

SÍNTESE DE CATALISADORES NI-CU-CO DOPADOS COM FOSFATO VIA SOL-GEL PARA ESTERIFICAÇÃO DE ÁCIDOS GRAXOS

Rodrigo Nardi (1)

Evandro Balestrini (2)

Rodrigo Geremias (3)

Resumo

A indústria oleoquímica é destaque na produção de derivados graxos de alto valor agregado com o emprego de catalisadores heterogêneos como alternativa promissora nas reações de esterificação. Neste trabalho, foi sintetizado um catalisador trimetálico Ni–Co–Cu dopado com ácido fosfórico pela rota sol-gel Pechini modificada com polietilenoglicol e propilenoglicol. Na reação de esterificação modelo, utilizou-se como substrato um destilado graxo proveniente da desodorização de gordura de palma e palmiste e conduzidas paralelamente a catálise homogênea (HCl). O catalisador obtido apresentou área superficial de 70,20 m²/g, sítios ácidos de 18 mmol/g e sítios básicos de 0,35 mmol/g, evidenciando uma natureza predominantemente ácida e partículas de tamanho intermediário a pequeno — características desejáveis para a esterificação. A conversão atingiu aproximadamente 49%, sendo o principal fator limitante o uso de uma massa fixa de catalisador. Os resultados demonstram que a rota Pechini é eficiente para a síntese de catalisadores metálicos mistos, e o material desenvolvido apresenta potencial promissor para aplicações em reações de esterificação na indústria oleoquímica.

Palavras-chave: Pechini, catálise heterogênea, esterificação.

1 INTRODUÇÃO

A indústria oleoquímica é a divisão da indústria química que converte óleos e gorduras e seus subprodutos em ingredientes de alto valor agregado

para aplicações especiais na indústria química, cosmética, alimentícia e de energia renovável (Shreve, 2012).

A aplicação de métodos de catalise na oleoquímica, em especial na esterificação, está ganhando espaço, dada as novas pesquisas de biodiesel e emprego de materiais residuais na síntese de biodiesel, dado ao custo baixo e não competir coma oferta de alimentos (Maffei, 2014).

A esterificação é uma reação reversível, onde há a reação de um ácido carboxílico – ácido graxo – proveniente de uma gordura ou óleo após hidrólise com álcoois par formação de ésteres, na presença de um catalisador ácido(Costa, 2016).

Em processos químicos de oleoquímica, dois tipos de catalisadores são utilizados - catalisadores homogêneos (líquidos) e catalisadores heterogêneos (sólidos). Elias et al., 2020, cita que a catálise homogênea apresenta a desvantagem de necessitar de processos mais refinados para remoção do catalisador e sua ausência de possibilidade de reuso. Deste modo, o emprego de catalisadores sólidos heterogêneos tem vantagens principalmente no reuso e recuperação do catalisador do meio reacional.

A catálise heterogênea está amplamente sendo estudada e o uso de partículas de óxidos metálicos como catalisadores vem ganhando espaço na indústria oleoquímica. Isto se deve ao fato deste tipo de material apresentar uma alta reatividade, boa estabilidade térmica e potencial de reuso, o que favorece o emprego como catalisadores (Niju et al., 2019).

Dentre os métodos de síntese de catalisadores, o método sol gel é um dos que mais está sendo estudado pois permite sintetizar materiais dispersados em alto valor e controlar suas propriedades físicas gerando propriedades estruturais e texturais (área específica e porosidade) superiores aos métodos convencionais (Fachetti, 2005).

Desta forma, o objetivo geral deste artigo e estudar a síntese de catalisadores trimetálico pela rota sol gel Pechini modificada por incorporação de agentes poliméricos polietilenoglicol e propilenoglicol, com caracterização quanto a sítios ácidos e básicos, bem como área superficial e

teste em reação catalítica modelo para estimativa de conversão comparado a catalise homogênea acida tradicional

2 DESENVOLVIMENTO

2.1 - MATERIAIS E MÉTODOS

O estudo foi realizado no laboratório de química geral – bloco K – na Universidade do Oeste de Santa Catarina – Unoesc na cidade de Videira/SC. Todos os reagentes utilizados na síntese dos catalisadores foram de grau analítico. Para a esterificação, foi utilizado destilado graxo de desodorização de gorduras vegetal, especialmente palma, palmiste e soja de uma indústria de refino de óleos vegetais.

