

DESEMPENHO CATALÍTICO DO Nb_2O_5 , $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{SO}_4^{2-}$ E $\text{SOD}/\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{SO}_4^{2-}$ NA ESTERIFICAÇÃO E TRANSESTERIFICAÇÃO DO ÓLEO DE SOJA.

Eliomar Pivante Céleri¹, Valdemar Lacerda Jr¹, Audrei Giménez Barañano².

¹Universidade Federal do Espírito Santo, Núcleo de Competências em Química do Petróleo - Avenida Fernando Ferrari, 514, Goiabeiras, Vitória, Espírito Santo – CEP 29.075-710
eliomar.pivante@gmail.com.

²Universidade Federal do Espírito Santo, Departamento de Engenharia Rural - Alto Universitário, S/N, Guararema, Alegre, Espírito Santo - CEP: 29500-000

Resumo

Este estudo investiga a atividade catalítica do óxido de nióbio, do óxido de nióbio sulfatado e do óxido de nióbio impregnado na superfície da zeólita sodalita na transesterificação e esterificação do óleo de soja para a produção de biodiesel. O óxido de nióbio foi escolhido por suas propriedades de acidez ajustáveis e eficiência como catalisador sólido ácido. A síntese da zeólita foi adaptada de métodos anteriores, utilizando feldspato potássico como fonte de silício e alumínio, e o óxido de nióbio foi sulfatado para aumentar a acidez de Lewis. Os resultados mostraram que a conversão para biodiesel foi mais eficaz com ácidos graxos do que com óleo de soja, devido ao tamanho molecular. A ordem de atividade catalítica foi $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{SO}_4^{2-} > \text{SOD}/\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{SO}_4^{2-} > \text{Nb}_2\text{O}_5$. A sulfatação aumentou a atividade catalítica, e a deposição do óxido sulfatado sobre zeólitas melhorou o desempenho, ao contrário da zeólita SOD pura.

Palavras-chave: Óxido de nióbio. Zeólita. Biodiesel. Sodalita. Óxido sulfatado.

Área do Conhecimento: Engenharia – Engenharia Química.

Introdução

O biodiesel é composto por uma mistura de ésteres monoalquílicos, obtidos principalmente pela transesterificação de triacilgliceróis encontrados em gorduras animais e óleos vegetais, utilizando uma fonte alcoólica, geralmente metanol ou etanol, e um catalisador. Este tipo de combustível visa reduzir a dependência de combustíveis fósseis, como o diesel (VERMA et al., 2021).

Os catalisadores homogêneos, como hidróxidos de sódio e potássio ou ácidos clorídrico e sulfúrico, são de difícil recuperação, não são biodegradáveis, e sua reutilização é praticamente impossível, além de exigirem muita água para neutralizar o biodiesel, gerando efluentes. Em contraste, os catalisadores heterogêneos, como as zeólitas, podem ser produzidos a partir de fontes renováveis e resíduos industriais, são reutilizáveis, não corrosivos e sua separação é fácil, mas apresentam uma taxa de reação menor em comparação aos homogêneos, carecendo de estudos para superar esta limitação (ABNISA; SANNI; ALABA, 2021; MOHIDDIN et al., 2021).

Alguns óxidos metálicos atuam como ácidos de Lewis, e podem atuar como catalisadores heterogêneos na síntese de biodiesel, mas apresentam desvantagens, como baixa área superficial e dificuldade para ajustar suas propriedades ácidas, limitando sua atividade catalítica. Essas características podem ser melhoradas com a sulfatação dos óxidos e o suporte desses materiais em estruturas com elevada área superficial, como as zeólitas. (VIEIRA et al., 2017).

O óxido de nióbio tem se destacado como catalisador na síntese de biodiesel devido à sua estrutura microporosa e propriedades de acidez ajustáveis, tornando-o um catalisador sólido ácido eficiente. O nióbio, um elemento abundante e não tóxico, pode ser obtido em várias formas, incluindo pentóxido de nióbio (Nb_2O_5), monóxido (NbO), dióxido (NbO_2), carbonetos e hidretos. A sulfatação desse óxido aumenta a acidez de Lewis, resultando em um ácido de Lewis mais forte e elevando a atividade catalítica (BATALHA; DA SILVA, 2021; STURT; VIEIRA; MOURA, 2019).

