

UTILIZAÇÃO DOS CATALISADORES ZIRCÔNIA SULFATADA E ÁCIDO NIÓBICO NA TRANSESTERIFICAÇÃO E ESTERIFICAÇÃO SIMULTÂNEA DO ÓLEO DE *JATROPHA CURCAS L.*

R. Z. RAIA¹, S. M. P. MARCUCCI², P. S. THEODORO³, E. R. ZANATTA⁴, R. T. KIFFER⁵, P. A. ARROYO⁶

Universidade Estadual de Maringá, Departamento de Engenharia Química
E-mail para contato: rodrigoraia@gmail.com

RESUMO – O objetivo do trabalho foi avaliar o desempenho de zircônia sulfatada e ácido nióbico como catalisadores nas reações simultâneas de transesterificação e esterificação do óleo bruto de *Jatropha curcas L.*, para a obtenção de ésteres etílicos. Para isto, foi determinada a influência do pH final da solução sol-gel (6-8) e da temperatura de calcinação (100-600°C) na acidez total. A análise por TPD/NH₃ mostrou que a acidez total da zircônia sulfatada é inferior a apresentada pelo ácido nióbico, aumentando com o aumento do pH da solução sol-gel. Por outro lado, a amostra de ácido nióbico calcinada a 600°C não apresentou acidez. A DRX mostrou que esta apresentava cristalinidade, diferentemente das amostras tratadas a temperaturas menores. Todas as amostras de ácido nióbico não apresentaram atividade catalítica quando comparadas com um branco e a amostra de zircônia sulfatada (pH8,0) levou ao rendimento em ésteres etílicos mais alto (62%), para a reação a 150°C, razão molar óleo:álcool de 10 e 10% de catalisador.

1. INTRODUÇÃO

O setor de transporte é mundialmente conhecido como um grande consumidor de energia. Neste cenário, o biodiesel representa uma alternativa verde ao diesel de petróleo. Considerado um combustível limpo, biodegradável, não tóxico, oriundo a partir de lipídios renováveis, encontrados em óleos vegetais, gorduras animais e outros materiais graxos, o mesmo pode ser utilizado puro ou como aditivo, não exigindo modificações mecânicas extensas ou despesas para manutenção em motores ciclo Diesel, devido a suas propriedades análogas ao combustível mineral (Berrios *et al.*, 2007; Cavalcanti-Oliveira *et al.*, 2011; Chongkhong *et al.*, 2009; Ma e Hanna, 1999).

Por conter uma grande quantidade de ácidos graxos livres, o processo de transesterificação alcalina, não é o mais recomendado para a produção de biodiesel utilizando óleo de pinhão manso (Lu *et al.*, 2009). Desta maneira, a catálise heterogênea ácida, em que há mais de uma fase no meio reacional, tem despertado grande interesse tanto no âmbito acadêmico, quanto no industrial, por possuir vantagens em relação ao meio catalítico homogêneo, além de atuar simultaneamente na esterificação dos ácidos graxos livres e na transesterificação dos triglicerídeos presentes na matéria prima (Destro, 2012; Rattanaphara *et al.*, 2012).

Por apresentarem propriedades interessantes, muitos catalisadores sólidos têm sido extensivamente utilizados em muitos processos industriais (Corma *et al.*, 1994; Garcia *et al.*, 2008). Óxido de zircônio, quando modificados com ânions, em especial o sulfato, adquire uma atividade catalítica superior à observada para o óxido não modificado (Ganapati e Jayesh, 1999). Ácido nióbio têm se mostrado um eficiente catalisador ácido em reações como isomerização, polimerização, desidratação, hidratação e esterificação (Lebarrier *et al.*, 2012).

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Síntese dos catalisadores

O óxido de nióbio de origem comercial, gentilmente cedido pela CBMM (Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração) foi pré-tratado termicamente, em mufla, a 100, 300 e 600°C por 6 horas. As amostras foram nomeadas de Nb 100, Nb 300 e Nb 600. O catalisador zircônia sulfatada foi sintetizado de acordo com a metodologia utilizada por Corma *et al.* (1994). Primeiramente, obteve-se o óxido de zircônio hidratado através do método de precipitação adicionando-se oxicloreto de zircônio ($\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) sólido em uma solução de hidróxido de amônia (NH_4OH) contendo 30% (em massa) de NH_3 . A adição ocorreu sobre vigorosa agitação, à temperatura ambiente e variou-se o pH final de precipitação da solução sol-gel formada em 6,0, 7,0 e 8,0. O processo de sulfatação dos óxidos de zircônio produzidos em diferentes pH's, ocorreu por impregnação com uma solução 0,5 M de H_2SO_4 , durante uma hora, utilizando 5 ml de solução por grama de óxido a ser impregnado. Posteriormente ao processo de sulfatação, a secagem foi realizada a 160°C/12 horas. Por fim, o processo de calcinação ocorreu a 550°C, com rampa de aquecimento de 1°C/min, durante 3 horas. As amostras foram nomeadas de ZS 6, ZS 7 e ZS 8.

