

AVALIAÇÃO DO DESEMPENHO DO COMPLEXO OXALATO DE NIÓBIO NA OBTENÇÃO DE BIODIESEL SOB VIA METÁLICA

Rayane Ricardo da Silva¹; Tiago Fernandes Oliveira²; Maria Veronilda de Macedo³; Angelinne Costa Alexandrino⁴; Carlson Pereira de Souza⁵

¹ Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Departamento de Engenharia de Materiais – rayanebrasil@hotmail.com

² Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Departamento de Engenharia Química – tiago.fernandes.eq@gmail.com

³ Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Departamento de Engenharia Química – veronilda.macedo@gmail.com

⁴ Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Departamento de Engenharia Química – angelinnecosta@hotmail.com

⁵ Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Departamento de Engenharia Química – carlson@ufrnet.br

RESUMO

Novas tecnologias estão se preocupando e dando importância para um mundo ecologicamente sustentável. O biodiesel vem sendo o principal alvo para a utilização na substituição do diesel para diminuir a emissão de poluentes. Este trabalho tem por objetivo sintetizar o biodiesel por reação de esterificação utilizando o complexo oxalato de nióbio como catalisador e avaliar seu desempenho para a conversão do ácido na produção do biodiesel. Utilizou-se o ácido oleico e o metanol com razão molar de 1:3 com 1 % da massa do catalisador em relação a massa do ácido durante 2 horas a uma temperatura de 60 °C sob agitação de 450 rpm. Após a separação das fases foram feitas as análises no biodiesel e a avaliação da atividade catalítica, obtendo-se um resultado de 5% de conversão na reação ocorrida através de uma titulação ácido-base.

Palavras-chave: biodiesel, complexo oxalato de nióbio, ácido oléico, titulação.

1. INTRODUÇÃO

Diante do crescimento industrial e populacional há também o crescimento pela demanda energética. Existe uma preocupação mundial em relação à utilização de derivados do petróleo, combustível não renovável, visto que são as maiores fontes causadoras de poluição no planeta, pois promovem mudanças climáticas graves, além de ser fator direto de crises econômicas e sociais em vários países. Com isso, há hoje em dia, além de uma busca, há uma necessidade também

mundial de produção de energia menos poluente para substituir gradativamente a energia derivada do petróleo [RESENDE,2015].

Segundo Ma e Hanna [1999], o biodiesel é simplesmente definido como um combustível alternativo ao diesel, produzido de fontes biológicas renováveis como óleos vegetais e gorduras animais. Apresentam como possibilidades de biodiesel o uso in-natura de óleos e gorduras, ou em mistura

com o diesel, ou utilizado após tratamento térmico, ou finalmente após o processo químico de transesterificação, tornando-se alquil ésteres.

O biodiesel pode ser produzido por diversos métodos entre eles temos a transesterificação e a esterificação. Em ambos podem ser usados tanto catalisadores heterogêneos quanto homogêneos, sendo que estes últimos são mais utilizados na indústria de biodiesel, além disso, nestes métodos de produção usualmente é empregado aquecimento convencional [SINGH, 2008].

A transesterificação é o processo de produção de biodiesel mais difundido no mundo, segundo Soriano [2009]. Também conhecido como alcoólise, consiste na reação entre os triacilgliceróis com um álcool de cadeia curta, na presença de um catalisador resultando na formação de monoésteres alquílicos e como subproduto a glicerina [KNOTHE, 2008].

A esterificação é uma reação muito empregada em processos industriais. Os ésteres produzidos são usados com frequência como solventes, plastificantes, aromatizantes, perfumes e como precursores para uma série de produtos farmacêuticos, agroquímicos entre outros compostos [CARMO, 2008]. Atualmente este processo químico vem ganhando muita atenção no que diz respeito à produção de biodiesel. O processo de

esterificação consiste na reação entre um ácido carboxílico e um álcool na presença de um catalisador produzindo assim como na transesterificação, ésteres alquílicos, segundo Marchetti [2008] e Knothe [2008].