Portanto, neste trabalho, propomos comparar a atividade catalítica do óxido de nióbio (Nb_2O_5), do óxido de nióbio sulfatado ($\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{SO}_4^{2-}$) e do óxido de nióbio impregnado na superfície da zeólita sodalita ($\text{SOD}/\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{SO}_4^{2-}$) na transesterificação e esterificação do óleo de soja para a obtenção de biodiesel.

Metodologia

Preparo dos catalisadores:

Para a síntese da zeólita sodalita, foi utilizado feldspato potássico como fonte de silício e alumínio, adaptando métodos de Aliasmael et al. (2018) e Huo et al. (2012). O material precursor foi calcinado a 850 °C com NaOH (1:1,5 m/m) para amorfização, homogeneizado em água e agitado por 12 horas à temperatura ambiente, formando um gel que foi cristalizado a 90 °C por 48 horas. O sólido obtido, denominado SOD, foi lavado e seco a 105 °C por 24 horas.

O óxido de nióbio sulfatado ($\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{SO}_4^{2-}$), foi preparado com adaptações dos métodos de Sturt, Vieira e Moura (2019) e Conceição et al. (2016). Cinco gramas de Nb_2O_5 , previamente calcinado a 850 °C por 3 horas, foram diluído em 50 mL de solução de H_2SO_4 0,5 mol.L⁻¹ a 90 °C e agitado por 3 horas, seguido de filtração, lavagem, secagem a 105 °C por 12 horas e calcinação a 350 °C por 3 horas.

A modificação da zeólita com óxido de nióbio seguiu o mesmo procedimento até o final das 3 horas de agitação. Em seguida, 6 gramas de zeólita SOD por grama de Nb_2O_5 foram adicionadas ao sistema reacional a 50 °C, agitado por mais 3 horas para a deposição do óxido na zeólita. Após filtração, lavagem, secagem a 105 °C por 12 horas e calcinação a 350 °C por 3 horas, o produto final, SOD/ $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{SO}_4^{2-}$, foi obtido.

Reações de esterificação e transesterificação.

A reação de transesterificação foi realizada utilizando óleo de soja (OS) como fonte de triacilgliceróis. Já a esterificação foi realizada com os ácidos graxos livres (AG) obtidos a partir da saponificação do óleo de soja. Para a saponificação, seguiu-se o método de Gámez-Meza et al. (2003).

As reações de transesterificação e esterificação ocorreram em um balão de fundo redondo submerso em um banho de glicerina, mantido em refluxo, com agitação assegurada por um agitador magnético. As condições específicas das reações e os diferentes catalisadores utilizados estão descritos na Tabela 1. Em todos os ensaios, a quantidade de catalisador foi de 10% (m/m). Para comparação, uma zeólita comercial (LTA) foi utilizada.

Tabela 1: Condições reacionais para transesterificação do óleo de soja e esterificação dos ácidos graxos do óleo de soja.

Reação	Catalisador	Fonte Oleaginosa	Álcool	Proporção óleo:álcool	Tempo (h)	Temperatura (°C)
1	SOD	OS	Metanol	1:10	2	60
2	SOD	OS	Metanol	1:25	12	70
3	SOD	AG	Metanol	1:10	2	60
4	SOD	AG	Metanol	1:25	12	70
5	LTA	OS	Metanol	1:20	6	65
6	LTA	AG	Metanol	1:20	6	65
7	Nb_2O_5	OS	Metanol	1:20	6	65
8	$\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{SO}_4^{2-}$	OS	Metanol	1:20	6	65
9	SOD/ $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{SO}_4^{2-}$	OS	Metanol	1:20	6	65
10	Nb_2O_5	AG	Metanol	1:20	6	65
11	$\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{SO}_4^{2-}$	AG	Metanol	1:20	6	65
12	SOD/ $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{SO}_4^{2-}$	AG	Metanol	1:20	6	65

Fonte: o autor.

