



II CONEPETRO

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

AVALIAÇÃO DO COMPLEXO OXALATO MISTO DE NIÓBIO E TÂNTALO COMO CATALISADOR NA PRODUÇÃO DE BIODIESEL VIA ESTERIFICAÇÃO METÍLICA

Tiago Fernandes de Oliveira¹; Maria Veronilda de Macedo²; Angeline Costa Alexandrino³; Carlson Pereira de Souza⁴; Rayane Ricardo da Silva⁵;

¹ Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Departamento de Engenharia Química –
tiago.fernandes.eq@gmail.com

² Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Departamento de Engenharia Química –
veronilda.macedo@gmail.com

³ Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Departamento de Engenharia Química –
angelinnecosta@hotmail.com

³ Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Departamento de Engenharia Química –
carlson@ufrnet.br

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

RESUMO

Este trabalho tem por finalidade avaliar o potencial catalítico de complexos oxalatos mistos de nióbio e tântalo produzidos a partir do mineral columbita/tantalita na produção de biodiesel via esterificação metílica do ácido oléico. Para tanto se utilizou metanol e ácido oleico numa razão molar de álcool:ácido igual a 3, em banho com temperatura controlada de 60 °C, 2% em massa de catalisador em relação a massa de ácido oleico utilizada, durante 2 horas de reação sob agitação mecânica constante de 450 rpm. O catalisador utilizado foi um complexo oxalato misto de nióbio e tântalo obtido pela purificação seguida da complexação dos óxidos de nióbio e tântalo provenientes do mineral columbita/tantalita, o qual foi caracterizado por fluorescência de raios X (FRX), difração de raios X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR). Após a reação e completa separação do biocombustível produzido do catalisador utilizado foram realizadas análises titulométricas com NaOH para avaliar a conversão da reação por meio do índice de acidez das amostras. Verificou-se que o complexo misto de nióbio e tântalo apresentou certo potencial catalítico, gerando uma conversão em biodiesel da ordem 5%.

Palavras-chave: biodiesel, esterificação metílica, complexo oxalato misto, nióbio, tântalo.

1. INTRODUÇÃO

Nos últimos séculos a matriz energética mudou consideravelmente, tornando-se dependente de uma fonte de energia que é sabido ser esgotável, porém versátil: os combustíveis fósseis [OLIVEIRA, 2014]. Devido ao uso desenfreado de combustíveis

fósseis nas mais diversas frentes tecnológicas desenvolvidas pelo homem aumentou-se consideravelmente os níveis de emissão de gases de efeito estufa, contribuindo para a progressão do aquecimento global [OLIVEIRA, 2014]. Além disso, o uso excessivo em contraposição ao decréscimo na produção de petróleo leva a questões econômicas que implicam na necessidade de

www.conepetro.com
.br

(83) 3322.3222

contato@conepetro.com.br

renovação da matriz energética mundial [BOYLE, 2004]. Dessa forma, a produção de biocombustíveis como biodiesel e etanol tem se destacado mundialmente, já possuindo tecnologias bastante avançadas, mas que podem ser otimizadas e melhoradas para redução de custos e formação de produtos mais puros com menos geração de efluentes.

A Sociedade Americana de Testes e Materiais (ASTM) definiu biodiesel como um combustível constituído de ésteres de monoalquila de ácidos graxos de cadeias longas derivados de óleos vegetais ou gordura animal, que satisfaçam os requerimentos da norma ASTM D 6751. Sobre as possibilidades de biodiesel, Ma e Hanna [1999] citaram o uso *in natura* de óleos e gorduras, ou em mistura com o diesel, ou utilizado após tratamento térmico, ou após processo químico de transesterificação. A Resolução da ANP nº 14, de 11 de maio de 2012, porém, é mais restrita, definindo biodiesel como combustível composto de alquil ésteres de ácidos carboxílicos de cadeia longa, produzido a partir da transesterificação e/ou esterificação de matérias graxas, de gorduras de origem vegetal ou animal, e que atenda a especificações contidas no Regulamento Técnico da Resolução. Problemas na utilização direta dos óleos e gorduras relacionados à sua alta viscosidade, baixa volatilidade e seu caráter poliinsaturado,

como incrustações e depósitos em motores, levaram a investigação e implementação de processos de transesterificação e/ou esterificação que reduzissem a viscosidade das matérias-primas lipídicas permitindo seu uso em motores a diesel sem problemas operacionais [KNOTHE et al., 2006].