2.2. Caracterização dos catalisadores

As amostras foram caracterizadas no Departamento de Engenharia Química (DEQ) da Universidade Estadual de Maringá através das técnicas de difratometria de raios X (DRX), em um equipamento modelo XRD-6000, marca Shimadzu, radiação $\text{CuK}\alpha$, com uma varredura angular de $5^\circ < 2\theta < 80^\circ$ para o ácido nióbio e $20^\circ < 2\theta < 65^\circ$ para a zircônia sulfatada e velocidade de varredura de $1^\circ/\text{min}$, por fissionamento de nitrogênio, realizada a 77K em um equipamento modelo ASAP 2020, marca Micrometrics, utilizando o método BET para o cálculo da área superficial específica e por dessorção de amônia a temperatura programada em um equipamento modelo Chembet-3000, marca Quantachrome Instruments, realizada na faixa de 100 a 700°C.

2.3. Testes Catalíticos

Os testes catalíticos foram conduzidos em reator Parr modelo 4842, com volume interno de 160 mL. O sistema, em batelada, era composto também por uma válvula para retirada de amostras, controle de temperatura e velocidade e medidor de pressão.

Em todas as reações realizadas foram utilizadas a rota etílica e as condições foram 10% de catalisador em relação à massa de óleo inicial, razão molar álcool/óleo de 10, temperatura de 150°C e rotação de 800 rpm, variando-se os catalisadores de cada reação. Foi-se realizada também uma reação não catalítica nas mesmas condições para ser utilizada como branco nas análises. Primeiramente

foram pesados o óleo, o álcool e o catalisador no copo do reator. Posteriormente o mesmo foi anexado ao corpo do reator e submetido a uma purga, durante 10 minutos, com nitrogênio, antes de qualquer aquecimento ou agitação. Após a purga iniciou-se o aquecimento do reator, programando-se a temperatura em 150°C. Ao atingir a temperatura determinada iniciou-se a agitação e conseqüente medição do tempo reacional. O tempo total de reação foi de 8 horas e foram retiradas 13 amostras nos tempos de 10, 30, 50, 70, 90, 120, 150, 180, 240, 300, 360, 420 e 480 minutos. Depois de retiradas, adicionou-se às amostras água destilada para a lavagem do produto reacional e as mesmas foram centrifugadas por 30 minutos visando à separação do conteúdo a ser analisado. Após a coleta do material de interesse, os mesmos foram transferidos para recipientes vials e secos em estufa a 75°C por um período de 12 horas. Posteriormente, as amostras foram armazenadas em freezer a baixas temperaturas.

2.4. Análise do Rendimento Reacional

Para a caracterização dos ésteres, realizou-se, primeiramente, a preparação da amostra a ser analisada pela técnica de cromatografia gasosa, através da seguinte metodologia: Pesou-se, em um balão volumétrico de 10 mL, 0,02 gramas de amostra. Após anotar a massa, completou-se o volume do balão com hexano. Separadamente em um vial, pesou-se 0,2 mL do padrão interno tricosenoato de metila (C:23), em uma concentração de 1 mg/mL, e também anotou-se a massa. O último passo do preparo da amostra foi transferir uma alíquota de 1 mL da amostra do balão para o vial contendo o padrão interno. Posteriormente analisou-se em um cromatógrafo modelo CP-3800, marca Varian, com detector de ionização de chama (DIC), contendo uma coluna específica de separação de ácidos graxos BP-X70-SG de 30 m x 0,25 mm.

Os cálculos de rendimento em ésteres foram efetuados através da Equação 01 proposta por Visentainer (2011).

$$M_X = M_P \times A_X \times F_{CT} / A_P \quad (01)$$

Em que:

M_X = Massa do EMAG (Éster Metílico de Ácido Graxo);

M_P = Massa do padrão;

A_X = Área do EMAG (Éster Metílico de Ácido Graxo);

F_{CT} = Fator de correção teórico;

A_P = Área do padrão.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Caracterização dos Catalisadores

Os resultados das caracterizações estruturais dos catalisadores ácido nióbio e zircônia sulfatada nos seus diferentes métodos de síntese, obtidos através da técnica de DRX, podem ser visualizados na Figura 02.