Caracterizações:

Todas as reações foram analisadas por Cromatografia em Camada Delgada (CCD), utilizando uma mistura de éter de petróleo, éter etílico e ácido acético (9:1:0,1 v/v/v) como fase móvel, e placas de sílica como fase estacionária, reveladas com vapor de iodo. A difratometria de raio-X foi realizada em

um difratômetro Rigaku Miniflex 600 com radiação $K\alpha$ (Cu) de 1,5406 Å, operando a 40 kV e 20 mA, com leituras entre ângulos (2θ) de 5 a 60°, passo de 0,02 e taxa de varredura de 20.min⁻¹.

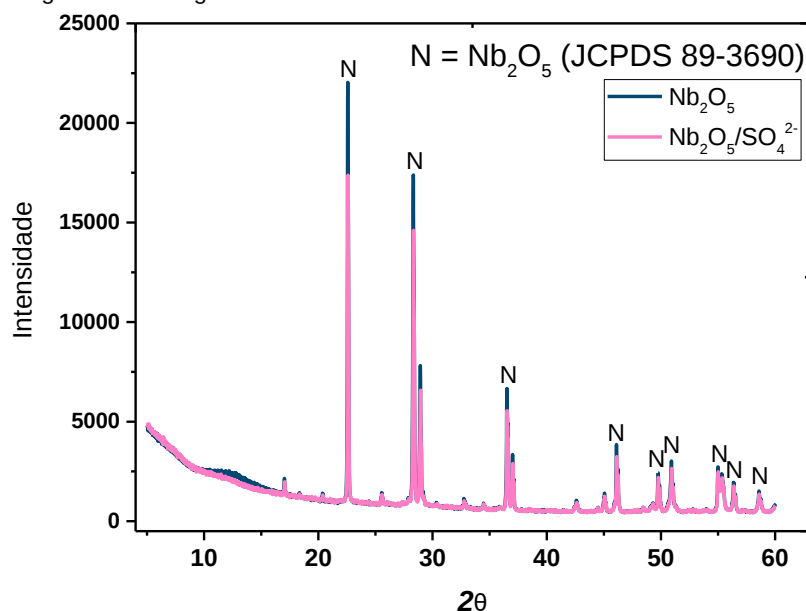
A espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) foi conduzida em um espectrômetro Angilent Cary 630, com 100 varreduras e precisão de 2 cm⁻¹. A microscopia eletrônica de varredura acoplada ao Detector de Energia Dispersiva de Raios-X (MEV-EDS) foi realizada em um microscópio JEOL JSM6610LV, com voltagem de aceleração ajustável entre 300 V e 30 kV, resolução de 3,0 a 15 nm, filamento de tungstênio e magnificação de 5 a 300.000x, e detector EDS da Bruker XFlash® Detector 6j10.

Os espectros de RMN 1H foram adquiridos utilizando um espectrômetro Varian-Anilent de 400 MHz, operando a um campo magnético de 9,4 tesla, a 26 °C, com pulsos de radiofrequência de 90° em intervalos de 2,26 segundos, determinado pela análise do tempo de relaxamento longitudinal (T_1), somando 64 varreduras individuais para cada espectro.

Resultados e Discussão

O tratamento térmico a 850 °C do Nb₂O₅, conforme identificado pelo DRX (Figura 1), apresentou um padrão de difração semelhante ao observado por Ma et al. (2019) para tratamento a 800 °C do Nb₂O₅. Observa-se também na figura 1 que a sulfatação não alterou a estrutura cristalina do óxido, mas reduziu a intensidade dos picos de difração, resultado consistente com o observado por Conceição et al. (2016).

