

Desempenho catalítico de niobiosilicatos na reação de esterificação de glicerol

Raissa dos N. Silva^{1*}; Ana C.B. Queiróz²; Vinícius P.S. Caldeira¹; Geraldo E. Luz Jr³; Anne G. D. Santos¹

¹Laboratório de Catálise, Meio Ambiente e Materiais, Universidade Estadual do Rio Grande do Norte, Departamento de Química, 59610-210, Mossoró, RN, Brasil.

*raissasilvanav@gmail.com

Resumo/Abstract

RESUMO - Este estudo relata a síntese de catalisadores niobiosilicatos do tipo SBA-15 (Nb_xS) para a conversão de glicerol via reação de esterificação. Os Nb_xS foram obtidos por síntese direta com controle de pH em diferentes razões Si/Nb (x = 50, 25 e 5). Os resultados indicaram a incorporação do Nb na estrutura do SBA-15, resultando em aumento das propriedades estruturais, texturais e ácidas em comparação ao SBA-15. A atividade catalítica foi avaliada na reação de esterificação do glicerol com ácido acético e anidrido acético, conduzida em duas etapas com reuso do catalisador. Os Nb_xS apresentaram rendimentos gravimétricos entre 60 e 70% após a primeira reação, com aumentos entre 13% e 20% na segunda etapa. A seletividade para triacetina foi de 76, 96 e 82% para Nb50S, Nb25S e Nb5S, respectivamente. O Nb25S destacou-se com a maior seletividade, comparável à do catalisador convencional H₂SO₄, sugerindo uma combinação eficiente entre acidez e acessibilidade aos sítios ativos. Dessa forma, os Nb_xS demonstram potencial como catalisadores para a valorização do glicerol via reação de esterificação.

Palavras-chave: síntese direta, valorização do glicerol, triacetina.

ABSTRACT – This study reports the synthesis of niobium-silicate catalysts of the SBA-15 type (Nb_xS) for glycerol conversion via esterification reaction. The Nb_xS catalysts were obtained by direct synthesis with different Si/Nb ratios (x = 50, 25, and 5). The results indicated successful incorporation of Nb into the SBA-15 structure, leading to enhanced structural, textural, and acidic properties compared to pure SBA-15. Catalytic activity was evaluated in the esterification of glycerol with acetic acid and acetic anhydride, carried out in two stages with catalyst reuse. The Nb_xS catalysts showed gravimetric yields between 60% and 70% after the first reaction, with increases of 13% to 20% in the second stage. Selectivity toward triacetin was 76%, 96%, and 82% for Nb50S, Nb25S, and Nb5S, respectively. Nb25S stood out with the highest selectivity, comparable to that of the conventional H₂SO₄ catalyst, suggesting an efficient combination of acidity and accessibility to active sites. Thus, Nb_xS catalysts demonstrate potential for glycerol valorization via esterification.

Keywords: direct synthesis, glycerol valorization, triacetin.

Introdução

Os crescentes danos ambientais provocados pelo uso de combustíveis fósseis intensificam a busca por fontes de energia mais limpas, como os biocombustíveis (1-2). O biodiesel se destaca por ser o biocombustível mais utilizado, entretanto a sua alta produção pela reação de transesterificação tem como desvantagem a geração do subproduto glicerol, que muitas vezes não é aproveitado por conter impurezas e baixa qualidade (3).

Diante da subutilização do glicerol, aumentam as pesquisas voltadas à produção de catalisadores para sua conversão em compostos de maior valor (3). A rota de esterificação tem se destacado por gerar ésteres comerciais como monoacetina, diacetina e triacetina. A triacetina se destaca pelo seu alto valor agregado e sua aplicação como aditivo em biocombustíveis.

Catalisadores heterogêneos como os materiais mesoporosos são estudados por terem grande área superficial e poros pequenos (4). O SBA-15 é um catalisador mesoporoso que possui estrutura hexagonal com poros ordenados que variam de 2 a 30 nm. Esses poros se conectam a mesoporos conhecidos como poros intraparedes, o que garante uma estrutura com alta acessibilidade (5-6). O SBA-15 não possui sítios ativos para esse tipo de reação, sendo necessárias modificações para torná-lo cataliticamente eficaz.

