

OBTENÇÃO DE CATALISADORES HETEROGÊNEOS DE NIÓBIO MODIFICADO PARA CONVERSÃO DE SEBO BOVINO EM BIODIESEL*

ACQUISITION OF HETEROGENEOUS CATALYTIC NIOBIUM MODIFIED FOR CONVERSION OF BIODIESEL IN BEEF TALLOW

OBTENCIÓN DE CATALIZADORES HETEROGENEOS DE NIÓBIO MODIFICADO PARA LA CONVERSIÓN DE SEBO DE VACUNO EN BIODIESEL

*Rosane Saraiva Melo
Inocêncio Sanches dos Santos Neto
Renilma de Sousa Pinheiro
Kátia Regina Marques Moura
Fernando Carvalho Silva
Adeilton Pereira Maciel*

Resumo: Catalisadores sólidos foram preparados a partir de soluções supersaturadas, obtidas pelo método dos precursores poliméricos de óxidos de metais alcalinos terrosos, nióbio e níquel. Os materiais foram caracterizados por espectroscopia na região do infravermelho e difração de raios X. Os catalisadores foram testados na reação de transesterificação metílica do sebo bovino a 250°C, com 10% m/m de catalisador, em tempos de reação de 4, 8 e 16 horas. Nessas condições os catalisadores foram eficientes para conversão de sebo bovino em biodiesel, com teores de ésteres entre 70 a 80% e viscosidades entre 5,4 a 5,9 mm²/s.
Palavras-chave: Biodiesel. Sebo bovino. Catálise heterogênea.

Abstract: Solid catalysts were prepared from supersaturated solutions, obtained by the oxides of alkaline earth metals polymeric precursors, nickel and niobium. The materials were characterized by infrared spectroscopy and X-ray diffraction. The catalysts were tested in the methyl transesterification reaction of the tallow at 250 °C with 10% w/w of catalyst, with reaction times of 4, 8 and 16 hours. In those conditions, the catalysts were efficient for conversion of beef tallow into biodiesel, with esters content from 70 to 80% and viscosities from 5.4 to 5.9 mm²/s.

Keywords: Biodiesel. Beef tallow. Heterogeneous catalysis.

Resumen: Catalizadores sólidos se prepararon a partir de soluciones sobresaturadas, obtenidos através del método de los precursores poliméricos de óxidos de metales de tierras alcalinas, níquel y niobio. Los materiales se caracterizaron por espectroscopía infrarroja y difracción de rayos X. Los catalizadores se ensayaron en la reacción de transesterificación metílica del sebo de vacuno a 250 C con 10% m/m de catalizador, los en tiempos de reacción de 4, 8 y 16 horas. En estas circunstancias los catalizadores fueron eficientes para la conversión de sebo de vacuno en biodiesel, con un contenido de éster entre el 70-80% y la viscosidad de 5,4 a 5,9 mm²/s.

Palabras clave: Biodiesel. Sebo de vacuno. Catálisis heterogênea.

1 INTRODUÇÃO

Na produção de biodiesel, o óleo de soja é a matéria-prima mais utilizada, porém o sebo vem se destacando devido à grande demanda de gordura animal no mercado nacional. Atualmente, por volta de 15% do biodiesel produzido no Brasil é obtido a partir da transesterificação de sebo bovino.

O sebo ou gordura animal é um produto de origem animal que em condições ambientes se apresenta como um sólido pastoso. A sua composição química é essencialmente tri-

cilgliceróis. As quantidades relativas de cada triacilglicerol dependem da origem do sebo e muitas vezes até da parte do animal cujo sebo foi retirado. No caso do sebo bovino, os principais constituintes são os ácidos graxos oléico, esteárico e palmítico e, em menor proporção, palmitoléico e mirístico (ZHENG; HANNA, 2002).

Segundo o IBGE, o Brasil possui um dos maiores rebanhos bovinos, seguido da Índia e China, se destacando também na produção

* Trabalho premiado durante o XXIII Encontro do SEMIC realizado na UFMA entre os dias 08 a 11 de novembro de 2011.
Artigo recebido em fevereiro 2012
Aprovado em abril 2012

avícola e caprina. Em 2010, possuía cerca de 209 milhões de cabeças de gado ficando em 1º lugar na produção de carne bovina, apresentando-se como principal exportador mundial (INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA, 2012).

