

EFEITO DA RAZÃO MOLAR NA REDUÇÃO DOS ÁCIDOS GRAXOS LIVRES UTILIZANDO A CATÁLISE HETEROGÊNEA DO PENTÓXIDO DE NÍOBIO (Nb_2O_5) VISANDO A PRODUÇÃO DE BIODIESEL.

COTA, V. E.P¹; CRISÓSTOMO, C.A. B²; DAMACENO, F. B³; MAGALUTTI, A.R⁴; MOURÃO, H. A. DE J. L⁴; RIBEIRO, R. A⁵.

¹Discente do curso de Engenharia química da UFVJM – campus Diamantina; ²Discente de pós-doutorado na UFVJM – campus Diamantina; ³Discente do curso de mestrado em química de Materiais da UFVJM – campus Diamantina; ⁴Docente da UFVJM – campus Diamantina; ⁵Docente do IFNMG – campus Salinas.

Palavras chaves: Óleo residual, esterificação, óleo residual, transesterificação.

Introdução

A produção do biodiesel pelo processo de transesterificação convencional de óleos vegetais com teor de ácidos graxos livres maior que 1% é um processo inviável. Isso ocorre devido ao consumo excessivo do catalisador e a perda do rendimento no processo (MA *et al*, 2021). Dessa forma, verifica-se a importância de investigar novas rotas para a obtenção do biodiesel, com o uso de matérias-primas com qualquer teor de ácidos graxos livres e catalisadores que apresentem características como alta atividade e facilidade de separação, além de serem reutilizáveis e não corrosivos (ZHAN *et al*, 2014). Uma alternativa consiste em, inicialmente, realizar a esterificação dos ácidos graxos livres utilizando-se fotocatalisadores heterogêneos para esterificação e, em seguida, a transesterificação convencional dos triglicerídeos (CORRO *et al*, 2017). Através deste processo em duas etapas, seria possível utilizar matérias-primas ricas em ácidos graxos livres como óleos residuais (MA *et al*, 2021). No entanto, este assunto ainda é pouco abordado e pouco se sabe sobre o real papel do fotocatalisador no processo de esterificação.

Nesse sentido, o presente trabalho tem como objetivos realizar a síntese do catalisador pentóxido de nióbio (Nb_2O_5) e avaliar sua atividade catalítica como fotocatalisador heterogêneo, na reação de esterificação do óleo de soja residual nas proporções molares óleo:metanol (20:1 e 5:1), para reduzir a acidez desse óleo e ser usado na produção de biodiesel. Os resultados obtidos poderão contribuir para a viabilidade do uso do Nb_2O_5 para produzir biodiesel com pureza em ésteres etílicos.

Metodologia

Síntese do pentóxido de nióbio (Nb_2O_5)

Foi solubilizado 1,0 g do precursor oxalato amoniacal de nióbio – cedido pela Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração (CBMM) – em 80,0 mL de água destilada, formando uma dispersão incolor. Em seguida, ela foi colocada em um reator hidrotérmico fechado para o aquecimento a 150°C por 5h. O precipitado formado foi centrifugado com água destilada várias vezes, álcool isopropílico e seco na chapa aquecedora a 70 °C por 2h. A caracterização foi feita por difração de raios x para determinação da fase cristalina presente, usando radiação $CuK\alpha$ ($\lambda = 0,5418$ Angstrom), 2θ de 5 a 80°.

Reação de esterificação

Foram testadas oito amostras utilizando-se o óleo residual de restaurante, etanol anidro pureza de 99,9% nas proporções molares etanol:óleo 20:1 e 5:1, com 1% m/m do catalisador (Corre *et al*, 2017). As reações foram conduzidas em um foto-reator (Fig.2), equipado com lâmpadas de radiações

ultravioleta C (UVC) e visível, nas condições reacionais: sem ou com o catalisador e sem ou com radiações ultravioleta (UVC) ou visível. A mistura reacional foi mantida sob agitação por 80 minutos e aquecimento de 40 a 45 °C em uma placa aquecedora, sendo feita a reposição do etanol e medida de temperatura a cada 20 minutos. Em seguida, a mistura reacional foi levada à estufa para evaporação da água e o álcool. Posteriormente, foi feita a análise de índice de acidez (IA), utilizando o método descrito pelo Instituto Adolfo Lutz (PREGNOLATTO e PREGNOLATTO, 1985).

Resultados e discussão

A Figura 1 apresenta o difratograma do material obtido na síntese hidrotérmica. Foi observado um pico de intensidade máxima em 2θ igual a 23° , que corresponde ao plano (001) da fase cristalina tetragonal do pentóxido de nióbio. Os outros três picos de baixa intensidade identificados no difratograma também podem ser associados aos planos (100), (002) e (102) da fase cristalina tetragonal do pentóxido de nióbio. A baixa intensidade destes picos indica que foi obtido um material com baixa cristalinidade, porém com indícios de formação da fase cristalina tetragonal do óxido (ZHAN *et al*, 2014).

