

MINÉRIO DE NIÓBIO COMO CATALISADOR PARA PRODUÇÃO DE BIODIESEL *

Bárbara Gonçalves Rocha¹
Luis Carlos Duarte Cavalcante²
Vany Perpétua Ferraz³
Tércio Assunção Pedrosa⁴
José Domingos Ardisson⁵
José Domingos Fabris⁶

Resumo

Um catalisador sólido à base do minério de nióbio (Nb_2O_5) foi misturado com óxido de cálcio sintético (CaO) a uma razão de massa $Nb_2O_5:CaO$ 1:1 e, ambos foram calcinados a 1000°C por 4 horas. As misturas sólidas, antes e depois da calcinação, foram utilizadas como catalisadores em reações de transesterificação a várias razões molares óleo:metanol e em várias proporções do catalisador. Todas as reações químicas foram conduzidas sob refluxo; os produtos foram monitorados por cromatografia em camada delgada, por eluição com uma mistura de acetato de etila:hexano a uma razão volumétrica 15:1. Utilizou-se iodo como revelador. Após a reação, os produtos (biodieseis) foram filtrados, o catalisador sólido foi separado e o biodiesel foi lavado com água e seco com sulfato de magnésio. A composição em éster da mistura produzida foi analisada por cromatografia gasosa..

Palavras-chave: Biodiesel; Catalisador heterogêneo; Nióbio; Óxido de cálcio..

Nb_2O_5 IN MIXTURE WITH CaO AS CATALYST FOR THE TRANSESTERIFICATION REACTION OF TRIACYLGLYCEROLS TO PRODUCE BIODIESEL

Abstract

A niobium-based solid catalyst (Nb_2O_5) was mixed with synthetic calcium oxide (CaO) at a mass ratio of $Nb_2O_5:CaO$ 1:1 end, was calcined in 1000°C for 4 hours. The solid mixtures, before and after calcination, use as catalysts in transesterification reactions at various oil:methanol molar ratios and at various proportions of the catalyst. All the chemical reactions were conducted under reflux; the products were monitored by thin layer chromatography by eluting with a mixture of ethyl acetate:hexane at a 15:1 volumetric ratio. Iodine was used as the developer. After the reaction, the products (biodiesels) were filtered, the solid catalyst was separated, and the biodiesel was washed with water and dried with magnesium sulfate. The ester composition of the produced mixture was analyzed by gas chromatography..

Keywords: Biodiesel; Heterogeneous catalyst; Niobium; Calcium oxide.

¹ Engenheira de Minas, Doutora em Biocombustíveis, Professora Adjunto, Instituto de Engenharias, Ciências e Tecnologia/LECT, Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri, Janaúba, Minas Gerais, Brasil.

² Bacharel em Química, Doutor em Ciência Química, Professor Pesquisador, Centro de Ciências Naturais da Universidade do Piauí – UFPI; Campus Petrônio Portella, Bairro Ininga, Teresina, Piauí, Brasil.

³ Bacharel Química, Doutora em Ciência da Separação, Química, Departamento de Química – Icxex da Universidade Federal de Minas Gerais – UFMG; Belo Horizonte, Minas Gerais, Brasil

⁴ Engenheiro Metalurgista e de Minas, Doutor em Ciência e tecnologia das Radiações, Pesquisador, Centro de Desenvolvimento de Tecnologia Nuclear – CDTN, Belo Horizonte, Minas Gerais, Brasil.

⁵ Bacharel em Física, Doutor em Física, Pesquisador Titular III, Centro de Desenvolvimento de Tecnologia Nuclear – CDTN, Belo Horizonte, Minas Gerais, Brasil.

⁶ Engenheiro Agrônomo, Doutor Ciência Química, Professor Emérito, Departamento de Química – Icxex da Universidade Federal de Minas Gerais – UFMG; Belo Horizonte, Minas Gerais, Brasil.

1 INTRODUÇÃO

A busca da diversificação da matriz energética global, por razões econômicas, ambientais e da própria política energética das nações, tem suscitado interesse muito especial em biocombustíveis. O biodiesel é uma alternativa de valor destacado, sobretudo em substituição parcial ou, em casos especiais, total ao diesel mineral fóssil [1].