Quase a totalidades das usinas de produção de biodiesel no Brasil e no mundo utilizam a catálise homogênea com álcalis e ácidos fortes, o que ao fim do processo gera uma grande quantidade de efluentes, problema que precisa ser solucionado para que o biodiesel seja considerado uma fonte de energia realmente limpa. A catálise heterogênea tem sido bastante estudada e se mostrado promissora na solução desse impasse, uma vez que o catalisador sólido é facilmente removido por operações unitárias simples como filtração, centrifugação ou outro processo conveniente [OLIVEIRA, 2014], possuindo, portanto, a vantagem de recuperação e reutilização do catalisador, levando a processos mais limpos que possam competir industrial e economicamente com processos clássicos de obtenção do biodiesel [PINTO et al., 2005; DABDOUB E BRONZEL, 2009].

A reação de esterificação consiste na conversão de ácidos graxos oriundos de óleo vegetal ou gordura animal em alquil ésteres, diferenciando da reação de transesterificação

por não apresentar como subproduto da reação o glicerol, mas sim água [KNOTHE et al., 2006].

Algumas aplicações com catalisadores heterogêneos já são citadas na literatura, como a utilização de pentóxido de nióbio hidratado ($\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$) na produção de biodiesel a partir de ácidos graxos do óleo de dendê. [DABBOUB E BRONZEL, 2009; HAGEN, 2006]. As propriedades catalíticas do nióbio se apresentam quando utilizado tanto como fase ativa, como agente promotor ou ainda como suporte. Sua utilização em reações que envolvem catálise heterogênea promove tanto um ganho na atividade catalítica como um prolongamento na vida útil de catalisadores aos quais seja impregnado [TANABE, 2003].

Tanabe [2003] observou que os compostos de nióbio apresentam propriedades catalíticas úteis para a reação de esterificação de um ácido carboxílico e um álcool. Gonçalves, et al. [2011] estudaram a atividade catalítica do óxido de nióbio (Nb_2O_5) calcinado por 1h a 200°C em uma reação de esterificação do ácido oleico com álcool metílico. Xu, et al. [2008] avaliaram o óxido de tântalo na reação de esterificação do ácido láurico com etanol por três horas, obtendo conversões de até 40%.

2. METODOLOGIA

Para produção do biodiesel foram utilizados como reagentes o ácido oleico e o metanol, e como catalisador da reação foi utilizado um complexo oxalato misto de nióbio e tântalo obtido a partir do mineral columbita/tantalita.

2.1. Produção do catalisador

O complexo misto de nióbio e tântalo foi obtido segundo metodologia de purificação e complexação dos óxidos de nióbio e tântalo utilizada por Barbosa [2013] em seu trabalho. O mineral foi inicialmente fundido em cadinho de platina com bissulfato de potássio na proporção mássica igual a 7:1 de bissulfato e em seguida lixiviado em ácido clorídrico puro, a 70°C durante 8 horas de agitação para formação de cloretos solúveis dos elementos metálicos presentes no mineral. Após descanso de 15h o material foi lavado com solução de ácido acético e em seguida com água deionizada, ambos em ebulição, para eliminação dos íons SO_4^{2-} e K^+ , bem como dos cloretos solubilizados e demais impurezas ainda presentes. Após secagem, o mineral purificado foi então hidratado por 100 min em 200 ml de água deionizada quente ($65^\circ\text{C} - 85^\circ\text{C}$) sob agitação, permanecendo em repouso por 24h para completa aglomeração e deposição das partículas. Por fim, o material foi complexado em uma

solução de ácido oxálico ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$) e oxalato de amônio ($(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$), na proporção molar de 1:3, a 80°C sob agitação, até completa secagem do material, obtendo-se então o complexo tris(oxalato)oxiníbio-tantalato de amônio hidratado $[(\text{NH}_4)_3(\text{Nb}_{(1-x)}\text{Ta}_x)\text{O}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}]$, utilizado neste trabalho.

2.2. Reação de esterificação metílica

O biodiesel foi obtido segundo metodologia utilizada por Oliveira [2014] e Aranda [2009] via esterificação metílica com razão molar de álcool/ácido igual a 3, durante 2 horas a 60°C , sob agitação mecânica de 450 rpm, utilizando-se 2% de catalisador em relação a massa de ácido oleico utilizada.

Após a reação o catalisador foi separado do biocombustível por centrifugação durante 10 minutos à 2500 rpm.