Já nos processos de transesterificação e esterificação, é necessário o uso de catalisadores que são espécies que atuam de forma a diminuir a energia necessária para que a reação ocorra, o que contribui para diminuir o tempo da reação, além, também, de auxiliar na obtenção de melhores rendimentos reacionais em determinadas condições de trabalho [ASAKUMA et al., 2009].

De acordo com Meher [2006], dentre os catalisadores utilizados para a produção de biodiesel via reação de transesterificação de triglicerídeos ou via esterificação de ácidos graxos podemos classifica-los como alcalinos, ácidos e enzimáticos. Estes catalisadores permitem que as reações ocorram em condições operacionais mais brandas e com taxas cinéticas muito mais rápidas do que na catálise ácida na mesma concentração.

A utilização de catalisadores heterogêneos tem vantagem técnica e ambiental em relação à catálise homogênea, como a facilitação da produção de alquil-ésteres, favorecimento da reutilização do catalisador sólido utilizado e da purificação da glicerina, além de minimizar a geração de efluentes. Muitos tipos sólidos têm sido

propostos como potenciais catalisadores para a produção de biodiesel. O desempenho de tais catalisadores está diretamente relacionado com a natureza dos sítios ácidos ou básicos encontrados nestes materiais [CORDEIRO, 2011].

O presente trabalho tem por objetivo a produção de biodiesel por esterificação metílica a partir do complexo oxalato de nióbio utilizado como catalisador e avaliar sua atividade para a conversão do ácido em biodiesel.

2. METODOLOGIA

No procedimento experimental foram utilizados os seguintes reagentes para a produção de biodiesel: metanol (99,8%), álcool etílico ABS, (99,5%) e o complexo oxalato de nióbio, $(\text{NH}_4)_3[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$.

2.1. Produção do catalisador

A síntese do precursor de nióbio foi seguida as seguintes etapas proposto por Medeiros [2002]:

1- Inicialmente o pentóxido de nióbio comercial (Nb_2O_5) é fundido na presença de bissulfato de potássio (KHSO_4) na proporção mássica de 1:7 em um cadinho de platina, por aquecimento num bico de Bunsen durante certo tempo até que o material apresente-se no

estado líquido. Logo após o material é transportado para um recipiente de porcelana para resfriamento e cristalização. O produto da fusão é pulverizado com auxílio de um almofariz e pistilo, até se obter um pó homogêneo.

2- O produto da fusão é dissolvido em água destilada e submetida a aquecimento de aproximadamente 85°C , por um período de 1 hora. Em seguida a solução é mantida em repouso em água por mais 12 horas para uma melhor aglomeração das partículas de modo a obter o pentóxido de nióbio hidratado ($\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$). Por processo de filtragem a vácuo esse material é então lavado repetidamente com água quente, com o objetivo de eliminar os íons potássio e sulfato remanescentes do processo de fusão.

3- Após esse etapa o $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ foi dissolvido em uma solução equimolar de ácido oxálico ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$) e oxalato de amônia ($(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$), na proporção molar de 1:3 de íons de nióbio para íons oxálico se aquecida a uma temperatura de 65°C . O precipitado obtido é posteriormente seco em estufa a 100°C , obtendo assim um complexo intermediário de cor branca, denominado tris-oxalato-oxiniobato de amônio hidratado ($(\text{NH}_4)_3[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$).

2.2. Reação de esterificação metílica

A reação ocorreu-se durante 2 horas sob agitação com a temperatura de 60 °C com razão molar de 1:3, utilizando 1% de catalisador sob agitação de 450 rpm. Logo após a reação, o catalisador foi separado através da centrifugação de 2500 rpm durante 5 minutos. Em seguida, colocou-se no funil de separação e fez-se uma lavagem com água destilada para eliminar o excesso de álcool e separar os produtos finais.

2.3. Método para determinação do índice de acidez das amostras

De acordo com Esteves [1995], pode-se utilizar a Metodologia Padrão Alemã para Análise de Gorduras e outros Lipídios, para medir o índice de acidez através de uma titulação ácido-base, tendo como titulante uma solução de NaOH (0,25N). Adiciona-se a uma massa conhecida da amostra, 3 gotas de NaOH (0,1N), 25 ml de álcool etílico e 1 ml de solução de fenolftaleína. O ponto de viragem é observado quando a solução fica com uma leve coloração de rosa.