O biodiesel (mistura de ésteres de ácidos graxos de álcoois de cadeia molecular curta, mais comumente, o metanol) pode ser quimicamente produzido pela transesterificação de triacilgliceróis, ou pela esterificação de ácidos graxos livres em bio-óleos, mediante a utilização de um catalisador ácido, básico ou enzimático, que pode ser homogêneo ou heterogêneo.

Industrialmente, a principal rota de fabricação, pelo volume de produção, do biodiesel consiste na reação por catálise alcalina em meio homogêneo, para geração de alcóxidos de cátions metálicos. Para que o processo seja tecnicamente viável, o bio-óleo deve conter baixo teor de ácidos graxos livres e de água, para evitar-se o consumo do catalisador alcalino, na rota alternativa da reação de saponificação. A saponificação gera grandes quantidades de efluentes, que, no descarte direto, podem ser danosos ao meio ambiente, e consome o catalisador, que não pode ser usado em ciclos químicos subsequentes [2].

A catálise heterogênea eleva o interesse em ter-se o processo de produção do biodiesel ambientalmente e economicamente mais sustentável. Tal estratégia oferece vantagens tecnológico-industriais e minimiza os efeitos ambientais dos rejeitos, em relação à catálise homogênea, pois (i) facilita a purificação dos monoésteres graxos; (ii) tende a preservar a atividade química; (iii) viabiliza a reciclagem e o reuso do catalisador sólido e (iv) minimiza a geração de efluentes. Além disso, facilita consideravelmente a recuperação e a purificação da glicerina, coproduto da reação.

A partir dos anos 1990, materiais sólidos à base de nióbio foram identificados como potenciais catalisadores de interesse industrial [3], em razão da atividade, da seletividade e da estabilidade químicas. A partir de então, tem havido crescente interesse no uso do óxido de nióbio, como fase quimicamente ativa ou como suporte de catalisadores heterogêneos em diversas reações [4].

O desenvolvimento de novas rotas químicas de produção de biodiesel, assim como de novos catalisadores baseados em matérias-primas de baixo custo têm como principal objetivo o estabelecimento de processos químico-industriais ambientalmente mais sustentáveis e economicamente mais vantajosos, a fim de tornar o produto comparativamente ainda mais competitivo, no rol das fontes de energia, na escala global [5]. O desafio é, sobretudo, focado no desenvolvimento de novas tecnologias industriais, por otimização do rendimento químico na reação de transesterificação, de seus custos e das consequências ambientais, na produção do biodiesel. A rota química tecnologicamente promissora, como propósito deste trabalho, foi o desenvolvimento de catalisadores heterogêneos eficientes, capazes de reduzir as expensas de produção (uso de material mineral), o número de operações unitárias da cadeia químico-industrial, com contorno de solução dos principais problemas ocasionados pelo uso dos atuais catalisadores homogêneos. As perspectivas mais diretas são de geração de tecnologia inovadora, a partir dos minérios de nióbio, material abundante em território brasileiro, na formação de compostos que sejam quimicamente eficientes e de baixo custo, para uso em reações químicas da produção industrial de biodiesel.

2 DESENVOLVIMENTO

A matéria-prima utilizada como fonte de triacilglicerol foi o óleo de soja, tal como é produzido e comercializado, para o uso doméstico. O nióbio foi gentilmente cedido pela CBMM (Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração), da reserva mineral e planta industrial de produção ambas localizadas no município de Araxá, estado de Minas Gerais, Brasil. O óxido de cálcio utilizado é sintético PA, adquirido da Sigma-Aldrich e usado como recebido.

A amostra do minério rico em óxido de nióbio foi testada, inicialmente, pura, tal como foi recebida, e, posteriormente, no laboratório, foi calcinada em temperatura de 1000 °C, em um forno mufla, por 4 h.

No presente trabalho, foram utilizadas amostras do pentóxido de nióbio em mistura com óxido de cálcio na razão em massa (g) Nb₂O₅:CaO 50:50, calcinadas a 1000°C. A atividade catalítica do CaO em reações de produção de biodiesel já é bem conhecida [6]: o óxido de cálcio tem sua atividade otimizada, se suportado em um catalisador ácido. Steffens et al. [7] citam, baseados em Paulis et al. [8] que o Nb₂O₅ apresenta sítios ácidos de Brønsted, quando calcinado a 400 °C, mas que em temperaturas acima de 400 °C, desenvolve acidez de Lewis.