2.3. Análises de conversão

A análise da conversão foi feita por meio da medida do índice de ácido graxo livre para o biocombustível produzido e para a amostra original de ácido oleico. A medida do índice de acidez foi realizada conforme Metodologia Padrão Alemã para Análise de Gorduras e outros Lipídios, compilada por Esteves [1995], através de uma titulação ácido-base com solução de NaOH 0,25 M como solução titulante. Para uma massa

conhecida de amostra foram adicionadas três gotas de solução de NaOH 0,1 M, 25 ml de álcool etílico e 1 ml de fenolftaleína. O índice de acidez foi então calculado por meio da Equação 1, onde M é a molaridade da solução padrão de NaOH (0,25 M), V_{NaOH} é o volume consumido da solução titulante, MM é a massa molar do ácido graxo e m_{massa} é a massa, em gramas, da amostra analisada.

$$IA = \frac{M \cdot V_{\text{NaOH}} \cdot MM}{10 \cdot m_{\text{massa}}} \cdot 100 \quad [1]$$

A conversão foi estimada a partir do consumo de ácido graxo livre na amostra, conforme a Equação 2, onde IAA é o índice de acidez na amostra sob análise e IAB é o índice de acidez do ácido oleico.

$$\eta\% = \frac{IA_B - IA_A}{IA_B} \cdot 100 \quad [2]$$

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Análises do catalisador

O mineral base utilizado para obtenção do complexo misto de Nb e Ta foi caracterizado por fluorescência de raios-X, bem como a mistura de óxidos obtida após o processo de purificação. Os resultados da análise mineralógica encontram-se na Tabela 1.

Tabela 1: FRX para o mineral bruto e purificado com HCl por 8h.

ÓXIDOS	NbO	Ta ₂ O ₅	Fe ₂ O ₃	MnO	SnO ₂
% inicial	46.13	23.98	11.58	5.65	11.74
% final	54.15	34.05	0.60	0.28	10.09

De acordo com os resultados de FRX, o processo de purificação do mineral com HCl foi eficiente no sentido de eliminar quase a totalidade do ferro e do manganês presentes inicialmente, mas mostrou-se ineficaz na eliminação da cassiterita (SnO₂), sendo esta uma impureza negligenciada a apresentar-se no catalisador produzido.

Com o processo de complexação com ácido oxálico e oxalato de amônio obteve-se o complexo misto de Nb e Ta utilizado na catálise heterogênea do biodiesel no presente trabalho. O difratograma do material sintetizado está apresentado na Figura 1.

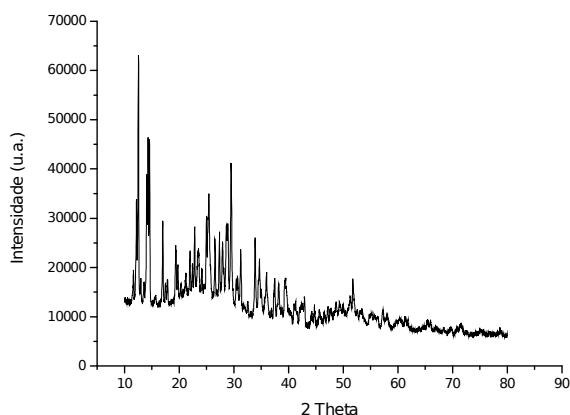
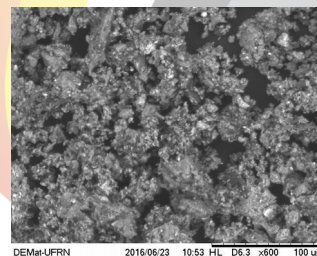


Figura 1: DRX do complexo oxalato misto.

O resultado do difratograma obtido para o complexo misto de Nb e Ta, mostrado na Figura 1, está de acordo com os difratogramas obtidos por Medeiros et al. (2006), para o complexo oxalato de nióbio, e por Souza et al. (1999) para o complexo oxalato de Ta, mostrando os picos referentes às ligações do oxalato de amônio hidrogenado, às ligações orgânico-metálicas do Nb e do Ta, e ao residual de cassiterita ainda presente na amostra. Após 50° o material apresentou-se amorfo.

As micrografias do pó sintetizado, obtidas através do Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV), estão dispostas na Figura 2. Pode-se observar que o complexo oxalato misto de Nb e Ta, sintetizado a partir do mineral columbita/tantalita, apresenta aspecto físico de partículas pouco uniformes, formadas por aglomerados, de porosidade não muito definida, característica também citada por Barbosa [2013].