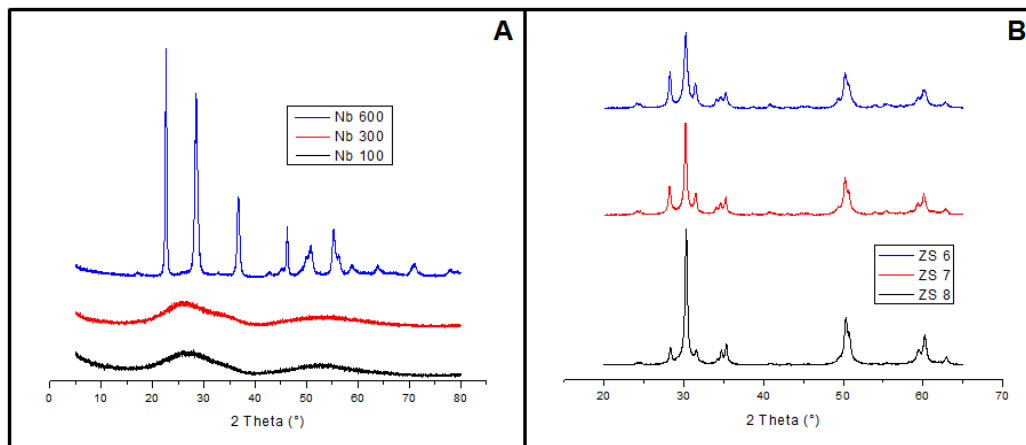


Figura 02 – Difrátogramas das amostras de A) Ácido nióbico e B) Zircônia Sulfatada.

Nas amostras do ácido nióbico, verifica-se que a estrutura amorfa do catalisador foi mantida nas temperaturas de 100 e 300°C. Diferentemente, na amostra calcinada a 600°C, os picos de cristalinidade da amostra aparecem nos ângulos $2\theta = 22,6; 28,5; 36,7; 46,2; 50,7; 55,2^\circ$. Os resultados estão de acordo com Lebarbier *et al.* (2012) e segundo os autores, submetido ao contato com temperaturas entre 550 e 600°C o ácido nióbico sofre uma modificação estrutural, relacionada a transformação de ácido nióbico amorfo em óxido de nióbio cristalino.

Para as amostras de zircônia sulfatada, os difratogramas demonstram que a influência dos diferentes pH's na estrutura do catalisador estão diretamente ligadas a intensidade das fases características do material. Com o aumento do pH de precipitação da solução sol-gel, verifica-se o proporcional aumento da intensidade da fase tetragonal, cujos picos são localizados em $2\theta = 30,2$ e próximos a 50 e 60°, e a diminuição da fase monoclinica, com picos localizados em $2\theta = 24^\circ, 28,2^\circ$ e $31,5^\circ$, segundo Dosuna-Rodríguez *et al.* (2011).

O Quadro 01 mostra os valores de área específica, calculadas pelo método BET, dos dois catalisadores utilizados em seus diferentes métodos de síntese. Pode-se verificar que as amostras Nb 100 e Nb 300 não apresentam diferença significativa quando comparadas entre si e estão de acordo com o trabalho de Bassan *et al.* (2013), em que os autores obtiveram um valor de $165 \text{ m}^2/\text{g}$ para uma amostra calcinada a 300°C. A amostra Nb 600 apresentou queda no valor da área específica devido à transformação cristalina da amostra e se encontra de acordo com o trabalho de Lebarbier *et al.* (2012) que obteve um resultado de área de $38 \text{ m}^2/\text{g}$.

As amostras de zircônia sulfatada apresentam valores de área específica próximos nos diferentes métodos de síntese, porém com uma área específica menor se comparada com a literatura. Sun *et al.* (2005) obteve o valor de $86,8 \text{ m}^2/\text{g}$ enquanto Corma *et al.* (1994), utilizando a metodologia de síntese aplicada neste trabalho obteve 71, 71 e $127 \text{ m}^2/\text{g}$ para amostras sintetizadas a pH final de 6, 7 e 8,3, respectivamente. Esta diferença pode estar relacionada com os diferentes fatores que podem influenciar nas características da zircônia sulfatada como tipo de precursor do íon zircônio, tipo de agente precipitante, tipo de agente sulfatante e método de impregnação, além da concentração da

solução e temperatura de calcinação segundo Yadav e Nair (1999).

