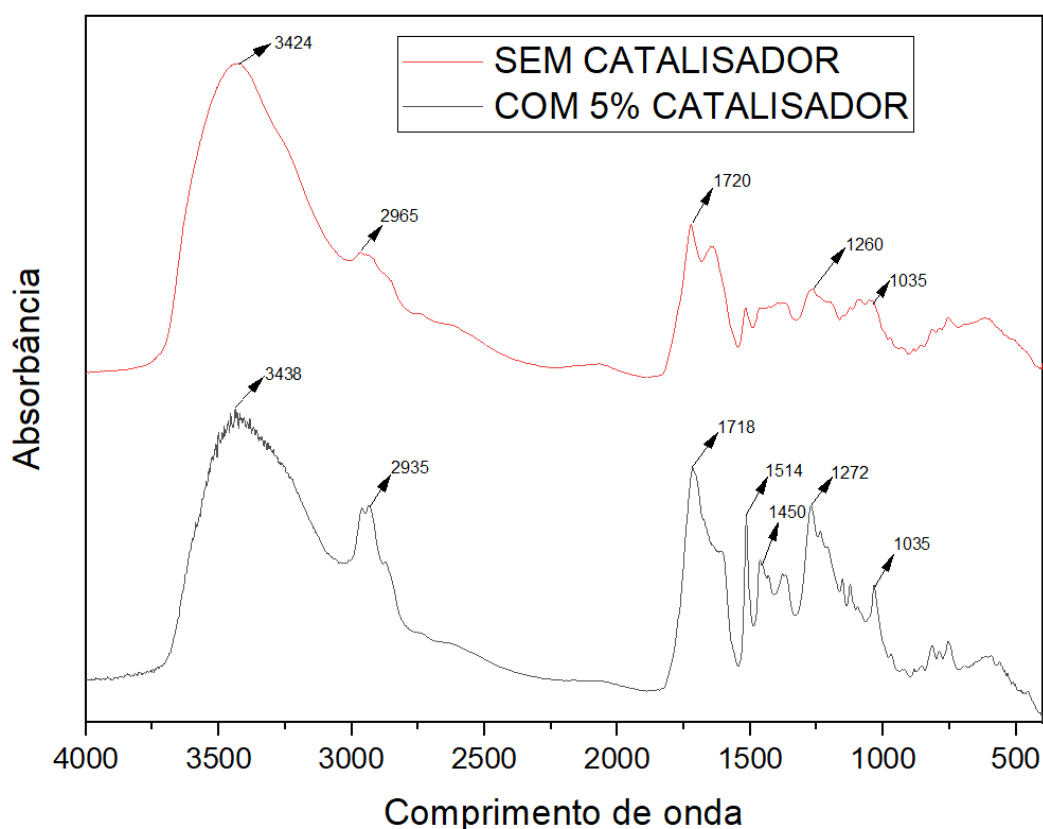


Figura 6 – Espectro da absorbância FTIR da fração pesada do bio-óleo da biomassa de pinus sem catalisador (em vermelho) e com catalisador (em preto).

Conclusões

Os resultados deste estudo destacam a influência do catalisador NiFe_2O_4 na melhoria do bio-óleo de pinus para aplicação como combustível alternativo. Observaram-se variações na composição final do bio-óleo obtido, em relação às frações leve e pesada, conforme a quantidade de catalisador empregada. O emprego do catalisador NiFe_2O_4 a 5% em relação à biomassa apresentou o maior

rendimento da fração pesada de bio-óleo obtido (35,58%). A análise de umidade indicou que a fração pesada com 5% de catalisador apresenta um teor de umidade de 10,99%, sugerindo que uma quantidade moderada de catalisador pode melhorar a qualidade do bio-óleo ao reduzir reações indesejadas. A espectroscopia FTIR na fração pesada do bio-óleo permitiu uma caracterização detalhada dos compostos químicos presentes, elucidando sua composição molecular. Esses avanços contribuem para o contínuo desenvolvimento de estratégias eficazes na conversão de biomassa em biocombustíveis renováveis, promovendo um futuro energético global mais sustentável. Assim, a pesquisa demonstrou que a quantidade de catalisador de ferrita de níquel afeta diretamente o rendimento e a qualidade do bio-óleo, sendo crucial para a otimização da produção de bio-óleo com características desejáveis. As análises também revelaram que a fração leve do bio-óleo contém mais de 60% de água, tornando a fração pesada a mais adequada para a produção de combustíveis.

Agradecimentos

Agradeço pelo apoio financeiro ao Programa de Recursos Humanos da ANP para o Setor de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis - PRH - ANP, projeto “Novas tecnologias ensino à eficiência energética no setor de petróleo, gás e biocombustíveis”, convênio ANP - PRH 13.1 UFRGS, processo nº 042319.

Referências Bibliográficas

- [1] GROSS, R.; Leach, M.; Bauen, A.; **Progress in Renewable Energy**. Environment International. Vol.9, p.105-122, 2003.
- [2] SILVA, Felipe de Castro e. **Potenciais e Desafios da Pirólise Rápida Aplicada aos Resíduos Florestais do Eucalipto**. 2016. 51 p. Trabalho de conclusão de curso (Graduação em engenharia química) - UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL, [S. l.], 2016.
- [3] FERREIRA, Nathália de Lima. **PIRÓLISE DE BIOMASSA LIGNOCELULÓSICA UTILIZANDO DIFERENTES CATALISADORES PARA PRODUÇÃO DE BIO-ÓLEO**. 2014. 121 p. Tese (Mestrado em Química) - Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal de Minas Gerais, [S. l.], 2014.
- [4] DIXIT, G. et al. **Structural, magnetic and optical studies of nickel ferrite thin films**. Advanced Materials Letters, v.3, p. 21-28, 2012
- [5] HAUSCHILD, Tailane. **DESENVOLVIMENTO DE UM SISTEMA DE PIRÓLISE TÉRMICA E CATALÍTICA PARA A APLICAÇÃO DE NOVOS CATALISADORES COM VISTAS A MELHORIA DO BIO-ÓLEO**. In: 11ª PDPETRO, 2022, Belém do Pará. 01-10.
- [6] P. Thakur, V. Sharma, R. Sharma, J. Wollschlager, K. Ruwisch, A. Dahshan, P. Sharma, **Transformation in the structural and optical properties with the phase change from hematite (Fe₂O₃) to pure spinel structure in Mn-Zn nanoferrites**, Phys. B Condens. Matter 584 (2020) 412107.

[7] RIGO, Carolina. **PREPARAÇÃO DO COMPÓSITO FERRITA DE NÍQUEL/NANOTUBOS DE CARBONO POR MICROONDAS PARA USO NA REAÇÃO DE FOTO-FENTON**. 2015. Dissertação (Mestrado) - PREPARAÇÃO DO COMPÓSITO FERRITA DE NÍQUEL/NANOTUBOS DE CARBONO POR MICROONDAS PARA USO NA REAÇÃO DE FOTO-FENTON, [S. l.], 2015.

[8] BRUNNING, Andy. **Compound Interest | Chemistry infographics: Analytical Chemistry – Infrared (IR) Spectroscopy**. [S. l.], 22 jul. 2024. Disponível em: <https://www.compoundchem.com/2015/02/05/irspectroscopy/>. Acesso em: 21 jul. 2024.

[9] BARBOSA, Luiz Cláudio de Almeida. **Espectroscopia no Infravermelho**. In: ESPECTROSCOPIA no Infravermelho na Caracterização de Compostos Orgânicos. [S. l.: s. n.], 2007. cap. 2.