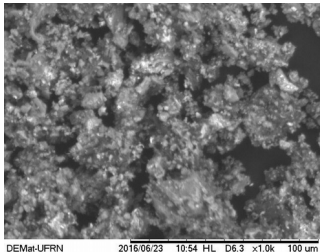


(A)



II CONEPETRO

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



(B)

Figura 2: MEV do complexo oxalato misto aumentada em (A) 600x e (B) 1000x.

A fim de analisar as interações existentes para comprovar a formação do complexo foi realizada análise de espectroscopia de infravermelho por transformada de fourrier (FTIR), cujo gráfico de absorbância está mostrado na Figura 4.

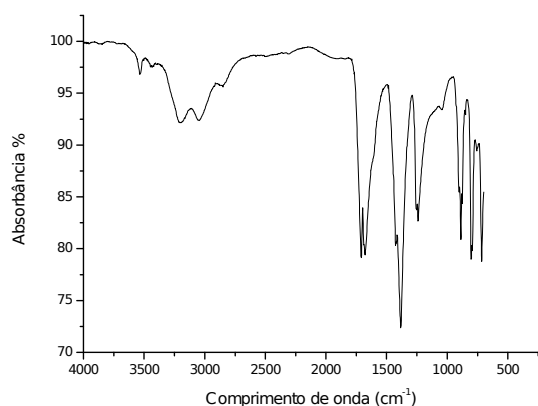


Figura 3: Espectros de infravermelho para o complexo oxalato misto

Na Figura 3 observa-se o espectro de absorção na região do infravermelho para o precursor oxálico. Segundo Barbosa [2013], que também produziu o complexo de Nb e Ta, a banda na região de 3500 cm^{-1} surge em

decorrência da presença de amônia na molécula. A região de 3442 cm^{-1} a 2850 cm^{-1} que corresponde às vibrações de estiramento $\nu(\text{OH})$ da água de hidratação. As bandas apresentadas na região de 1750 cm^{-1} a 1550 cm^{-1} referem-se aos grupos oxalatos coordenados ao nióbio e ao tântalo. Por ser um ligante quelado bidentado (COTTON e WILKINSON, 1982), o íon oxalato ele pode formar diferentes complexos com o nióbio e o tântalo, dependendo das condições de sua síntese. Neste caso ocorreu a hidratação dos óxidos, possibilitando a interação química do íon oxalato com o nióbio e o tântalo, que também se apresentam em coordenação com o oxigênio.

Na região de 793 cm^{-1} , os modos de estiramento simétrico e assimétrico, observados em $1900 - 2800\text{ cm}^{-1}$, correspondem aos modos vibracionais do grupo oxalato. A banda em torno de 1400 cm^{-1} é característica do estiramento simétrico do grupo carboxílico. Na região de 1280 cm^{-1} , a banda corresponde aos grupos iônicos C-CO_2^- , o que acentua as coordenações dos grupos carboxílicos ao nióbio e tântalo. Duas bandas aproximadas em 690 e 890 cm^{-1} são também observadas, podendo ser atribuídas a coordenação entre os íons metálicos de nióbio e tântalo com os sítios do íon oxalato formando o cluster metálico Nb-Ta do complexo misto.

www.conepetro.com.br

(83) 3322.3222

contato@conepetro.com.br



3.2. Análise do biodiesel

Para analisar a conversão do biodiesel foi utilizada a medida do índice de acidez por meio de titulação ácido-base com NaOH como agente titulante. Para a reação com ácido oleico e metanol, a 60°C durante um período de tempo reacional de 120 minutos foi obtida uma conversão de aproximadamente 5% de ácidos graxos livres em ésteres metílicos.

Foi realizada ainda a técnica de espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) no biocombustível produzido a fim de verificar a formação do oleato de metila. O espectro de absorção para o biodiesel é mostrado na Figura 4.