O biodiesel é composto de uma mistura de ésteres de ácidos graxos, obtido a partir da transesterificação de óleos vegetais ou gorduras animais com um álcool, geralmente de cadeia curta (metanol e etanol) na presença de um catalisador básico, ácido ou enzimático (ATADASHI; AROUA; AZIZ, 2010), que seguem um processo catalítico homogêneo ou heterogêneo.

Atualmente os catalisadores mais utilizados na produção de biodiesel são homogêneos alcalinos, como hidróxido de sódio e hidróxido de potássio, oferecendo uma reação rápida e com alta conversão (CORDEIRO et al., 2011). Porém, o uso desses catalisadores possui algumas desvantagens como a formação de sabão na etapa de lavagem do biodiesel (gerando grande quantidade de efluentes e uma diminuição do rendimento) e a não recuperação do catalisador (GERPEN, 2005; NAKAGAKI et al., 2008).

Em decorrência das desvantagens do processo catalítico homogêneo tem se intensificado o desenvolvimento de pesquisas com catalisadores heterogêneos, pois os mesmos proporcionam vantagens como a recuperação e reutilização dos catalisadores além de maior facilidade na separação dos produtos no final da reação (DI SERIO et al., 2008). Entre os catalisadores mais utilizados estão as zeólitas (CARRERO et al., 2011), alumina dopada com metais alcalinos (UMDU; TUNCER; SEKER., 2009), óxidos metálicos, como óxido de zircônio (JITPUTTI et al., 2006), óxido de cálcio (BOEY; MANIAMA; HAMID, 2011), óxido de nióbio sulfonado (BRANDÃO et al., 2009) entre outros.

No presente estudo, foram sintetizados catalisadores de nióbio modificados com óxidos de metais alcalinos terrosos tendo como agente dopante o níquel e aplicados em reações de transesterificação metálica do sebo bovino para obtenção de biodiesel.

2 METODOLOGIA

Os catalisadores foram sintetizados pelo método dos precursores poliméricos (GOUVÊA; SAVAGLIA NETO; CAPOCCHI, 1999). Realizou-se uma pirólise a 400°C e em seguida fez-se o

tratamento térmico nas temperaturas de 700 e 900°C para obtenção dos catalisadores.

A caracterização das amostras foi realizada por espectroscopia na região do Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), utilizando pastilha de Brometo de Potássio. A análise se concentrou na região de 2000 a 400 cm^{-1} . Também foram caracterizadas por difração de raios X, no Laboratório de Físico-Química da UFMA – Campus Imperatriz. Foi utilizado um difratômetro para amostras policristalinas modelo DMAXB fabricado pela Rigaku (Japão) constituído de um gerador de raios-X com potência máxima de 2kW.

Os ensaios catalíticos foram realizados utilizando os catalisadores de nióbio modificados com bário e cálcio tratados a 700°C, utilizando 30g de sebo bovino, 10% de catalisador, razão sebo e álcool metílico de 1:50, nos tempos de 4, 8 e 16 horas de reação e temperatura reacional de 250°C, com uma agitação de 600rpm. Todas as reações foram feitas em um reator PARR 4843 com controle de agitação e temperatura.

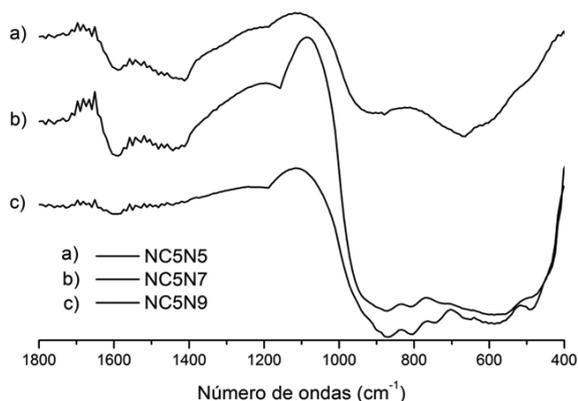
As viscosidades foram medidas em um tubo capilar Cannon-Fenske nº 150, com incerteza de 0,16% a 95% de confiança (para valores de viscosidades abaixo de 10 mm^2/s) em um banho termostático JULABO a 40°C. Depois de marcado o tempo, multiplicou-se o mesmo pela constante do capilar e obteve-se a viscosidade. As medidas foram feitas em triplicata.