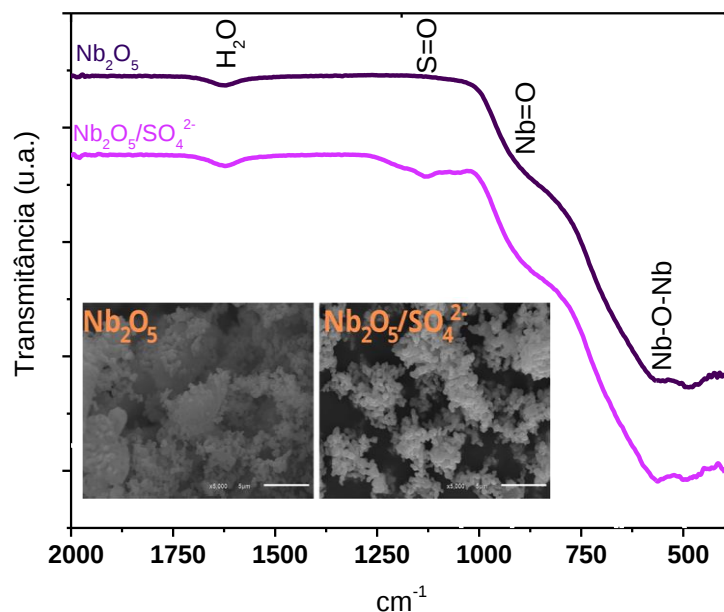
Figura 1: Difratograma do óxido de nióbio e óxido de nióbio sulfatado.



Fonte: O autor.

A análise de FTIR (Figura 2) revelou para o óxido de nióbio uma banda alargada a 562 cm⁻¹, associada às vibrações de pontes Nb-O-Nb em um arranjo octaédrico. Também foi identificada uma banda a cerca de 850 cm⁻¹, correspondente ao estiramento simétrico de Nb=O em um arranjo octaédrico distorcido. Após sulfatação, apareceu uma banda a 1125 cm⁻¹, atribuída à vibração do grupo S=O, confirmando a modificação do óxido (DA CONCEIÇÃO et al., 2016). Quanto a morfologia, o óxido de nióbio apresentou uma morfologia mais agregada em comparação com o óxido de nióbio pós-sulfatação, como mostrado ainda na Figura 2. Essa menor agregação é vantajosa para o processo de deposição na superfície das zeólitas, potencialmente facilitando uma deposição mais eficiente.

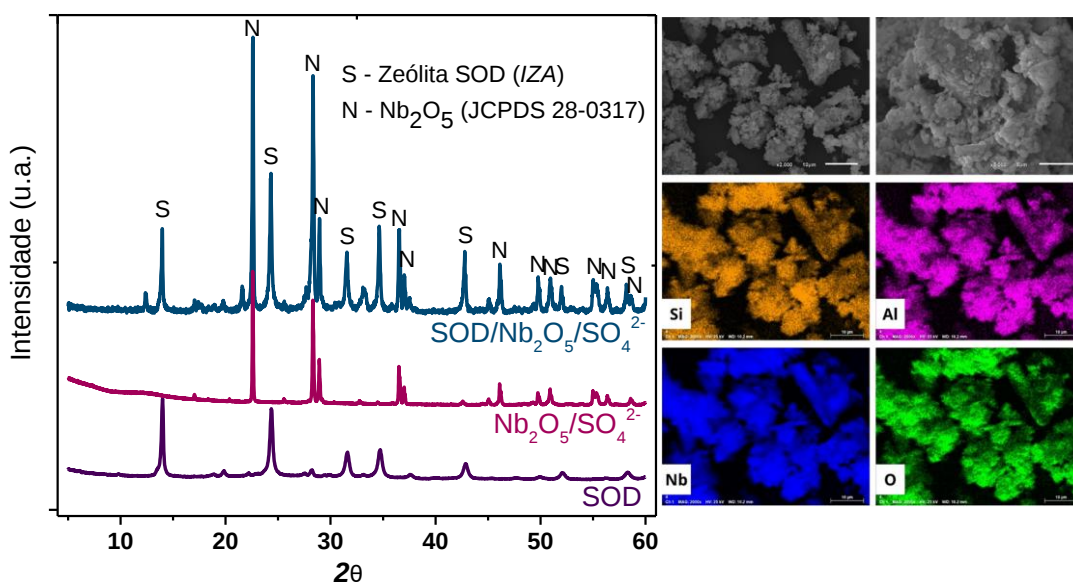
Figura 2: Espectros de FTIR do Nb_2O_5 e $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{SO}_4^{2-}$



Fonte: O autor.