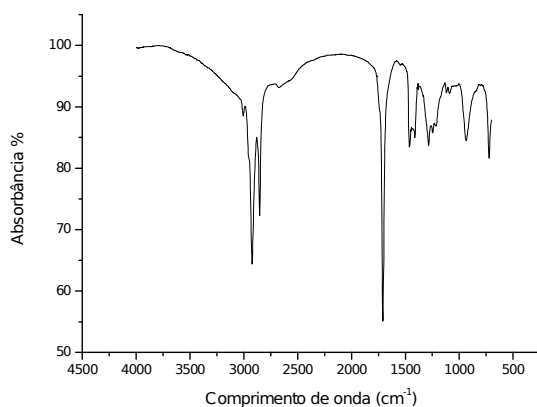


Figura 4: Espectros de infravermelho para o biodiesel

De acordo com o espectro de infravermelho as bandas principais são

observadas em: 1750 cm^{-1} , referente ao estiramento da carbonila do éster, o que, segundo Ruschel et al. (2014) caracteriza a formação do biodiesel. Por tratar-se de uma reação de esterificação, na qual se parte de um ácido graxo e um álcool para formação de um éster, é possível dizer então que houve formação do éster oleato de metila durante o processo. Picos identificados na região de 1200 cm^{-1} estão relacionados à deformação axial da ligação $\text{CC}(=\text{O})\text{-O}$ do éster, e em 1183 cm^{-1} à deformação axial assimétrica da ligação O-C-C .

4. CONCLUSÕES

Pode-se concluir que o complexo oxalato misto de Nb e Ta utilizado como catalisador na produção de biodiesel via esterificação metílica apresentou baixo potencial catalítico, uma vez que gerou uma conversão de apenas 5%. Outros fatores, como tempo de reação, quantidade de catalisador e razão álcool/ácido necessitam ser mais bem estudados para que se possa avaliar a produção de biodiesel por esta rota.

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 da UFRN pelas análises de DRX.

Ao Cnpq e a Capes pelo apoio financeiro.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BARBOSA, C. M. *Síntese e caracterização do carbeto misto de nióbio e tântalo nanoestruturado a partir da columbita [(Fe, Mn) (Nb, Ta)2O6]*. 73 f. 2013. Dissertação (Mestrado – Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Norte). Natal, 2013.

BOYLE, G. *Renewable Energy: Power for a Sustainable Future*. New York: Oxford University Press Inc., 2004. 452 p. ISBN 0-19-926178-4.

COTTON, F.A.; WILKINSON, G. *Química inorgânica*. São Paulo: LCT, 1982. p.118.

DABDOUB, M. J.; BRONZEL, J. L. *Biodiesel: visão crítica do status atual e perspectivas na academia e na indústria*. Química Nova, v. 32, n. 3, 2009. 776-792.

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

GONÇALVEZ, J. D. A. et al. *Niobium oxide solid catalyst: esterification of fatty acids and modeling for biodiesel production*. Journal of Physical Organic Chemistry, v. 24, 2011. 54-64.

HAGEN, J. *Industrial Catalysis – A Practical Approach*. Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2006.

KNOTH, G.; GERPEN, J. V.; KRAHL, J.; RAMOS, L. P. *Manual de Biodiesel*. Tradução de Luiz Pereira Ramos. São Paulo: Edgard Blüncher, 2006.

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

MEDEIROS, F. F. P.; MOURA, M. F. V.; SILVA, A. G. P.; SOUZA, K. K. P.; GOMES, U. U. *The thermal decomposition of monohydrated ammonium oxotris(oxalate)niobate*. Brazilian Journal of Chemical Engineering, v. 23, n. 4, p.531-538, 2006.

PINTO, A. C. *Biodiesel: an overview*. Journal of Brazilian Chemical Society, v. 16, p. 1313-1330, 2005.

RUSCHEL, C. F. L.; HUANG, C. T.; SAMIOS, D.; FERRÃO, M. F. *Análise exploratória aplicada a espectros de reflexão total atenuada no infravermelho com transformada de Fourier (ATR-FTIR) de blendas de biodiesel/diesel*. Química Nova, v. 37, n. 5, p. 810-815, 2014.

SOUZA, C. P.; FAVOTTO, C., SATRE, P.; HONORÉ, A. L'; ROUBIN, M. *Preparation of tantalum carbide from an organometallic precursor*. Brazilian Journal of Chemical Engineering, v. 16, n. 1, 1999.



II CONEPETRO

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

TANABE, .K. *Catalytic application of niobium compounds*. Catalysis Today, v. 78, 2003. 65-77.

XU, L.; YANG, X.; YU, X.; GUO, Y.; MAYNURKADER, *Preparation of mesoporous polyoxometalate-tantalum pentoxide composite catalyst for efficient esterification of fatty acid*, Catalysis Communications, 2008, 9, 1607–1611.



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

(83) 3322.3222
contato@conepetro.com.br