As amostras de nióbio foram caracterizadas por difração de raios X (DRX), pelo método de pó, utilizando-se um difratômetro Rigaku, modelo D/Max Ultima Plus, ajustado para uma corrente de 30 mA e tensão de 40 kV, com tubo de radiação CuK α ; $\lambda = 1.541838 \text{ \AA}$). A varredura foi feita no intervalo de 10-75° (2 θ), a 1° (2 θ) min⁻¹. Para a análise mineral qualitativa dos difratogramas, foi utilizada a biblioteca do banco PCPDFWIN® versão 1.30 [9].

As amostras foram caracterizadas também por microscopia eletrônica de varredura (MEV), no Laboratório de Microscopia Eletrônica do Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear (CDTN, Belo Horizonte MG). O equipamento é composto por um microscópio eletrônico de varredura com emissão por efeito de campo (FEG-MEV), modelo SIGMA VP, fabricado pela Carl Zeiss Microscopy. O microscópio dispõe também de um sistema de microanálise constituído por espectrômetro de energia dispersiva de raios X (EDS), modelo XFlash 410-M, fornecido pela Bruker Nano GmbH. O sistema é controlado pelo software Esprit e, além de permitir sondagens analíticas pontuais, é capaz de realizar varreduras em linha e obtenção de mapas de distribuição de elementos.

Os biodieseis formados foram analisados em um cromatógrafo a gás HP7820A equipado com detector por ionização de chamas. Utilizou-se uma coluna BP20 (SGE) 12 m x 0,25 mm x 0,2 μm com gradiente de temperatura: 120 °C, 0 min, 10 °C/min até 220 °C; injetor (*split* de 1/50) a 250 °C e detector a 260 °C. Hidrogênio como gás de arraste (3 mL min⁻¹). Software de aquisição de dados: EZChrom Elite Compact (Agilent). Volume de injeção de 1 μl .

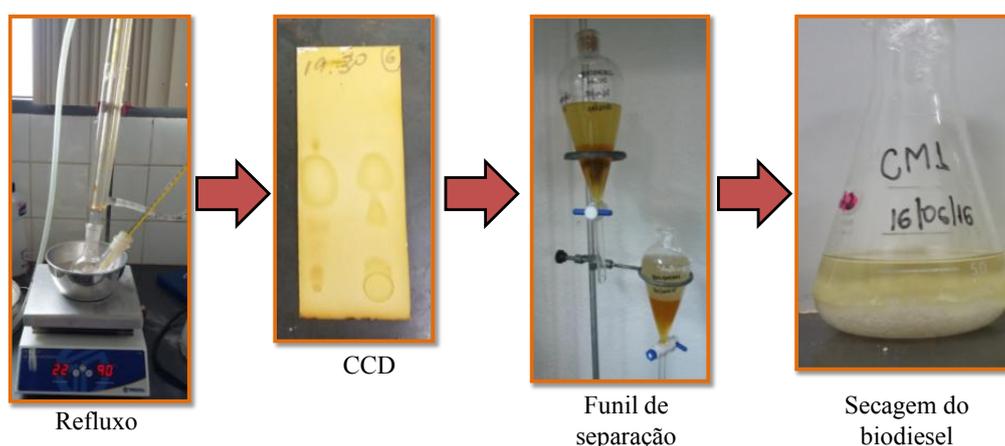
As reações químicas foram conduzidas em sistema de refluxo com manta de aquecimento e agitação magnética. O álcool utilizado foi o metanol PA. Foram testadas várias razões molares planejadas de óleo:metanol, de 1:100 a 1:20. A quantidade do catalisador usada nos processos químicos variou de 0,3 massa% a 5,0 massa%, em relação à massa do óleo vegetal, com o objetivo de minimizar seu uso nas reações, conforme é exposto na Tabela 1.

Tabela 1 - Catalisador, temperatura de calcinação do catalisador, razão molar óleo:metanol e proporção do catalisador, em relação ao óleo, utilizada na reação de transesterificação.