Compostos à base de nióbio se mostram promissores nesse tipo de reação, pois sua elevada acidez e forte interação metal-suporte aumentam tanto a atividade quanto a seletividade de diversos catalisadores. Além disso, são materiais de baixo custo e abundantes no Brasil, que é o maior produtor mundial desse metal, o que tem incentivado pesquisas voltadas para novas aplicações deste recurso.

² Programa de Pós-graduação em Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, RN, 59078-970, Brasil.

³ Universidade Estadual do Piauí, PPGQ, GrEEnTeC, Teresina, PI 64002-150, Brasil.

A combinação entre SBA-15 e óxido de nióbio pode resultar em catalisadores com sítios ativos e alta área superficial (7). A incorporação do óxido de nióbio durante a síntese do SBA-15 é uma alternativa promissora, pois evita problemas comuns na impregnação pós-síntese, como a lixiviação e a deposição do nióbio apenas na superfície e não no interior dos poros. Entretanto, a incorporação por síntese direta apresenta desafios como a necessidade de pH muito baixo que favorece a formação catiônica e suprime as interações Si-OH e Nb-OH.

Assim, diante do aumento da produção de biodiesel, a geração de glicerol como subproduto tem se intensificado e novas formas de sua valorização tornam-se urgentes. Neste contexto, o presente estudo investiga a utilização de catalisadores à base de nióbio suportados em SBA-15 (NbSBA-15) para converter o glicerol em triacetina. Além disso, foi estudado um novo método para inserção de nióbio por síntese direta na peneira molecular SBA-15.

Experimental

Síntese dos catalisadores

O SBA-15 foi sintetizado pelo método hidrotérmico descrito por Zhao et al. (1998), utilizando uma mistura de TEOS, Pluronic P123, HCl e água destilada na razão molar de 1,000 : 0,015 : 2,750 : 166,0, respectivamente (9). O copolímero tribloco Pluronic P123 foi dissolvido em solução aquosa de HCl (pH 0,5), sob agitação a 40 °C por 2 h. Após a adição do TEOS, a mistura foi agitada por 24 h, transferida para autoclave e aquecida a 100 °C por 48 h. Em seguida, realizou-se lavagem com solução de HCl 25% em etanol e secagem à temperatura ambiente por 48 h (10).

Os niobiosilicatos foram sintetizados por inserção direta de nióbio no SBA-15, com controle de pH e proporção molar de 1,000 TEOS: 0,016 P123: 0,46 HCl: 125,0 H₂O: x de Nb₂O₅, onde x foi 0,1 para Nb₅SBA-15 (Si/Nb = 5), 0,02 para Nb₂₅SBA-15 (Si/Nb = 25), e 0,01 para Nb₅₀SBA-15 (Si/Nb = 50). A solução de HCl e KCl, ajustada para pH 2,2, substituiu a água e o ácido clorídrico no gel de síntese. O Pluronic P123 foi dissolvido nessa solução sob agitação a 40 °C por 2 h, seguido da adição do TEOS e da fonte de nióbio. Os catalisadores foram calcinados em forno Mufla a 550 °C (11).

Caracterização dos catalisadores

Todos os catalisadores foram caracterizados pelas técnicas de difração de raios X (DRX), adsorção e dessorção de N₂ a 77 K, microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microscopia eletrônica de transmissão (MET).

A técnica de DRX foi realizada no equipamento Mini Flex II (Rigaku), utilizando radiação CuK α a uma tensão de 30 kV e uma corrente de tubo de 15 mA. Dados de baixo ângulo foram coletados em uma faixa de 2 θ de 0,5 a 5°, enquanto dados de alto ângulo foram coletados em uma faixa de 2 θ de 10 a 80°.

A adsorção e dessorção de nitrogênio (N₂) foram realizadas na Universidade Rei Ruan Carlos/Espanha em equipamento micromeritics TRISTAR 2050, em que as amostras foram previamente degaseificadas a 90 °C sob vácuo por 30 min e, em seguida, a 200 °C por 8 h. O cálculo da área específica de todas as amostras foi realizado pelo método de Brunauer-Emmett-Teller (BET). Para estimar o diâmetro médio e a distribuição dos poros, utilizou-se o modelo matemático de Barrett-Joyner-Halenda (BJH) para a isoterma de adsorção. O método *t*-plot com ajuste da equação de Harkins-Jura foi aplicado para calcular a área e o volume dos microporos.