Utilizou-se um Cromatógrafo a Gás com Detector de Ionização em chama Shimadzu, modelo GC-2010AF para a quantificação do teor de ésteres de acordo com a norma EN 14103.

3 RESULTADOS

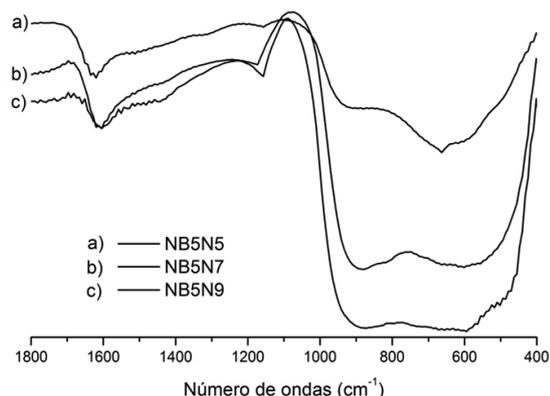
De acordo com as análises na região do infravermelho foram observadas vibrações que são relacionadas ao estiramento da ligação Nb-O entre 480 e 876 cm^{-1} (BELGHITI et al., 2002). Para todos os espectros, foram observadas absorções características de carbonatos por volta de 1590 cm^{-1} . Os espectros de infravermelho para o nióbio modificado com cálcio dopado com níquel (NC5N), gráfico 1, e modificado com bário dopado com níquel (NB5N), gráfico 2, mostram que à medida que a temperatura de tratamento térmico aumenta, o sólido organiza-se aumentando a quantidade de ligações entre os cátions metálicos e o oxigênio, uma vez que se observa o aumento das absorções na região entre 450 e 100 cm^{-1} .

Gráfico 1 - Espectros de FTIR para o nióbio modificado com cálcio dopado com níquel.



Fonte: Elaborada pelos autores

Gráfico 2 - Espectros de FTIR para o nióbio modificado com bário dopado com níquel.

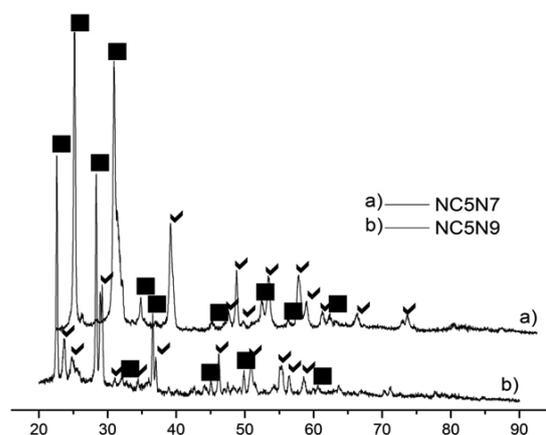


Fonte: Elaborada pelos autores

As análises dos difratogramas de raios X mostraram que os catalisadores tratados a temperaturas de 400°C e 500°C se comportam de forma amorfa. Apontando o início da formação de fases cristalinas para os compostos tratados a partir de 700°C por duas horas.

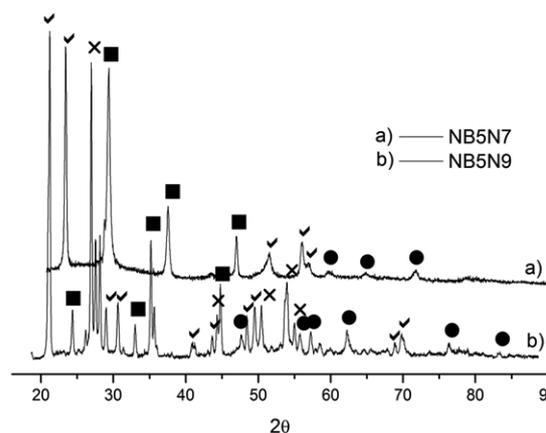
De acordo com as análises de DRX, foram identificadas as seguintes fases cristalinas para o catalisador de nióbio modificado com bário dopado com níquel: $NiNb_6O$, Nb_2O_5 e $Ba_3Nb_8O_{21}$ (Gráfico 3) e no catalisador de nióbio modificado com cálcio dopado com níquel: $CaNb_2O_6$, Nb_2O_5 , $NiNb_6O$ (Gráfico 4), nas amostras tratadas a 700 e 900°C por duas horas.