Catalisador	Temperatura de calcinação do catalisador/°C	Razão molar óleo:metanol	Massa% catalisador
Nb ₂ O ₅ sem calcinar		1:20 a 1:100	0,3 a 5,0
Nb ₂ O ₅ calcinado	1000	1:20 a 1:100	0,3 a 5,0
Nb ₂ O ₅ .CaO calcinados	1000	1:20 a 1:100	0,3 a 5,0

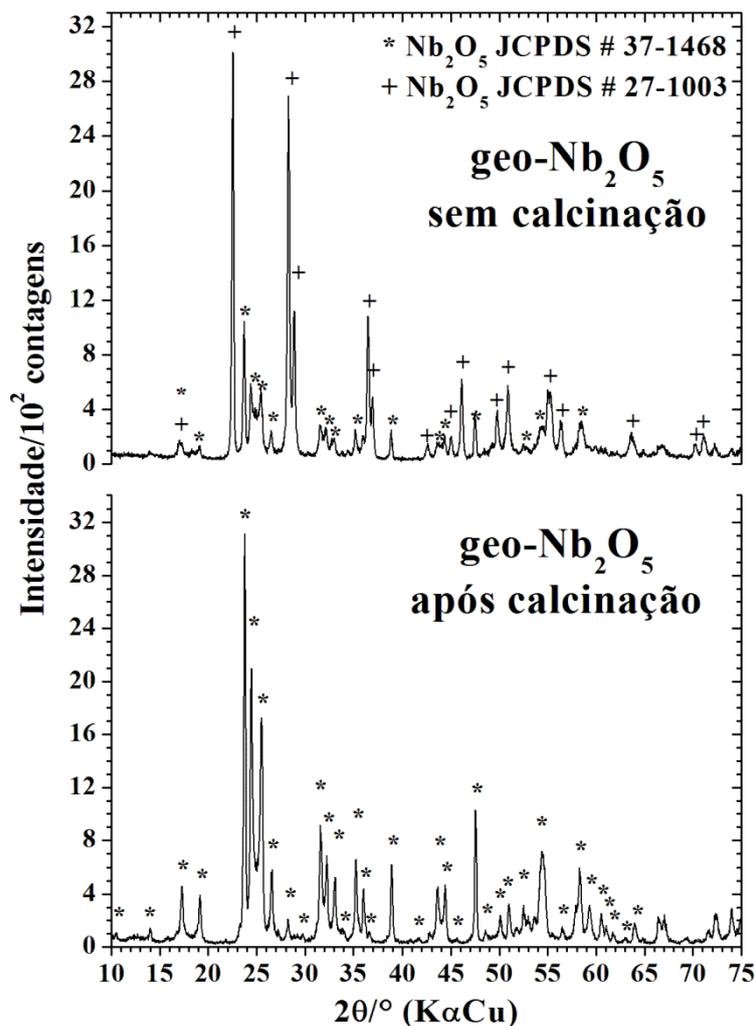
Os produtos da transesterificação foram monitorados, imediatamente após a reação, por cromatografia de camada delgada (CCD), utilizando-se como eluente acetato de etila:hexano, na razão em volume de 15:1, e iodo para revelação das placas. Após término das reações, o catalisador foi separado, a parte líquida foi rotaevaporada e o metanol recuperado. A fração contendo glicerina e ésteres foi colocada em funil de decantação. A glicerina (parte inferior) foi retirada e a mistura de ésteres teve o pH medido e, posteriormente, foi lavada com água e desidratada com sulfato de magnésio. A Figura 1 ilustra as etapas do procedimento adotado.

Figura 1 – Procedimento experimental para a produção do biodiesel.