As imagens de MEV foram realizadas na Universidade de Málaga/Espanha e na Universidade do Estado do Rio Grande do Norte/UERN/Brasil, obtidas em equipamentos Joel modelo JSM-5610 LV e JOEL JSM 840. As amostras foram aderidas a uma fita de carbono e revestidas com uma fina camada de ouro. As análises foram realizadas com aumento na faixa de 1.000-25.000x. As imagens TEM foram realizadas na Universidade de Málaga/Espanha em um equipamento modelo CM-200 Philips (200KV). As amostras foram descobertas com carbono amorfo através do sistema de pulverização catódica.

A acidez foi determinada usando o método de adsorção de base (*n*-butilamina) seguido por dessorção com temperatura programada (12). O catalisador foi pré-aquecido a 400 °C por 2 h sob um fluxo de 100 mL.min⁻¹ de N₂. Posteriormente, a temperatura foi reduzida para 95 °C. Uma corrente de nitrogênio saturada com *n*-butilamina fluiu através do reator contendo o catalisador por 40 min. Em seguida, a amostra saturada foi purgada com N₂ por 1 h. A dessorção com temperatura programada foi realizada usando uma termobalança TA, modelo SDT Q600 V20. O catalisador saturado com *n*-butilamina foi aquecido a 900 °C a uma taxa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹ sob uma atmosfera dinâmica de hélio com uma vazão de 25 mL.min⁻¹. A densidade total foi obtida pelo somatório dos sítios ácidos quimissorvidos pela *n*-butilamina em mmol.g⁻¹. Já a força dos sítios ácidos adsorvidos foi determinada com base nas faixas de temperatura de dessorção térmica.

Reação de esterificação do glicerol

A metodologia, adaptada de (13) utilizou razão molar de 1:6 (glicerol/ácido acético) e 5% de catalisador em relação à massa de glicerol. A reação foi realizada em duas etapas sob refluxo. Na Etapa I, a 125 °C por 4 h, o catalisador foi filtrado, lavado com metanol e seco a 100 °C. Na Etapa II, os produtos reagiram com anidrido acético (1:3) e o catalisador recuperado, a 105 °C por 3 h. A análise final foi feita por GC-FID em cromatógrafo Shimadzu GC-MS-QP2010SE com coluna SMS RTX (100% dimetilpolisiloxano, 30 m × 0,32 mm × 3 μ m).

Resultados e Discussão

A Figura 1 exibe o DRX para todas as amostras a baixo ângulo (Figura 1a) e alto ângulo (Figura 1b). Já a Tabela 1 expõe as propriedades estruturais calculadas a partir dos dados de DRX. Todos os catalisadores apresentam as três reflexões, cujos índices de Miller são 100, 110 e 200, característicos da estrutura mesoporosa bidimensional com grupo espacial $P6mm$, típico da formação bem ordenada, e com sistemas de poros hexagonais do SBA-15 (8).

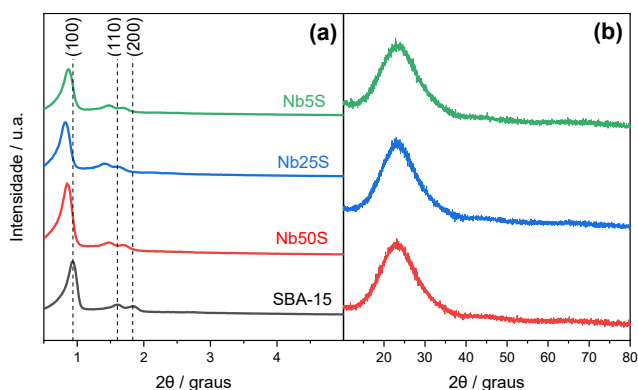


Figura 1. Difração de raios X (a) a baixo ângulo dos SBA-15 e niobiossilicatos e (b) a alto ângulo dos niobiossilicatos.

Tabela 1. Propriedades estruturais e texturais dos catalisadores.