Para calcular o índice de acidez, IA, utiliza a equação 1, onde N é a normalidade da solução padrão de hidróxido de sódio (0,25 N), V_{NaOH} é o volume consumido da solução padrão de hidróxido de sódio em mililitros, M é a massa molar do ácido graxo e m_{massa} é o peso da amostra sob análise em gramas.

$$IA(\%) = \frac{N * V_{NaOH} * MM}{10 * m_{massa}} * 100$$

[1]

A conversão da reação pode ser estimada calculando o índice de acidez do ácido graxo (IA_B) e do índice de acidez da amostra (IA_A) de acordo com a equação 2:

$$\eta(\%) = \frac{IA_B - IA_A}{IA_B} * 100$$

[2]

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Análise do catalisador

O difratograma de raios-x das nanopartículas do complexo oxalato de nióbio pode ser observado na Figura 1 abaixo:

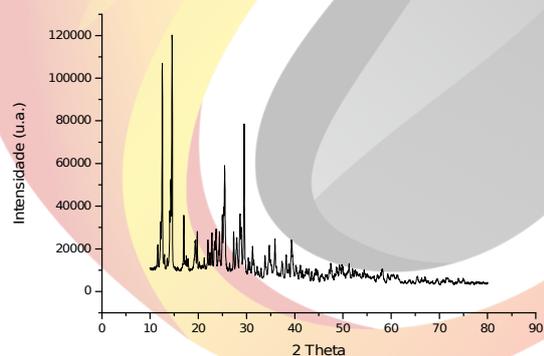


Figura 1 – Difratograma do complexo oxalato de nióbio.

A análise de difração de raios-x foi realizada com o intuito de identificar a composição de fases do material sintetizado. A cristalinidade do material analisado foi constatada de caráter não linear a partir da linha de base do difratograma. De acordo com Medeiros [2006], a fase do complexo oxalato de nióbio foi obtida e através de uma análise comparativa com cartas padrões, constatou-se a presença dos picos principais ilustrados segundo os estudos de Su [2009].

A Figura 2 apresenta a imagem do material, complexo oxalato de nióbio, analisado por microscopia eletrônica de varredura.

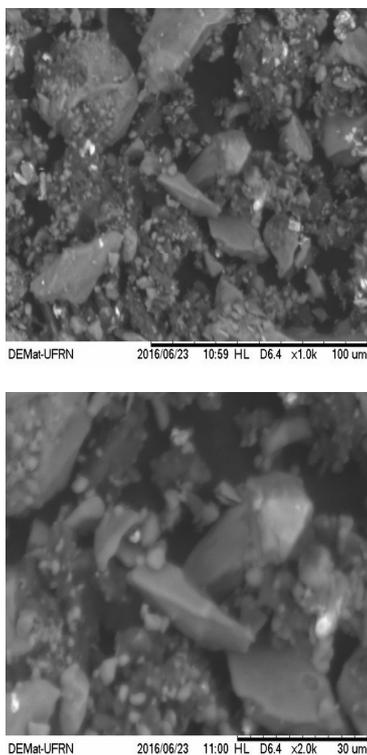


Figura 2 – MEV do $(\text{NH}_4)_3[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]\cdot\text{H}_2\text{O}$ com ampliação de 1000x e 2000x, respectivamente.

Foi possível observar a morfologia do material com aspecto de partículas aglomeradas irregulares formado com pequenos e grandes cristalitos e não se apresentam de maneira uniforme com tamanhos menores que 20 μm .

A Figura 3 mostra o FTIR com as bandas relacionadas ao complexo oxalato de nióbio.

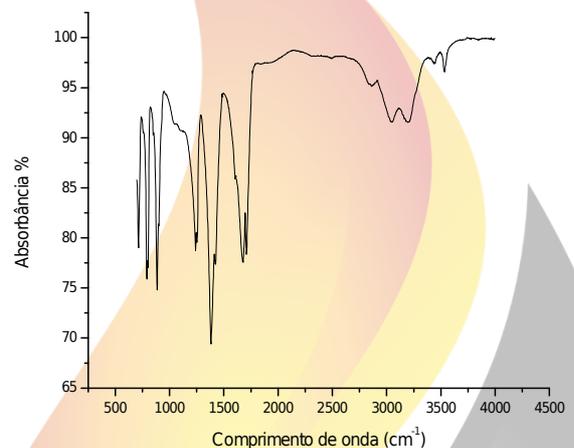


Figura 3 – Conjunto de espectros de infravermelho do $(\text{NH}_4)_3[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]\cdot\text{H}_2\text{O}$.