Quadro 01 – Valores de área específica das amostras de ácido nióbbico e zircônia sulfatada

Ácido Nióbbico		Zircônia Sulfatada	
Amostra	Área Específica BET (m ² /g)	Amostra	Área Específica BET (m ² /g)
Nb 100	165 ± 1,88	ZS 6	48 ± 0,61
Nb 300	149 ± 0,38	ZS 7	53 ± 0,73
Nb 600	27 ± 0,32	ZS 8	65 ± 0,93

Visando à obtenção da acidez total de cada amostra, os catalisadores utilizados também foram analisados por TPD/NH₃, os resultados podem ser visualizados na Figura 04. Os valores obtidos para o ácido nióbbico estão de acordo com Lebarbier *et al.* (2012), em que amostras calcinadas a temperaturas próximas a 300°C apresentam uma maior acidez, comprovada pela maior área de dessorção da molécula sonda, e amostras calcinadas a temperaturas superiores a 550°C, a qual há a transformação cristalina da amostra, perdem, quase que totalmente, sua acidez.

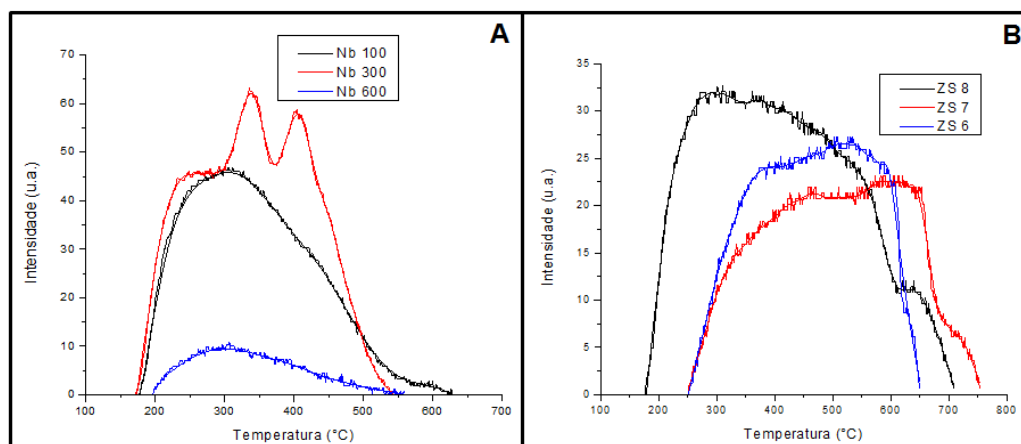


Figura 04 – Curvas de dessorção de amônia das amostras A) Ácido Nióbbico e B) Zircônia sulfatada.

Nas amostras de zircônia sulfatada, de acordo com Brum *et al.* (2011) a presença, em maior quantidade, da fase tetragonal implica em uma maior acidez para o catalisador, fato comprovado pela maior área apresentada pela curva de dessorção da amostra sintetizada em pH final igual 8,0 e, conseqüentemente, uma maior atividade catalítica. Os resultados quantificados das amostras sintetizadas podem ser visualizados no Quadro 02.

Quadro 02 – Valores de área específica das amostras de ácido nióbbico e zircônia sulfatada

Ácido Nióbico		Zircônia Sulfatada	
Amostra	Acidez Total (mmol NH ₃ /g)	Amostra	Acidez Total (mmol NH ₃ /g)
Nb 100	0,397	ZS 6	0,254
Nb 300	0,455	ZS 7	0,302
Nb 600	0,072	ZS 8	0,414

3.2. Reação Catalítica

Após as reações realizadas nas condições já mencionadas e os resultados caracterizados por cromatografia gasosa, obtiveram-se as curvas de rendimento em ésteres para os dois catalisadores utilizados em seus diferentes métodos de síntese, como visualizado na Figura 05.

Os gráficos de rendimento em ésteres das reações catalisadas com ácido nióbico demonstram a não atividade do catalisador para a reação de transesterificação/esterificação simultâneas, resultado não condizente com Gonçalves *et al.* (2010) que encontraram conversões de próximas a 70% para a esterificação de ácidos graxos visando também a produção de biodiesel. Tal fato pode ser explicado utilizando dados obtidos por Silva (2010), em que o monitoramento de amostras de ácido nióbico calcinado a 300°C, em função do tempo, demonstrou diminuição da acidez e da área específica total ao longo de seis semanas, se comparado com as amostras recém preparadas e caracterizadas. Este tipo de monitoramento não foi realizado neste trabalho e os catalisadores caracterizados não foram utilizados imediatamente, fato que pode comprovar a não atividade do catalisador na reação a qual foi submetido.