	S_{BET} (m^2/g)	S_{micr} (m^2/g)	V_p (cm^3/g)	V_{micro} (cm^3/g)	D_p (nm)	a_0 (nm)	w (nm)
SBA-15	698	195	0,860	0,127	5,7	12,1	6,4
Nb50S	768	222	0,894	0,143	5,5	13,1	7,6
Nb25S	820	234	1,047	0,151	6,1	13,3	7,3
Nb5S	852	260	1,016	0,164	5,7	12,7	7,1

$w = a_0 - D_p$

Os niobiosilicatos apresentaram deslocamento das reflexões para menores valores de ângulo 2θ em relação ao SBA-15 e exibiram aumento nos parâmetros de rede (Tabela 1) parâmetro mesoporoso (a_0) e na espessura de parede (w). Entre essas propriedades, observa-se aumento com a inserção do Nb ao SBA-15 e posterior redução frente à redução da razão Si/Nb, de forma mais significativa verificada para o Nb5S. Esses resultados indicam que ocorre a inserção do Nb e alterações estruturais devido ao maior raio iônico do Nb^{5+} (0,64 Å) e maior comprimento de ligação Nb-O (1,69 Å) (14). A menor razão de Si/Nb, sugere que especialmente em grandes quantidades o Nb pode ter sido inserido de outras formas na estrutura.

A Figura 1b exibe o DRX de alto ângulo. A ampla banda de difração refere-se à fase amorfa da sílica (15). Além disso, os picos de difração relacionados às espécies de nióbio não foram observados, corroborando com a indicação de inserção do Nb na rede.

A Figura 2 exibe as isotermas de adsorção-dessorção de N_2 para todos os catalisadores. O perfil de todas as isotermas é classificado como isotermas do Tipo IV(a), característico de materiais mesoporosos com condensação capilar entre 0,6 e 0,8 P/P_0 com um platô final. O SBA-15 exibe loop de histerese do tipo H1, indicando a presença de um sistema de poros organizado na faixa dos mesoporos, com uma distribuição estreita de mesoporos cilíndricos característicos do SBA-15 (16-17). Já os niobiosilicatos exibem suave mudança do tipo H1 para H5 em função da redução da razão Si/Nb caracterizado pelo loop de histerese mais prolongado, o que indica o bloqueio parcial de poros e uma faixa de distribuição de diâmetro de poro mais ampla (18).

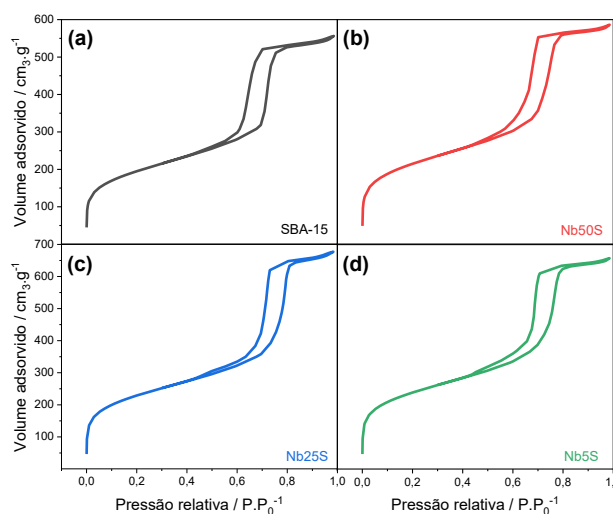


Figura 2. Isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio a 77 K dos catalisadores (a) SBA-15 (b) Nb50S (c) Nb25S e (d) Nb5S.

As propriedades texturais e o diâmetro de poro (D_p) dos catalisadores, apresentados na Tabela 1, caracterizam poros na faixa dos mesoporos, com distribuição uniforme e D_p centrados entre 5,7 e 6,1 nm. Os niobiosilicatos apresentaram valores de D_p semelhantes ou ligeiramente superiores aos do SBA-15. Observou-se aumento nos valores de área específica (S_{BET}), área microporosa (S_{micro}), volume de poros (V_p) e volume de microporos (V_{micro}), atribuídos à expansão estrutural decorrente da inserção do Nb. Entre os niobiosilicatos, a redução nos valores de D_p e V_p no catalisador com maiores proporções de Nb (Nb5S) sugere a formação de outras espécies de Nb. No entanto, para todos os catalisadores, não foram observadas reduções significativas nas propriedades texturais, preservando a acessibilidade aos poros.

Imagens obtidas usando microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microscopia eletrônica de transmissão (MET) são exibidas na Figura 3. A partir das imagens de MEV, observa-se morfologia fibrilar, com fibras de sílica com dimensões micrométricas não uniformes formadas a partir da adesão linear de nódulos de partículas submicrométricas, uma morfologia típica de SBA-15, para

todos os catalisadores (19). Já nas imagens de TEM, verifica-se a presença de estruturas hexagonais bidimensionais empilhadas, formando arranjos hexagonais mesoporosos ordenados, demonstrando que a inserção do Nb não modificou a organização e ordenamento destes catalisadores. Além disso, os niobossilicatos exibiram poros abertos com ausência de espécies de nióbio disperso na superfície.