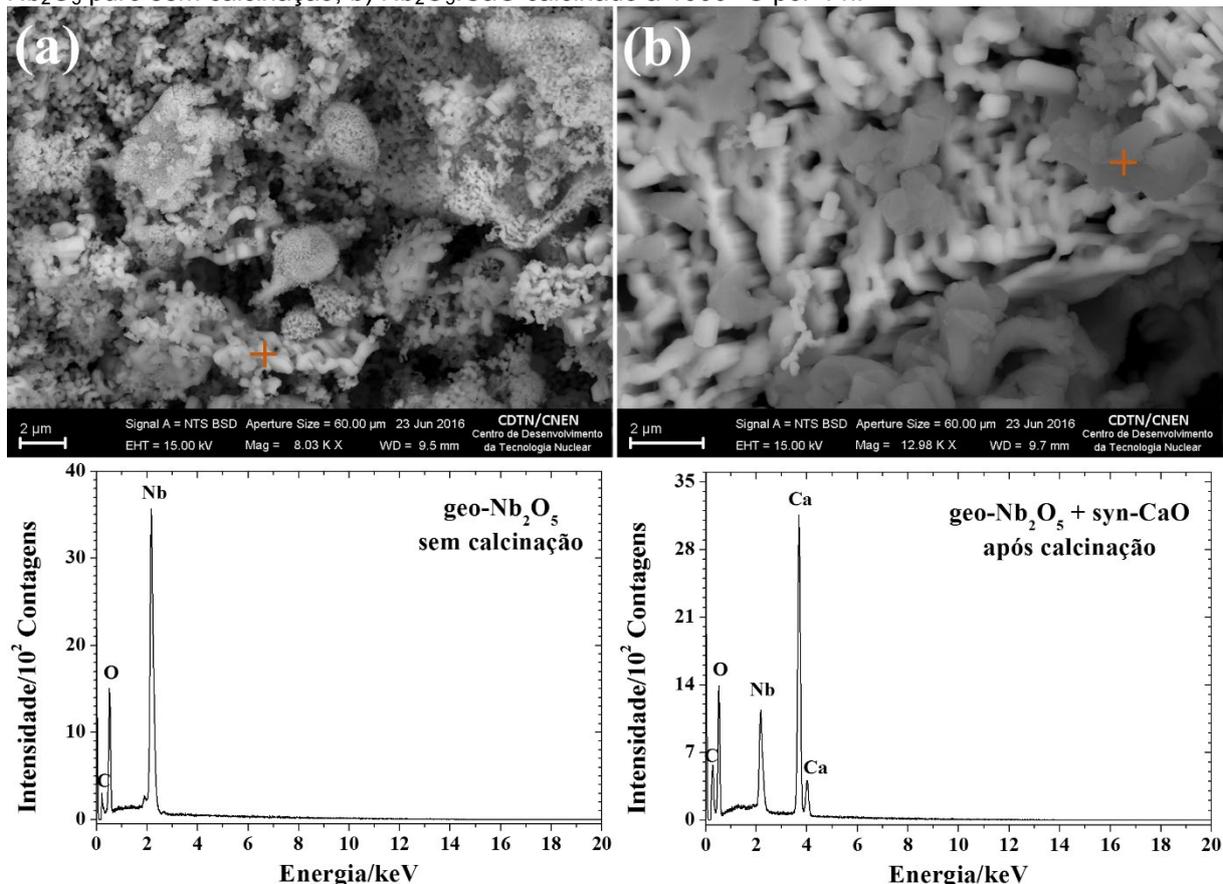
A Figura 2 mostra os padrões de DRX da amostra contendo Nb₂O₅ na forma pura, como foi recebido da CBMM ("tal qual"), antes e após a calcinação a 1000 °C por 4 h. Da análise dos dados identificaram-se reflexões de Bragg características de uma única fase cristalina: Nb₂O₅ (cartões JCPDS # 37-1468 e 27-1003).

Figura 2 – Padrões de DRX do Nb₂O₅ puro, antes e após calcinação a 1000 °C por 4 h.



Foram realizadas análises por microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de energia dispersiva de raios X, para as amostras dos catalisadores Nb₂O₅ puro e misturado com óxido de cálcio, antes e após calcinação a 1000 °C por 4 h. Observou-se grande diferença na estrutura morfológica das amostras após a calcinação. Na Figura 3, estão expostas imagens geradas no MEV de uma amostra do Nb₂O₅ puro sem calcinar e do catalisador Nb₂O₅.CaO calcinado a 1000 °C por 4 h e, abaixo, os respectivos espectros EDS mostrando a composição química dessas amostras. Embora a morfologia do Nb₂O₅ puro seja nitidamente variada, espectros EDS obtidos de cindo diferentes pontos ao longo da superfície da amostra revelaram que a composição química do material é essencialmente a mesma. Não é possível, no entanto, afirmar se houve ou não incrustação do óxido de cálcio nas paredes das partículas do Nb₂O₅, apenas com as análises realizadas.