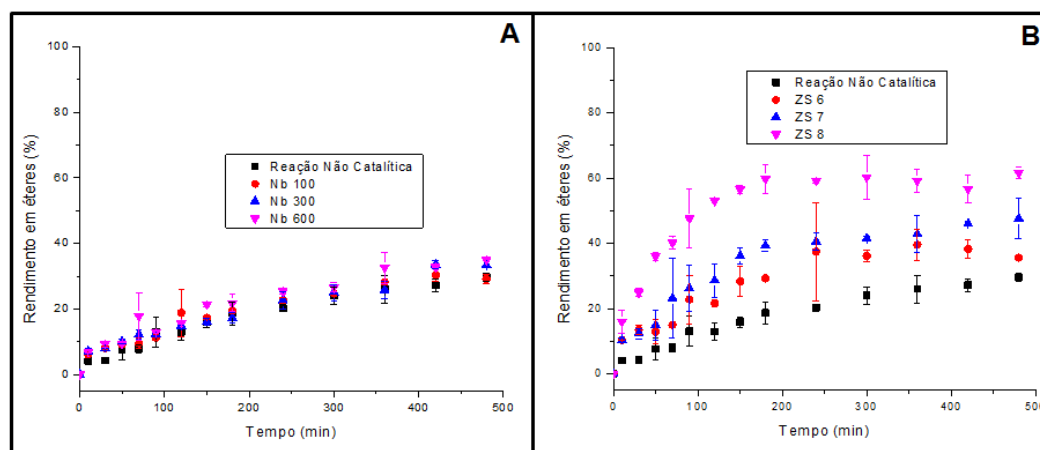


Figura 05 – Rendimento em ésteres das amostras A) Ácido nióbico e B) Zircônia sulfatada.

De forma contrária as reações catalisadas por ácido nióbico, o rendimento em éster das reações utilizando zircônia sulfatada estão de acordo com Brum *et al.* (2011), em que amostras contendo uma maior acidez, devido a maior presença e intensidade da fase tetragonal, apresentam uma maior atividade catalítica. A amostra sintetizada a pH final igual a 8,0 se apresentou mais ativa que as sintetizadas em pH 6,0 e 7,0 pois a intensidade da fase responsável pela acidez do catalisador

foi maior. O rendimento da zircônia sulfatada mais ativa foi de aproximadamente 62%, superando o rendimento da reação não catalítica em mais de 50%, justificando sua utilização na reação de transesterificação/esterificação do óleo bruto de pinhão manso para a produção de ésteres etílicos.

4. CONCLUSÕES

Os catalisadores ácido nióbico e zircônia sulfatada foram sintetizados em diferentes metodologias e os mesmos se mostraram sensíveis às mesmas. Para o ácido nióbico as calcinações a 100 e 300°C a estrutura amorfa do catalisador foi mantida e as áreas específicas apresentaram valores muito próximos. A calcinação acima de 550° transformou o ácido nióbico em óxido de nióbio, um composto cristalino com baixa área superficial específica e acidez total. O rendimento em ésteres das reações catalisadas com o composto não apresentaram superioridade em relação à reação não catalítica, fato que pode ser explicado pela perda de acidez e área superficial com o passar do tempo. A zircônia sulfatada sintetizada em pH 8,0 apresentou maior área específica e maior acidez que as amostras a pH 6,0 e 7,0, devido a maior intensidade da fase tetragonal. A reação catalisada com a mesma (aprox. 62%) apresentou maior rendimento em relação as outras amostras e mais de 50% de superioridade em relação a reação não catalítica, comprovando a eficiência do catalisador na reação teste.

5. REFERÊNCIAS

BASSAN, I. A. L.; NASCIMENTO, D. R.; SAN GIL, R. A. S.; PAIS DA SILVA, M. I.; MOREIRA, C. R.; GONZALEZ, W. A.; FARO JR, A. C.; ONFROY, T.; LACHTER, E. R. Esterification of fatty acids with alcohols over niobium phosphate. *Fuel Processing Technology*, v. 106, p. 619-624, 2013.

BERRIOS, M.; SILES, J.; MARTÍN, M. A.; MARTÍN, A. A kinetic study of the esterification of free fatty acids (FFA) in sunflower oil. *Fuel*, v. 86, p. 2383-2388, 2007.