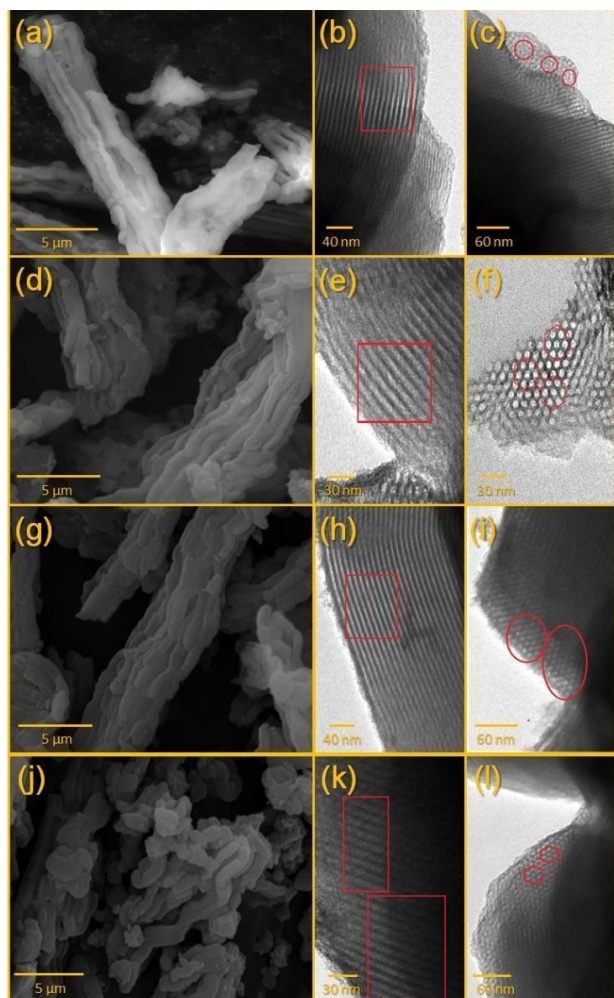


Figura 3. Imagens de MEV (a, d, g e j) e MET vistas ao longo das direções [010] (b,e, h e k) e [001] (c, f, i e l) para os catalisadores SBA-15, Nb50S, Nb25S e Nb5S, respectivamente.

A Tabela 2 expõe as propriedades ácidas dos catalisadores. O SBA-15 apresenta baixa densidade total de sítios ácidos, com poucos sítios ácidos fracos. Os niobossilicatos apresentam aumento na densidade total de sítios ácidos e densidade de sítios ácidos fortes e fracos em relação ao SBA-15. O aumento na densidade total de sítios ácidos e sítios ácidos fortes foi maior em função do aumento na quantidade de Nb inserido, sendo esse o responsável pela alta acidez dos NbS (20). O pequeno decréscimo da densidade total para o Nb5S quando comparado ao Nb25S

pode ser relacionado à menor acessibilidade aos sítios ácidos dentro dos poros pela n-butilamina.

Tabela 1. Propriedades ácidas dos catalisadores.

	Sítios Ácidos (mmol.g ⁻¹)			
	Fracos	Moderados	Fortes	Densidade Total
SBA-15	0,38			0,38
Nb50S	1,42		0,46	1,88
Nb25S	1,62		0,62	2,24
Nb5S	1,38	---	0,80	2,18

w = a0- Dp

A Figura 4 exibe os rendimentos gravimétricos das duas etapas da reação de esterificação utilizando os catalisadores niobossilicatos e, para fins comparativos, o catalisador convencional (ácido sulfúrico). O catalisador ácido sulfúrico apresentou alto rendimento na primeira etapa (95%), apesar disso ele possui as limitações de um catalisador homogêneo, como a não reutilização, o que reduz a sustentabilidade (21).