A banda na região de 3539 ocorre devido a presença da amônia na molécula. Na região de 3442 cm^{-1} e 3212 cm^{-1} , as bandas estão relacionadas com a água de cristalização. As bandas entre 1714 cm^{-1} a 1241 cm^{-1} referem-se aos grupos oxalatos coordenados ao nióbio como também na região de 793 cm^{-1} e 538 cm^{-1} . Observa-se também, as bandas na região de 889 cm^{-1} e 479 cm^{-1} devido à ligação $\text{Nb}=\text{O}$ e a ligação

nióbio ao oxalato (Nb-O) respectivamente, estes resultados estão de acordo com a literatura, Kergoat & Guerchais, [1975], Marta; Zaharescu; Macarovici, [1983], Marta, Zaharescu; Macarovici, [1979] e Brnicevic & Djirdjevic, [1973].

3.2. Análise do biodiesel

A Figura 4 mostra os espectros de infravermelho obtidos a partir do biodiesel entre a faixa de 4500 a 500 cm^{-1} .

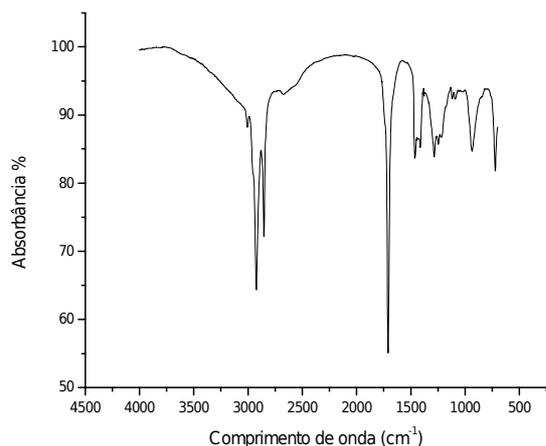


Figura 4 – Conjunto de espectros de infravermelho de biodiesel metílico.

A técnica de espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) permite identificar os principais grupos orgânicos. Em uma das principais bandas como a de 1750 cm^{-1} se refere ao estiramento da carbonila do éster e essa presença confirma a formação de biodiesel.

Como também essa banda indica a principal diferença entre o óleo diesel e biodiesel, segundo a literatura de Ruschel et al. [2014].

Podemos observar o valor de conversão da reação de esterificação de ácido oléico com metanol na razão molar de 1:3 utilizando uma concentração de 1 % do complexo de oxalato de nióbio em relação à massa do ácido oléico, e uma temperatura de 60 °C em um tempo de 120 minutos foi considerada pouco significativa para o esperado. A partir da titulação ácido-base foram feitos os cálculos do índice de acidez e podemos avaliar que a conversão obtida do ácido oléico em biodiesel foi de 5%.

4. CONCLUSÃO

Neste trabalho foi produzido biodiesel metílico utilizando o complexo oxalato de nióbio como catalisador e pode-se avaliar que sua atividade catalítica não resultou em um bom rendimento, sendo este de apenas 5%. Os possíveis fatores que motivaram essa pouca conversão devem ser devido a razão molar ácido/álcool, temperatura e quantidade de catalisador. Uma vez que o sistema onde foi feita a reação deve ser otimizado dando atenção para volatilidade do álcool durante a reação.

5. AGRADECIMENTOS

Ao Instituto de Química da UFRN pelas análises de FTIR.

Ao Laboratório de Microscopia do PPGCEM pelas análises de microscopia.

Ao Laboratório de Física (LNMS) do PPGF pela análise de raios-x.

A Capes pelo apoio financeiro.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ASAKUMA, Y. ET AL. *Theoretical study of the transesterification of triglycerides to biodiesel fuel*. Fuel, v. 88, p. 786-791. 2009.