Gráfico 3 - Difratograma do catalisador de nióbio modificado com bário impregnado com níquel $Ba_3Nb_8O_{21}$ (∇), Ni_6Nb_6O (●), $Ba_3Ni_{0,33}Nb_{4,67}O_{15}$ (x), Nb_2O_5 (■).



Fonte: Elaborada pelos autores

Gráfico 4 - Difratograma do catalisador de nióbio modificado com cálcio impregnado com níquel $CaNb_2O_6$ (■), Nb_2O_5 (∇).



Fonte: Elaborada pelos autores

Percebe-se que com o aumento da temperatura de 700 para 900°C ocorre uma diminuição nas larguras dos picos das fases, gerando uma melhor resolução dos picos e uma organização da rede cristalina, devido ao tratamento térmico. Tais suposições são confirmadas pelo aparecimento de modos vibracionais na região do infravermelho referentes aos estiramentos das ligações Nb-O-Nb, $Nb-O_6$ (Octaedros NbO_6 distorcidos, ligação Nb com o oxigênio) e Nb-O (Octaedros NbO_6) presentes na superfície do catalisador localizados nas regiões 712-667 cm^{-1} , 850-838 cm^{-1} e 445-419 cm^{-1} respectivamente (LANFREDI; NOBRE; LIMA, 2010; BELGHITI et al., 2002). Também são identificados modos vibracionais referentes à ligação M - O onde (M = Ba, Ca e Ni).

As características físico-químicas determinadas experimentalmente de acordo com a literatura científica (MOURA, 2008) para o sebo bovino utilizado nas reações estão relacionadas na Tabela 1.

Tabela 1 - Análise físico-química do sebo bovino

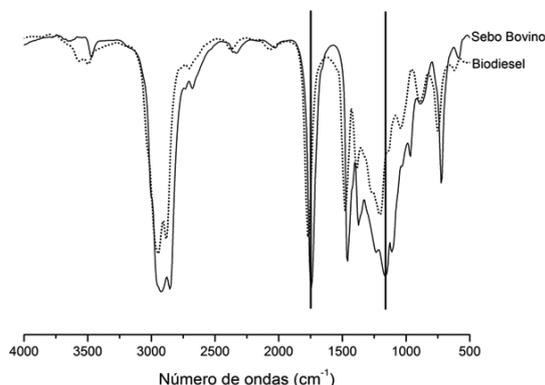
PARÂMETROS	VALORES
Índice de Acidez	2,1%
Índice de Iodo	44,4
Impureza/Umidade	<0,1%
Índice de Saponificação	193
Viscosidade Cinemática a 70° C (mm ² /s)	19,19 mm ² /s

Fonte: Elaborada pelos autores

De acordo com os resultados das análises físico-químicas, podemos afirmar que o sebo bovino encontrava-se em condições satisfatórias para o uso nas reações de obtenção de biodiesel.

Observando-se os espectros do infravermelho do biodiesel metílico de sebo bovino notaram-se deslocamentos das bandas de absorção em relação ao do sebo bovino. O espectro do biodiesel metílico de sebo bovino (BMSB) (Gráfico 5) apresenta uma banda com intensidade forte em torno de 1734cm⁻¹, atribuída à deformação axial C=O do éster, e também em 1166cm⁻¹ uma banda média relacionada à deformação axial C-O. Em 1450cm⁻¹ apresenta uma banda referente à deformação angular simétrica do grupo metileno e em 1362cm⁻¹ referente à deformação angular simétrica do grupo metila (MOURA, 2008).