Figura 3 – Imagens de MEV e respectivos espectros EDS dos catalisadores baseados em nióbio: a) Nb_2O_5 puro sem calcinação; b) $\text{Nb}_2\text{O}_5.\text{CaO}$ calcinado a $1000\text{ }^\circ\text{C}$ por 4 h.



Dos testes realizados com o Nb_2O_5 puro antes e após calcinação em diversas temperaturas, não houve formação de biodiesel, mesmo após 48 h de reação.

Assim, deu-se início aos testes utilizando como catalisador o $\text{Nb}_2\text{O}_5.\text{CaO}$, em que o nióbio (Nb_2O_5) agiria como suporte catalítico ao CaO nas reações.

Com os primeiros resultados, que confirmam a ação catalítica da mistura $\text{Nb}_2\text{O}_5.\text{CaO}$ calcinada, procurou-se reduzir as proporções de catalisador utilizadas nas reações, a fim de tornar o processo economicamente mais viável. A redução da proporção do catalisador foi programada para que fosse obtida uma condição, até aqui, considerada ótima, determinada por uma quantidade mínima do catalisador, mas suficiente para promover a formação de biodiesel em um tempo razoavelmente curto de reação.

Os resultados das reações de transesterificação do óleo de soja com metanol, catalisadas pelo $\text{Nb}_2\text{O}_5.\text{CaO}$, são sumarizados na Tabela 2, da qual se observa que, embora massas de 0,07; 0,10 e 0,15 g tenham resultado em rendimentos comparáveis de produção de biodiesel, as condições consideradas ótimas para esse catalisador foram de 0,15 g de catalisador (5,0 massa% em relação ao óleo), em uma razão molar óleo:álcool de 1:100, com tempo médio de reação de 224 min, e rendimento, em biodiesel, de 99,88%.

Tabela 2 – Parâmetros reacionais da reação de transesterificação utilizando o catalisador $Nb_2O_5.CaO$ calcinado a $1000\text{ }^\circ\text{C}$, por 4 h.

Parâmetros	Reação								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Razão molar óleo:álcool	1:100	1:100	1:100	1:100	1:100	1:100	1:100	1:100	1:100
Massa do catalisador/g	0,15	0,12	0,10	0,07	0,05	0,04	0,03	0,02	0,01
Proporção do catalisador em relação ao óleo/massa%	5,0	4,0	3,3	2,3	1,7	1,3	1,0	0,7	0,3
Tempo médio de reação/min	224	285	618	300	623	670	735	1049	996
Teor de ésteres/massa%	99,88	97,85	99,47	99,38	97,26	96,79	95,44	89,60	96,96

Rocha et al. [14] (comunicação pessoal) reportam que a reação de transesterificação catalisada apenas pelo CaO produz 82,6 massa% de ésteres, após 2,1 h, e sabendo-se que a mesma reação catalisada apenas com o Nb_2O_5 não converte o óleo de soja em biodiesel, mesmo após 48 h de reação, considera-se que o elevado rendimento em ésteres, de 99,88%, obtido neste trabalho, na reação catalisada com o $Nb_2O_5.CaO$, sugere a ocorrência de um efeito catalítico sinérgico desses dois material associados.

3 CONCLUSÃO

Os resultados do presente trabalho oferecem uma proposta viável de utilização do minério de nióbio, um material abundante no Brasil, com propriedades catalíticas, na produção de biodiesel. Reportou-se, aqui, a preparação, caracterização e utilização desse material, em associação com óxido de cálcio, e demonstrou-se que o catalisador heterogêneo, nas condições especificadas de preparação do material sólido, promoveu rendimentos satisfatórios, nas reações de transesterificação, com conversão do óleo de soja em tempos reacionais considerados relativamente curtos. Os dados experimentais apontam para um efeito químico catalítico sinérgico efetivo deste minério, em associação com CaO , para produzir biodiesel.