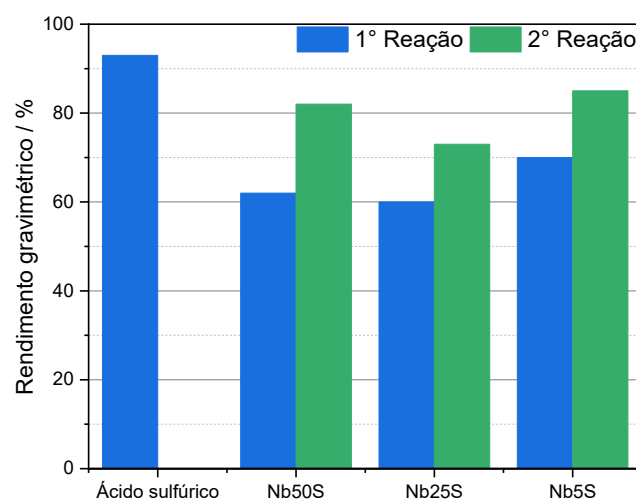


Figura 4. Rendimentos gravimétricos da reação de esterificação.

Os catalisadores niobossilicatos apresentaram rendimento igual ou superior a 60% na primeira etapa e superior a 70% na segunda. Além disso, o rendimento da reação aumentou em 20, 13 e 15% entre a primeira e segunda etapas para o Nb50S, Nb25S e Nb5S, respectivamente, com valores finais variando entre 73% e 85%. Dentre eles, o Nb5S destacou-se com os maiores rendimentos em ambas as etapas.

A seletividade dos produtos obtidos após a segunda etapa da reação de esterificação é apresentada na Figura 4. Na presença de ácido sulfúrico, observou-se formação de triacetina com alta seletividade. Esse comportamento é atribuído à forte acidez do catalisador, favorecendo as sucessivas etapas da esterificação do glicerol, que seguem uma via catalisada por ácido (22-23).

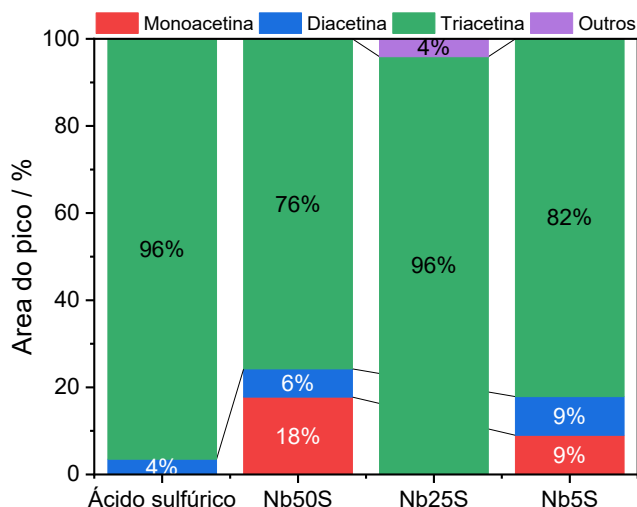


Figura 5. Seletividade dos produtos obtidos na reação de esterificação.

Dois fatores parecem influenciar a seletividade da reação: (i) a acidez do material, que está relacionada à quantidade e natureza dos sítios ácidos introduzidos pela incorporação de Nb. Esse fator é evidenciado pelo menor desempenho do Nb50S, que apresentou ainda 18% de monoacetina, indicando acidez insuficiente para promover as etapas subsequentes de esterificação (24); (ii) a acessibilidade aos sítios ativos, que pode estar associada à estrutura porosa dos catalisadores. O Nb5S, apesar do maior rendimento mássico, apresentou menor seletividade para triacetina, sugerindo que as moléculas intermediárias, como mono- e diacetina, enfrentam maior dificuldade de difusão nos poros do catalisador— possivelmente devido ao maior volume molecular e menor Dp do Nb5S (25).

Conclusões

Catalisadores niobiossilicatos do tipo SBA-15, obtidos por síntese direta com diferentes razões Si/Nb, foram preparados com sucesso e aplicados na reação de esterificação do glicerol em duas etapas. A incorporação do Nb resultou em materiais com melhorias nas propriedades estruturais, texturais e ácidas em comparação ao SBA-15 a contendo apenas sílica. Todos os catalisadores apresentaram conversão superior a 70% após a segunda etapa da reação, com seletividade acima de 76% para triacetina. A seletividade foi influenciada pela acidez e pela acessibilidade aos sítios ativos. O Nb25S apresentou a maior seletividade, semelhante ao catalisador convencional ácido sulfúrico, possivelmente devido a combinação de acidez e acessibilidade. Assim, os niobiossilicatos sintetizados demonstram elevado potencial como catalisadores heterogêneos para a valorização do glicerol através da conversão em triacetina.