Gráfico 5 - Espectro de FTIR para o Sebo Bovino e o Biodiesel Metílico de Sebo Bovino

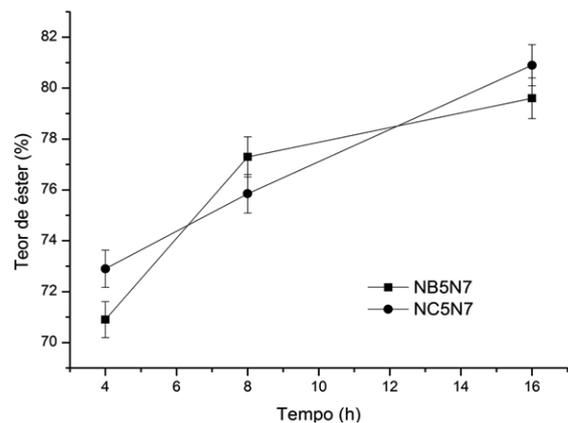


Fonte: Elaborada pelos autores

Observa-se no gráfico 6 o valor do teor de éster do Biodiesel Metílico de Sebo Bovino (BMBS) em função do tempo. Com o aumento

do tempo de reação, verificou-se que o teor de éster apresentou valores de 70,8% (4h) alcançando a conversão em ésteres metílicos de 81% (16h). Portanto obteve-se eficiência na catálise, pois como mostra a literatura quanto à transesterificação de sebo bovino com catalisadores heterogêneos, a conversão fica em torno de 70% (SOLDI et al., 2009).

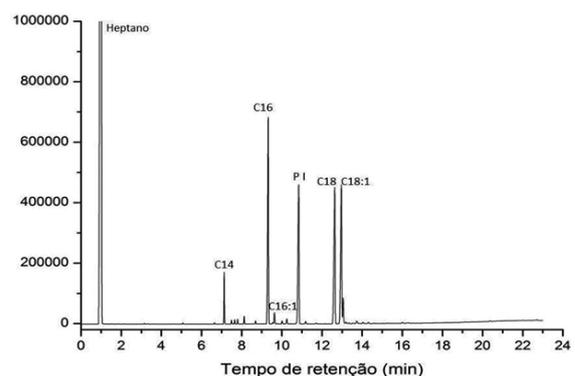
Gráfico 6 - Teor de éster das amostras em função do tempo



Fonte: Elaborada pelos autores

O gráfico 7 representa o cromatograma do biodiesel metílico de sebo utilizando como catalisador NC5N7 com 16 horas de reação e os ésteres de ácidos graxos presentes no biodiesel.

Gráfico 7 - Cromatograma do biodiesel metílico de sebo utilizando como catalisador NC5N7 com 16 horas de reação



Fonte: Elaborada pelos autores

Os valores das viscosidades dos Biodieis Metílicos de Sebo Bovino (BMBS) ficaram em torno de 5,4 – 5,9mm²/s. Observou-se, portanto, a diminuição da viscosidade com o aumento do tempo de reação, evidenciando que as amostras estão dentro da especificação da ANP de comercialização do biocombustível.

4 CONSIDERAÇÕES FINAIS

A metodologia aplicada para a síntese dos catalisadores, onde se utilizou o método dos precursores poliméricos, mostrou-se eficiente uma vez que foram obtidos materiais com fases distintas, como verificados nos difratogramas de raio x.

De acordo com os resultados da viscosidade o produto obtido da transesterificação do sebo bovino apresentou características que se encaixam dentro das normas da ANP para os biocombustíveis.

A cromatografia a gás nos proporcionou o teor de éster significativo, apresentando conversão acima de 70%, sendo este um resultado satisfatório em se tratando de catálise heterogênea.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a CBMM (Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração) pela doação do Oxalato amoniacal, a FAPEMA (Fundação de Amparo a Pesquisa e ao Desenvolvimento Científico e Tecnológico do Maranhão) pelo financiamento do projeto, a UFMA (Universidade Federal do Maranhão) pelas bolsas concedidas, ao Laboratório NCCA (Núcleo de Combustível Catalise e Ambiental) e ao Laboratório de Físico-Química da UFMA (Campus Imperatriz) pelas análises de XRD.