A análise por DRX do produto pós-sulfatação revelou a presença de uma amostra cristalina, com picos distintos de difração correspondentes às estruturas das zeólitas sodalita e Nb_2O_5 (Figura 3). Esses resultados indicam que a zeólita desejada foi obtida no processo de síntese e que foi modificada, resultando na incorporação do óxido de nióbio em sua estrutura. A análise por microscopia eletrônica por mapeamento revelou uma dispersão uniforme do nióbio pela superfície da zeólita, o que melhora a atividade catalítica, pois a superfície externa é mais acessível aos reagentes.

Figura 3: Difratograma da zeólita SOD modificada com $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{SO}_4^{2-}$.

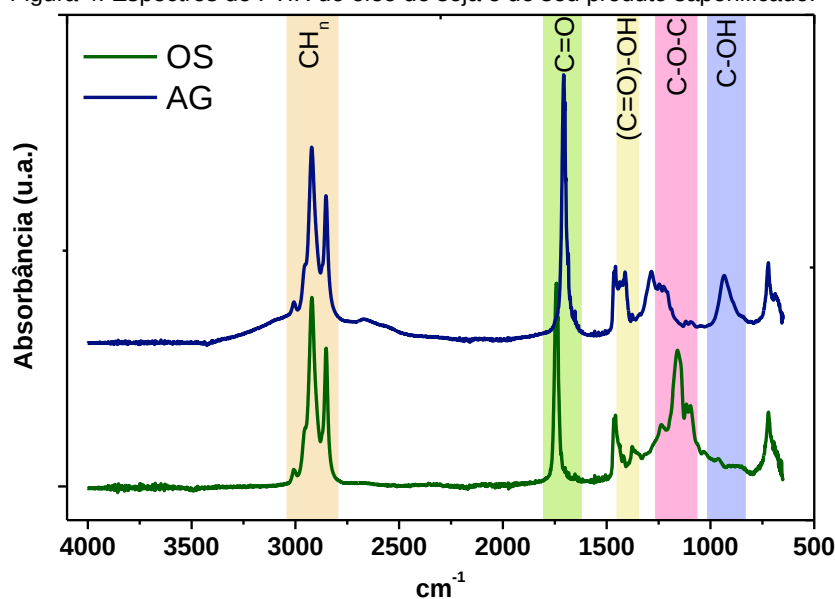


Fonte: O autor.

A confirmação da obtenção de ácidos graxos livres (AG) a partir do óleo de soja foi feita por análise de FTIR (Figura 4). Nos espectros, foram identificadas bandas características de ésteres no óleo de soja, como o estiramento de C=O a 1730 cm^{-1} e o estiramento de C-O-C a 1160 cm^{-1} , com ausência de bandas para grupos OH (RODRIGUEZ-SAONA et al., 2006). Após a saponificação, observou-se um aumento na linha de base na região de estiramento de CH_n entre 3020 e 2840 cm^{-1} , indicando a presença de grupos OH, conforme relatado por Filopoulou, Vlachou e Boyatzis (2021).

Outra banda relacionada ao grupo OH, correspondente à flexão fora do plano do grupo C-OH, foi identificada a 940 cm^{-1} . A presença de ácido carboxílico foi confirmada pela banda a 1410 cm^{-1} , associada à flexão de OH do grupo (C=O)-OH (Filopoulou et al., 2021). Além disso, observou-se um leve deslocamento para a direita no sinal atribuído a C=O, o que é esperado para um ácido carboxílico em comparação com o sinal dessa mesma banda em um éster. (ENGEL et al., 2012).