BRUM, S. S.; DOS SANTOS, V. C.; DESTRO, P.; GUERREIRO, M. C. Esterificação de ácidos graxos utilizando zircônia sulfatada e compósitos carvão ativado/zircônia sulfatada como catalisadores. *Química Nova*, v. 34, nº 9, p. 1511-1516, 2011.

CAVALCANTI-OLIVEIRA, E. A., SILVA, P. R., RAMOS, A. P., ARANDA, D. A. G., FREIRE, D. M. G. Study of Soybean Oil Hydrolysis Catalyzed by *Thermomyces lanuginosus* Lipase and Its Application to Biodiesel Production via Hydroesterification. *Enzyme Research*, p. 1-8, 2011.

CHONGKHON, S.; TONGURAI, C.; CHETPATTANANONDH, P. Continuous esterification for biodiesel production from palm fatty acid distillate using economical process. *Renewable Energy*, v. 34, p. 1059-1063, 2009.

CORMA, A.; FORNÉS, V.; JUAN-RAJADELL, M. I.; LÓPEZ NIETO, J. M. Influence of preparation conditions on the structure and catalytic properties of $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ superacid catalyst. *Applied Catalysis A: General*, v. 116, p. 151-163, 1994.

- DESTRO, P. Preparação e caracterização de catalisadores de zircônia dopada com ferro. 68p. Dissertação (Mestrado em Agroquímica) – Universidade Federal de Lavras. Lavras – MG, 2012.
- DOSUNA-RODRÍGUEZ, I.; ADRIANY, C.; GAIGNEAUX, E. M. Glycerol acetylation on sulphated zirconia in mild conditions. *Catalysis Today*, v. 167, p. 56-63, 2010.
- GANAPATI, D. Y.; JAYESH, J. N. Sulfated zircônia and its modified versions as promising catalysts for industrial processes. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 33, p. 1-48, 1999.
- GARCIA, C. M.; TEIXEIRA, S.; MARCINIUK, L. L.; SCHUCHARDT, U. Transesterification of soybean oil catalyzed by sulfated zirconia. *Bioresource Technology*, v. 99, p. 6608-6613, 2008.
- GONÇALVES, J. A.; RAMOS, A. L. D.; ROCHA, L. L. L.; DOMINGOS, A. K.; MONTEIRO, R. S.; PERES, J. S.; FURTADO, N. C.; TAFT, C. A.; ARANDA, D. A. G. Niobium oxide solid catalyst: esterification of fatty acids and modeling for biodiesel production. *J. Phys. Org. Chem*, v. 24, p. 54-64, 2011.
- LEBARBIER, V.; HOUALLA, M.; ONFROY, T. New insights into the development of Brønsted acidity of niobic acid. *Catalysis Today*, v. 192, p. 123-129, 2012.
- LU, H.; LIU, Y.; ZHOU, HUI.; YANG, Y.; CHEN, M.; LIANG, B. Production of biodiesel from *Jatropha curcas* L. oil. *Computers & Chemical Engineering*, v. 33, p. 1091-1096, 2009.
- MA, F.; HANNA, M. A. Biodiesel production: a review. *Bioresource Technology*, v. 70, p. 1-15, 1999.
- RATTANAPHARA, D.; HARVEY, A.; THANAPIMMETHA, A.; SRINOPHAKUN, P. Simultaneous transesterification and esterification for biodiesel production with and without a sulphated zirconia catalyst. *Fuel*, v. 97, p. 467-475, 2012.
- SILVA, J. B. Síntese, caracterização e avaliação de compostos de nióbio como catalisador ácido em reação modelo. 174p. Tese (Engenharia e Tecnologia Espaciais/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores) – Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais. São José dos Campos – SP, 2010.
- SUN, Y.; MA, S.; DU, Y.; YUAN, L.; WANG, S.; YANG, J.; DENG, F.; XIAO, F. Solvent-Free preparation of nanosized sulfated zirconia with brønsted acidic sites from a simple calcinations. *J. Phys. Chem. B*, v. 109, nº 7, p. 2567-2572, 2005.
- VISENTAINER, J. V. Aspectos analíticos da resposta do detector de ionização em chama para ésteres de ácidos graxos em biodiesel e alimentos. *Química Nova*, v. 35, nº 2, p. 274-279, 2012.
- YADAV, G. D.; NAIR, J. J. Sulfated zirconia and its modified versions as promising catalysts for industrial processes. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 33, p. 1-48, 1999.