REFERÊNCIAS

ATADASHI, I. M.; AROUA, A.; AZIZ, A. A. High quality biodiesel and its diesel engine application: a review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 14. p. 1999 - 2008, 2010.

BELGHITI, H. El. A. et al. Ferroelectric and crystallographic properties of the Sr_{1-x}K_{1+x}Nb₅O_{15-x}F_x solid solution. *Solid. State Sciences*, v. 4, p. 933-940, 2002.

BOEY, P. L.; MANIAMA, G. P.; HAMID, S. A. Performance of calcium oxide as a heterogeneous catalyst in biodiesel production: a review. *Chemical Engineering Journal*, v. 168, p. 15 - 22, 2011.

BRANDÃO, R. F. et al. Synthesis, Characterization and use of Nb₂O₅ based catalysts in producing biofuels by transesterification, esterification and pyrolysis. *Journal Brazil. Chemistry Society*, v. 20, p. 954 - 966, 2009.

CARRERO, A. et al. Hierarchical zeolites as catalysts for biodiesel production from nannochloropsis microalga oil. *Catalysis Today*, v. 167, p. 148 - 153, 2011.

CORDEIRO, C. S. et al. Catalisadores heterogêneos para a produção monoésteres graxos (biodiesel). *Química Nova*, v. 34, n. 3, p. 477 - 486, 2011.

DI SERIO, M. et al. Heterogeneous catalysts for biodiesel production. *Energy and Fuels*, v. 22, p. 207-217, 2008.

GERPEN, J. V. Biodiesel processing and production. *Fuel Process Technology*, v. 86, p. 1097-1107, 2005.

GRAVINA, A. E. G. *Caracterização cristaloquímica de minerais ricos em titânio: perovskita e ti-granada da região de Tapira-MG*. 2009. 171f. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2009.

GOUVÊA, D.; SAVAGLIA NETO, W. A.; CAPOCCHI, J. D. T. Utilização de uma resina preparada pelo método da solução líquida de citratos como ligante durante a preparação de filtros cerâmicos à base de alumina. *Cerâmica*, v.45, n. 295, p.150-154, 1999.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. *Abate de bovinos no Brasil*. Brasília, DF: IBGE, 2010. Disponível em: <www.ibge.gov.br>. Acesso em: 18 jan. 2012.

JITPUTTI, J. et al. Transesterification of crude palm kernel oil and crude coconut oil by different solid catalysts. *Chemical Engineering Journal*, v. 116, p. 61-66, 2006.

LANFREDI, S.; NOBRE, M. A. L.; LIMA, A. R. F.. Análise cristalográfica da solução sólida com estrutura tipo tungstênio bronze de niobato de potássio e estrôncio dopado com ferro. *Química Nova*, v. 33, n. 5, p. 1071-1076, 2010.

MOURA, K. R. M. *Otimização do processo de produção de biodiesel metílico do sebo bovino aplicando um delineamento composto central rotacional (DCCR) e a avaliação da estabilidade térmica*. 2008. Tese (Doutorado em Química) - Programa de Pós-Graduação em Química, João Pessoa-PB, 2008.

NAKAGAKI, S. et al. Use of anhydrous sodium molybdate as an efficient heterogeneous catalyst for soybean oil methanolysis. *Applied Catalysis A: General*, v. 351, p. 267-274, 2008.

SCHUCHARDT, U. et al. Matérias-primas alternativas para produção de biodiesel por

catálise ácida. In: CONGRESSO DA REDE BRASILEIRA DE TECNOLOGIA DO BIODIESEL, 1. *Anais...* Brasília, DF, 2006.

SOLDI, R. A. et al. Soybean oil and beef tallow alcoholysis by acid heterogeneous catalysis. *Applied Catalysis A: General*, v. 361, p. 42–48, 2009.

UMDU, E. S.; TUNCER, M.; SEKER, E. Transesterification of *nannochloropsis* microalga's lipid to biodiesel on Al₂O₃ supported CaO and MgO catalysts. *Bioresource Technology*, v. 100, p. 2828–2831, 2009.

ZHENG, D.; HANNA, M. A. Preparation and properties of methyl esters of beef tallow. Nebraska: University of Nebraska Agricultural Research Division, 2002. (Journal Series Number 11010)