O óleo residual apresentou um índice de acidez de 7,848 mg KOH/g de óleo. Os valores encontrados na redução da acidez nas reações de esterificação na proporção molar álcool:óleo 20:1, nas condições: sem radiação e sem catalisador, com catalisador e sem radiação, com radiação UVC e com radiação visível, foram respectivamente, 60,16, 83,17, 83,12 e 82,15 (Tabela 1). Já as reações 5:1 (álcool:óleo) nas mesmas condições citadas anteriormente foram respectivamente, 11,41; 62,0; 71,0; 74,0 (Tabela 1). Esses resultados mostram que, na proporção molar 20:1, o álcool em excesso nos reagentes, aumentou a redução da acidez. Ao reduzir a razão molar para 5:1, a atividade é mais baixa no geral, porém, tem atividade catalítica. Nas condições com catalisador e sem radiação, tem uma considerável redução na acidez implicando que o catalisador tem atividade na ausência da radiação, levando a supor que está ocorrendo a catálise heterogênea ácida. Quando utiliza as radiações UVC e visível nas duas razões molares há um aumento significativo no índice de acidez, sendo este, maior na proporção molar 5:1 na radiação visível e 20:1 na radiação UVC em que, pode estar ocorrendo a fotocatalise heterogênea ácida. Na razão molar mais baixa as reduções são maiores, tanto com ou sem radiações em comparação com os resultados de 20:1. Assim, a razão molar mais alta deve reduzir mais a acidez por um efeito de quantidade de álcool. No entanto, a razão molar 5:1 tem um efeito maior na redução da acidez que pode, talvez esta relacionado com a baixa cristalinidade do pentóxido de nióbio, sendo necessário testar com um pentóxido mais cristalino.

Considerações finais

Foi obtido o pentóxido de nióbio de baixa cristalinidade, sintetizado pelo método hidrotérmico. Este material apresentou atividade catalítica heterogênea ácida para a reação de esterificação a partir do óleo residual de fritura na proporção molar etanol: óleo 5:1, com 1% do catalisador. As amostras de óleo residual de fritura esterificadas com radiação visível, sem radiação e com radiação ultravioleta (UVC) na presença do catalisador foram as que apresentaram uma redução mais elevada do índice de acidez.

Agradecimentos

Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico – CNPq pela bolsa de mestrado.

Referências

MA, X; LIU, F; HELIAN, Y; LI, C; WU, Z; LI, H; CHU, H; WANG, Y; WANG, Y; LU, W; GO, M; YU, M; ZHOU, S. Current application of MOFs based heterogeneous catalysts in catalyzing transesterification/esterification for biodiesel production: A review. v.229, p.1137, 2021.

CORRO, G; SÁNCHEZ, N; PAL, U; CEBADA, S; FIERRO, J.L.G. Solar-irradiation driven production using Cr/SiO₂ photocatalyst exploiting cooperative interaction between Cr⁶⁺ and Cr³⁺ moieties. p.43-52, 2017.

PREGNOLATTO, W; PREGNOLATTO, N.P. Analytical Norms of the Adolfo Lutz institute, Chemical and physical methods for food analysis. v.1,3. Ed, São Paulo: IMESP, 1985.

ZHANG, Z; ZHANG, G; HE, L; SUN, L; JIANG, X; YUN, Z. Synthesis of niobium oxide nanowires by polyethylenimine as template at varying pH values. v. 17, p. 3441- 3634, 2014.

ANEXO I

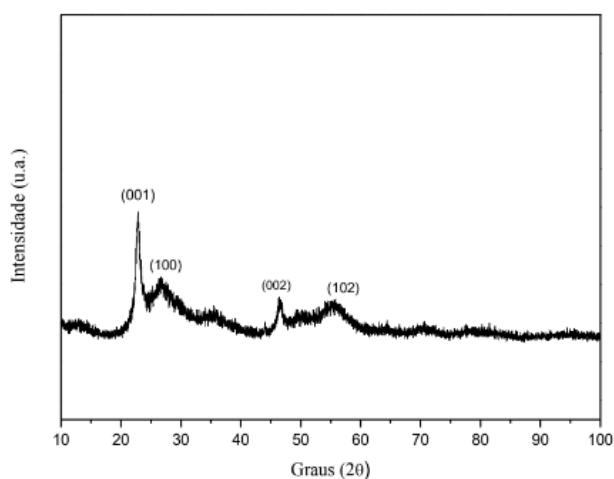


Figura 1 - Difratoograma de raios x do pentóxido de nióbio obtido a partir da síntese hidrotérmica a 150°C (JCPDS no 18-0911).

Fonte: Arquivo Pessoal (2022).



Figura 2 – Fotorreator usado na reação de esterificação. (A) reator, (B) reator aberto mostrando o local da posição das lâmpadas.

Fonte: Arquivo Pessoal (2022).

Tabela 1. Valores da redução de acidez no óleo residual em diferentes condições da reação de esterificação.

Catalisador	Radiação	Razão molar Álcool:óleo	Redução IA ** (%)
-	-	20:1	60,16
Nb ₂ O ₅	-	20:1	83,17
Nb ₂ O ₅	UVC*	20:1	83,12
Nb ₂ O ₅	Visível	20:1	82,15
-	-	5:1	11,41
Nb ₂ O ₅	-	5:1	62,0
Nb ₂ O ₅	UVC*	5:1	71,0
Nb ₂ O ₅	Visível	5:1	74,0

UVC * - ultravioleta C; *IA – índice de acidez.

Fonte: Arquivo Pessoal (2022).