Os resultados demonstram claramente a vantagem da catálise heterogênea, com possibilidade de uso de um processo relativamente simples de remoção dos catalisadores do meio reacional líquido, para reutilização em ciclos sucessivos da reação de transesterificação. Demonstra-se, assim, uma tecnologia com perspectiva de inovação, que permite, além da redução substantiva do volume de efluentes que seriam descartados no meio ambiente, a utilização de diferentes minerais e seus rejeitos para a produção de biodiesel, diminuindo também o passivo ambiental da exploração mineral.

Para o catalisador $\text{Nb}_2\text{O}_5\cdot\text{CaO}$, o rendimento químico e o tempo reacional foram satisfatoriamente promissores, para justificar e estimular a continuidade do desenvolvimento de novas formulações e das condições de preparação e uso do material sólido. Estes resultados incitam, ainda mais, a otimização do processo químico-industrial e novas propostas de usos tecnológicos dos minérios brasileiros e de seus rejeitos. As pesquisas científicas e tecnológicas alcançam a inovação, a indústria usa os processos avançados e o meio ambiente natural também reconhece e retribui com ganho de qualidade para a vida no Globo.

Agradecimentos

À Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri – UFVJM, especialmente ao Programa de Pós-Graduação em Biocombustíveis UFVJM-UFU, à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG; concessão # CEX - PPM-00412-15) e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq; concessão # 305755/2013-7), pelo apoio financeiro. JDF é bolsista PVNS/CAPES na UFVJM. Ao laboratório de Cromatografia Gasosa do Instituto de Química da UFMG e ao CDTN. A CBMM pelas amostras concedidas.

REFERÊNCIAS

- [1] Lacerda Jr V, Marinho RB, Santos RB, Castro EVR. Estudos sobre o uso do óxido de nióbio (V) – Nb_2O_5 na preparação de biodiesel. In: Sociedade Brasileira de Química. Anais da 31ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2008; Águas de Lindóia, Brasil. Águas de Lindóia: SBQ, 2008. p. TC 033.
- [2] Oliveira SA. Avaliação cinética e potencial do Nb_2O_5 obtido a partir de um complexo de nióbio para a formação do oleato de metila através da reação de esterificação do ácido oleico [dissertação de Mestrado]. Natal: Universidade Federal do Rio Grande do Norte; 2014.
- [3] Zhao Y, Zhou X, Ye L, Tsang SCE. Nanostructured Nb_2O_5 catalysts. Nano Reviews. 2012; 3(1):17631.
- [4] Lopes OF, Mendonça VR, Silva FBF, Paris EC, Ribeiro C. Óxidos de nióbio: uma visão sobre a síntese do Nb_2O_5 e sua aplicação em fotocatalise heterogênea. Química Nova. 2015; 38(1):106-117.
- [5] Aranda DAG, Gonçalves JA, Peres JS, Ramos ALD, Melo Jr. CAR, Antunes OAC et al. The use of acids, niobium oxide, and zeolite catalysts for esterification reactions. Journal of Physical Organic Chemistry. 2009; 22(7):709-716.
- [6] Marinković DM, Stanković MV, Veličković AV, Avramović JM, Miladinović MR, Stamenković OO et al. Calcium oxide as a promising heterogeneous catalyst for biodiesel production: Current state and perspectives. Renewable and Sustainable Energy Reviews. 2016; 56:1387-1408.
- [7] Steffens CM, Da Ros S, Barbosa-Coutinho E, Schwaab M. Efeito da temperatura de calcinação nas propriedades texturais do óxido de nióbio. In: Universidade Federal de Santa Maria. Anais da 27ª Jornada Acadêmica Integrada da Universidade Federal de Santa Maria, 2012; Santa Maria, Brasil. Santa Maria: UFSM, 2012.
- [8] Paulis M, Martín M, Soria DB, Díaz A, Odriozola JA, Montes M. Preparation and characterization of niobium oxide for the catalytic aldol condensation of acetone. Applied Catalysis A. 1999; 180(1-2):411-420.
- [9] JCPDS-Joint Committee on Powder Diffraction Standards: Mineral Powder diffraction files data book. Pennsylvania: Swarthmore; 1980.