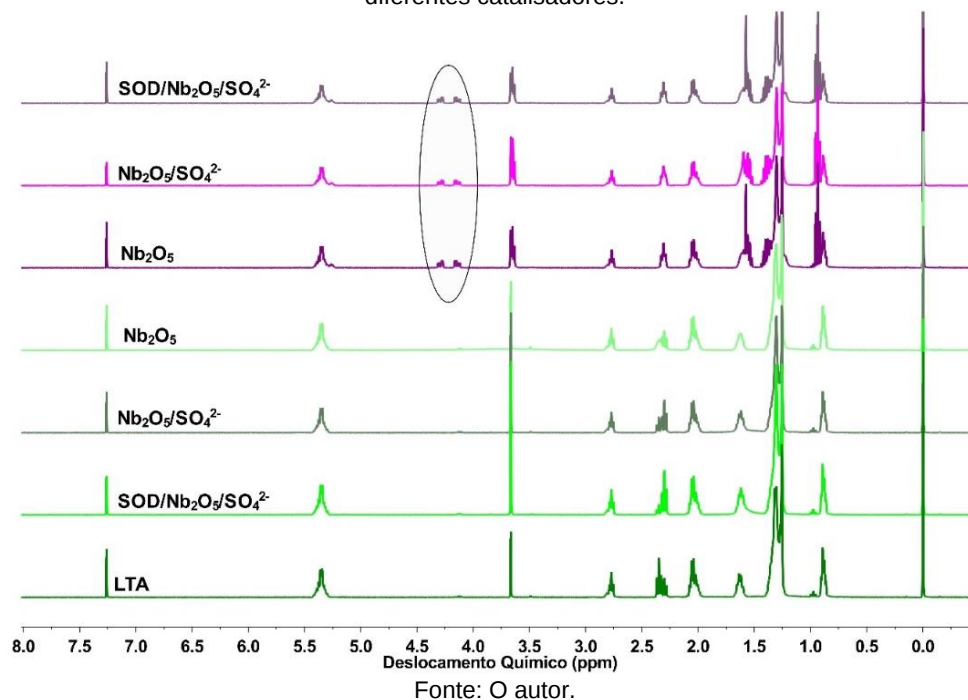
Figura 4: Espectros de FTIR do óleo de soja e de seu produto saponificado.



Fonte: O autor.

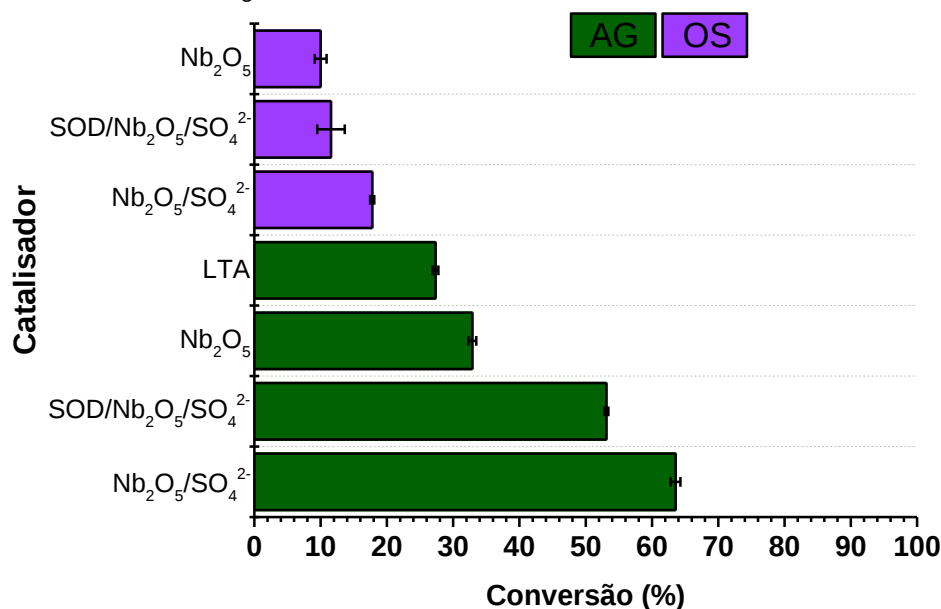
Os espectros de RMN ^1H revelaram os deslocamentos químicos dos prótons presentes na cadeia carbônica dos ácidos graxos (Figura 5) sendo eles: δ 0,90 (prótons do grupo $-\text{CH}_3$ terminal de cadeia alquílica); δ 1,30 (prótons alifáticos); δ 1,62 (prótons beta-carbonílicos); δ 2,04 (prótons alílicos); δ 2,35 (prótons alfa-carbonílicos); δ 2,77 (prótons bis-alílicos) e δ 5,35 (prótons olefínicos). Nos espectros resultantes das reações utilizando OS (Espectros em tons de roxo), ainda se observa um duplo duplete em δ 4,20, sinal destacado na Figura 5. Esse sinal é característico de prótons glicérideos, indicando a presença de triacilglicerol não reagido (SIUDEM; ZIELIŃSKA; PARADOWSKA, 2022; TARIQ et al., 2011).