Agradecimentos

Os autores agradecem o apoio financeiro e estrutural fornecido pelo laboratório de Catálise, Meio Ambiente e Materiais (LACAM/UERN), Grupo de Estudos em Energias Renováveis e Tecnologias em Catálise (GrEEnTeC/UESPI), Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) processo nº316044/2021-0.

Referências

1. ANP. *Anuário Estatístico Brasileiro do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis 2024*. Rio de Janeiro: ANP, **2024**.
2. M. Ashokkumar. *Bioresource Technology*. **2022**, 344, 126195.
3. N.M. Kosamia; M. Samavi; B.K. Uprety; S.K. Rakshit, *Catalysts*. **2020**, 10, 609.
4. A. Galarneu. *Langmuir*. **2018**, 34, 14134-14142.
5. Kresge, A. C.; Leonowicz, M. E.; Roth, W. J.; Vartuli, J. C.; Beck, J. S. *Nature*. **1992**, 359, 710-712.
6. C. Thunyaratchatanon. *Microporous And Mesoporous Materials*. **2017**, 253, 18-28.
7. P. M. Soares. Trabalho de Conclusão de Curso, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, 2017.
8. D. Zhao; Q. Huo; J. Feng; J. Kim; Y. Han; G. D. Stucky. *Journal of the American Chemical Society*. **1998**, 120, 6024-6036.
9. G. Luz; S. H. Lima; A. C. R. Melo; A. S. Araujo; V. J. Fernandes. *Journal of materials Science*. **2010**, 45, 1117-1122.
10. A. S. Araujo; M. Jaroniec. JARONIEC. *Thermochimica Acta*. **2000**, 175, 363.
11. A.G.D. Santos; L. Di Souza; V.J. Fernandes Júnior; A.S. de Araújo, BR Patente 10 2014 028964 0, 2014.
12. V. J. Fernandes Jr.; A. S. Araujo; G. J. T. Fernandes. *J. Therm. Anal. Calorim*. **1999**, 56, 275-285.
13. X. Liao, Y. Zhu; S. Wang; Y. Li. *Fuel Processing Technology*. **2009**, 90, 988-993.
14. L. Zhang; J.Y. Ying, *AIChE J*. 1997, 43, 2793-2801.
15. L. Fenglei; A. Wang; M. Xiang; Q. Hu; B. Hu. *Separation and Purification Technology*. **2022**, 282, 120042.
16. M. Thommes; K. Kaneko; A. V. Neimark; J.P. Olivier; F. Rodriguez-Reinoso; J. Rouquerol; K.S.W. Sing, *Pure Appl. Chem*. **2015**, 87, 1051-1069.
17. Gajardo, J.; Colmenares-Zerpa, J.; Peixoto, A. F.; Silva, D. S. A.; Silva, J. A.; Gispert-Guirado, F.; Llorca, J.; Urquieta-Gonzalez, E. A.; Santos, J. B. O.; Szanyi, J.; Sepúlveda, C.; Álvarez, M. G.; Chimentão, R. J. *Journal Porous Mater*. **2023**, 30, 1687-1707.
18. F.G.H.S. Pinto; V.P.S. Caldeira; J. Villarroel-Rocha; K. Sapag; S.B.C. Pergher; A.G.D. Santos, *Nanomaterials* **2024**, 14, 208.

19. D. Zhao; J. Sun; Q. Li; G.D. Stucky, *Chem. Mater.* **2000**, 22, 275–279.
20. H. Hussein; C. Aprile; M. Devillers, *Appl. Catal. A Gen.* **2023**, 667, 119444.
21. U.I. Nda-Umar; I. Ramli; E.N. Muhamad; Y.H. Taufiq-Yap; N. Azri, *Biomass Convers. Biorefin.* **2022**, 12, 2045–2060.
22. V.L. Gonçalves; B.P. Pinto; J.C. Silva; C.J. Mota, *Catal. Today* **2008**, 133, 673–677.
23. W. Godoy; G. Castro; L. Nápolis; J. Carpegiani; D. Guimarães; L. Aguiar, *Macromol. Symp.* **2020**, 394, 1900169.
24. B.E.B. Costa; F.C. Rangel; R. S. Cruz, *Matéria* **2019**, 24, 1-10.
25. M. Trejda; K. Stawicka; A. Dubinska; M. Ziolk, *Catal. Today* **2012**, 187, 129–134.