CARMO, A. C. Jr.; SOUZA, L. K. C.; COSTA, C. E. F.; LONGO, E.; ZAMIAN, J. R.; FILHO, G.N. R. *Production of biodiesel by esterification of palmitic acid over mesoporous aluminosilicate Al-MCM-41*. Fuel, v. 88, p. 461-468, 2008.

CORDEIRO, C. S. et. al, *Catalisadores heterogêneos para a produção de monoésteres graxos (biodiesel)*, Química Nova, v. 34, p. 477-486, 2011.

ESTEVES, W.; GONÇALVES, L. A. G.; ARELLANO, D. B. *Metodologia padrão alemã: para análise de gorduras e outros lipídios*. Campinas: Einheitsmethoden, 1995.

KNOTHE, G, *“Designer” Biodiesel: Optimizing Fatty Ester Composition to Improve Fuel Properties*. Energy & Fuels, v. 22, p. 1358-1364, 2008.

MA, F; HANNA, M. A, *Biodiesel production: a review*. Bioresource Technology, v. 70, p. 1–15, 1999.

MARCHETTI, J. M.; ERRAZU, A. F. *Esterification of Free Fatty Acids Using*

Sulfuric Acid as Catalyst in the Presence of Triglycerides. Biomass and Bioenergy, v. 32, p. 892-895, 2008.

MARTA, L., ZAHARESCU, M. AND MACAROVICI, C.G., *Thermal and Structural Investigation of Some Oxalates-Niobium Complexes 3. Strontium Tris(oxalate)oxoniobate*. J. Thermal Analysis, v. 26, p. 87 (1983).

Marta, L., Zaharescu, M. and Macarovici, C.G., *Thermal and Structural Investigation of Some Oxalate-niobium Complexes, Potassium Tris(oxalate)oxoniobate*. Revue Roumaine de Chimie, v. 24, p.1115 (1979).MEDEIROS, F. F. P., SILVA, A. G. P., SOUZA, C. P., *Synthesis of niobium carbide at low temperature and its use in hardmetal*. Power Technology, v. 126, p. 155-160, 2002.

MEDEIROS, F.F.P., et. al. *The thermal decomposition of monohydrated ammonium oxotris (oxalate) niobate*. Brazilian Journal of Chemical Engineering, v. 23, p. 531-538, 2006.

MEHER, L. C.; DHARMAGADDA, V. S. S.; NAIK, S. N, *Otimization of alkali-catalyzed transesterification of Pongamia pinnata oil for production of biodiesel*. Bioresource Technology. v. 97, p. 1392–1397, 2006.

Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel. Disponível em: <<http://www.biodiesel.gov.br/>> Acesso em 03 de jun. 2016.

RESENDE, I. T. F. de, *produção de biodiesel em planta de baixo custo utilizando óleo de gordura residual e aquecimento térmico solar*. 2015, 107 p. Dissertação de Mestrado, Universidade Tiradentes, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos, Aracaju-SE.

RUSCHEL, C. F. L; HUANG, C. T.; SAMIOS, D.; FERRÃO, M. F. *Análise exploratória aplicada a espectros de reflexão total atenuada no infravermelho com*



II CONEPETRO

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

*transformada de Fourier (ATR-FTIR) de
blendas de biodiesel/diesel.* Química Nova, v.
37, p. 810-815, 2014.

SINGH, P. *International Journal of
Emerging trends in Engineering and
Development*, v. 5, p. 239-248, 2013.

SORIANO, N. U. Jr.; VENDITTI, R.;
ARGYROPOULOS, D. S, *Biodiesel*

*synthesis via homogeneous Lewis acid-
catalyzed transesterification.* Fuel, v. 88, p.
560-565, 2009.

SU, T. T., ZHAI, Y. C., JIANG, H., GONG,
H., *Studies on the thermal decomposition
kinetics and mechanism of ammonium
niobium oxalate*, J. Therm Anal Calorim, v.
98, p.449-455, 2009.



[www.conepetro.com](http://www.conepetro.com.br)
.br

(83) 3322.3222

contato@conepetro.com.br