Figura 5: Espectros de RMN ^1H dos produtos das reações de transesterificação e esterificação utilizando diferentes catalisadores.



A conversão em ésteres metílicos é indicada pelo sinal em δ 3,66, que corresponde aos prótons do grupo $-\text{CH}_3$ ligado ao oxigênio do agrupamento éster, manifestando-se como um singlete devido à ausência de acoplamento com prótons vizinhos. Nas amostras com óleo de soja, o sinal em δ 3,66 se sobrepõe a um triplo centrado em δ 3,65, característico do monoacilglicerol (DOUDIN, 2021). Para calcular a conversão, foi necessário subtrair a área do sinal sobreposto em δ 3,66 pela área do menor sinal do triplo em δ 3,65. Os dados de conversão (Figura 6) mostram que a esterificação com ácidos graxos resultou em uma conversão mais alta do que com óleo de soja, possivelmente devido ao tamanho das moléculas.

Figura 6: Conversão do OS e AG em biodiesel.



Os catalisadores apresentaram um comportamento semelhante com ambos os substratos, com a ordem de atividade catalítica sendo $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{SO}_4^{2-} > \text{SOD}/\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{SO}_4^{2-} > \text{Nb}_2\text{O}_5$. A sulfatação foi crucial para aumentar a atividade catalítica do óxido, e sua deposição nas zeólitas SOD resultou em um material com atividade catalítica, ao contrário da zeólita SOD pura, que não mostrou conversão.

Embora a conversão com $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{SO}_4^{2-}$ e $\text{SOD}/\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{SO}_4^{2-}$ seja inferior a 70%, os resultados ainda são promissores. No estudo de Conceição et al. (2016), $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{SO}_4^{2-}$ alcançou uma conversão de 99,2% na transesterificação do óleo de macaúba, mas sob condições mais rigorosas, como uma razão molar de 120:1 de etanol/óleo, 250 °C e 30% de massa de catalisador. As condições mais suaves usadas neste trabalho são vantajosas do ponto de vista industrial. A eficiente deposição do óxido sulfatado sobre a zeólita também abre oportunidades para outras aplicações, como processos adsorptivos, pirólise catalítica, craqueamento catalítico, isomerização e cicloadição.

Conclusão

Este estudo investigou a atividade catalítica de diferentes catalisadores na transesterificação e esterificação de óleos para biodiesel, com ênfase na modificação do óxido de nióbio e sua interação com zeólitas. Os resultados mostraram que a utilização de ácidos graxos proporcionou uma conversão mais eficiente para biodiesel em comparação ao óleo de soja, devido às diferenças no tamanho molecular dos reagentes. Entre os catalisadores avaliados, a atividade catalítica seguiu a ordem $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{SO}_4^{2-} > \text{SOD}/\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{SO}_4^{2-} > \text{Nb}_2\text{O}_5$, com a sulfatação e a deposição do óxido de nióbio em zeólitas aumentando significativamente a eficiência. Apesar de a conversão com $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{SO}_4^{2-}$ e $\text{SOD}/\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{SO}_4^{2-}$ ter sido abaixo de 70%, os resultados são promissores, especialmente em comparação com estudos que usaram condições mais rigorosas. A eficiente deposição do óxido sulfatado nas zeólitas também abre possibilidades para futuras aplicações em processos adsorptivos e catalíticos, como craqueamento, isomerização e cicloadição. Assim, o trabalho contribui para o desenvolvimento de catalisadores mais eficazes para a produção de biodiesel e explora novas aplicações industriais.

Referências

ABNISA, F.; SANNI, S. E.; ALABA, P. A. Comparative study of catalytic performance and degradation kinetics of biodiesels produced using heterogeneous catalysts from kaolinite. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 9, n. 4, p. 105569, 1 ago. 2021.

ALISMAEEL, Z. T. et al. Biodiesel from batch and continuous oleic acid esterification using zeolite catalysts. **Fuel**, v. 234, p. 170–176, 15 dez. 2018.

BATALHA, D. C.; DA SILVA, M. J. Biodiesel Production over Niobium-Containing Catalysts: A Review. **Energies**, v. 14, n. 17, p. 5506, 3 set. 2021.

DA CONCEIÇÃO, L. R. V. et al. Solid acid as catalyst for biodiesel production via simultaneous esterification and transesterification of macaw palm oil. **Industrial Crops and Products**, v. 89, p. 416–424, out. 2016.

DOUDIN, K. I. Quantitative and qualitative analysis of biodiesel by NMR spectroscopic methods. **Fuel**, v. 284, p. 119114, jan. 2021.

ENGEL, R. G. et al. **Química Orgânica Experimental**. São Paulo ed. CENGAGE Learning: [s.n.].

FILOPOULOU, A.; VLACHOU, S.; BOYATZIS, S. C. Fatty Acids and Their Metal Salts: A Review of Their Infrared Spectra in Light of Their Presence in Cultural Heritage. **Molecules**, v. 26, n. 19, p. 6005, 3 out. 2021.

GÁMEZ-MEZA, N. et al. Concentration of eicosapentaenoic acid and docosahexaenoic acid from fish oil by hydrolysis and urea complexation. **Food Research International**, v. 36, n. 7, p. 721–727, ago. 2003.

HUO, Z. et al. Synthesis of zeolite NaP with controllable morphologies. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 158, p. 137–140, ago. 2012.

MA, J. et al. Anti-corrosion porous RuO_2/NbC anodes for the electrochemical oxidation of phenol. **RSC Advances**, v. 9, n. 30, p. 17373–17381, 29 maio 2019.

MOHIDDIN, M. N. B. et al. Evaluation on feedstock, technologies, catalyst and reactor for sustainable biodiesel production: A review. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 98, p. 60–81, jun. 2021.

RODRIGUEZ-SAONA, L. E. et al. Rapid Determination of Swiss Cheese Composition by Fourier Transform Infrared/Attenuated Total Reflectance Spectroscopy. **Journal of Dairy Science**, v. 89, n. 5, p. 1407–1412, maio 2006.

SIUDEM, P.; ZIELIŃSKA, A.; PARADOWSKA, K. Application of ¹H NMR in the study of fatty acids composition of vegetable oils. **Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis**, v. 212, p. 114658, abr. 2022.

STURT, N. R. M.; VIEIRA, S. S.; MOURA, F. C. C. Catalytic activity of sulfated niobium oxide for oleic acid esterification. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 7, n. 1, p. 102866, fev. 2019.

TARIQ, M. et al. Identification, FT-IR, NMR (¹H and ¹³C) and GC/MS studies of fatty acid methyl esters in biodiesel from rocket seed oil. **Fuel Processing Technology**, v. 92, n. 3, p. 336–341, mar. 2011.

VERMA, T. N. et al. A comprehensive review of the influence of physicochemical properties of biodiesel on combustion characteristics, engine performance and emissions. **Journal of Traffic and Transportation Engineering (English Edition)**, v. 8, n. 4, p. 510–533, ago. 2021.

VIEIRA, S. S. et al. Production of biodiesel using HZSM-5 zeolites modified with citric acid and SO₄²⁻/La₂O₃. **Catalysis Today**, v. 279, p. 267–273, jan. 2017.

Agradecimentos

Agradecemos à Fundação de Amparo à Pesquisa do Espírito Santo (FAPES) pelo apoio financeiro concedido por meio da bolsa de mestrado e ao Núcleo de Competências em Química do Petróleo (LabPetro/UFES) por disponibilizar as dependências onde toda a pesquisa foi desenvolvida.