2.1.1 CARACTERIZAÇÃO DO ÁCIDO GRAXO VEGETAL

O destilado graxo foi caracterizado laboratorialmente para acidez livre em ácido láurico conforme metodologia AOCS Ca – 5a - 40 - Free Fatty Acids in Crude and Refined Fats and Oils. Nesta metodologia, a acidez livre da amostra diluída em etanol neutro é titulada com solução alcalina de NaOH 0,1 mol.L⁻¹, até ponto de viragem para coloração rósea devido a presença do indicador fenolftaleína. O valor foi expresso em porcentagem (%) de ácido palmítico presente na amostra multiplicado pelo fator de conversão 0,25642.

A análise da composição de ácidos graxos do destilado graxo foi realizada em laboratório terceirizado sob a metodologia AOCS Ce -1k – 09 - Fatty Acids by GC. Através da derivatização prévia pelo método de Hartman-Lago dos ácidos graxos, os ésteres metílicos foram determinados por cromatografia gasosa acoplada a detector FID (flame ionization detector, ou seja, ionização por chama).

2.1.2 SÍNTESE DO CATALISADOR POR ROTA SOL-GEL PECHINI

A síntese do catalisador foi baseada nos artigos publicados por Danks; Hall; Schnepf, 2016 e Pechini, 1967 com adaptações. A Figura 1 apresenta o fluxograma do processo de síntese do catalisador trimetálico Pechini.

A base polimérica escolhida para a rota sol gel Pechini foi o propilenoglicol (PG) e polietilenoglicol de peso molecular 4000 (PEG-4000) que apresentam melhor viscosidade para a síntese na fase sol-gel permitindo a

formação correta de mesoporos para a permeação do ácido graxo durante reação de esterificação. A relação molar entre metais e ácido cítrico foi estabelecida em 1:4 e a relação entre ácido cítrico, PEG e PG 2:2:1 respectivamente.

O preparo da solução metálica foi realizado para obtenção de 0,025 mol.L⁻¹ de cada metal empregado em 3 ml de água destilada. Os metais utilizados, sob a forma de nitratos, foram o nitrato de níquel II - Ni(NO₃)₂ · 6H₂O, nitrato de cobre II - Cu(NO₃)₂ · 3H₂O e nitrato de cobalto II - Co(NO₃)₂ · 6H₂O. A mistura foi aquecida a 50°C e reservada para a etapa posterior. A síntese do sistema complexante foi realizada dissolvendo 3,842 g de PEG 4000, 1,921 g de PG e 1,921g de ácido cítrico em 10 ml de água e aquecido a 80°C até total dissolução. A mistura foi adicionada dos metais e mantida sob agitação a 80°C até formação de um xarope viscoso, seguido de aquecido gradual a 100°C para formação de uma pasta.

A pasta polimérica foi seca em estufa a 100°C durante 24 horas até formar um sólido esponjoso e dopada com adição de 0,24ml de ácido fosfórico 85% (H₃PO₄) fornecendo uma dopagem de 1:0,5 entre metais e ácido fosfórico.

A calcinação foi realizada em rampa crescente de 2°C/min até atingir 350 por 30 min e aumentada a temperatura para 450°C na mesma rampa de aquecimento por 90 min. O material foi resfriado na mufla naturalmente e armazenado em dessecador até a moagem final em pistilo, seguido de armazenagem em frasco de vidro vedado.

2.1.3 CARACTERIZAÇÃO DO CATALISADOR

Neste estudo, dada a limitação de técnicas instrumentais, optou-se por seguir com caracterizações simples do catalisador, a fim de conhecer algumas propriedades texturais e supor alguns mecanismos de catálise que podem estar ocorrendo durante a esterificação.

A área superficial do catalisador foi determinada experimentalmente pela metodologia proposta por Castro et al., 2021, pela diferença de concentração de uma solução padrão de azul de metileno antes e após adsorção pelo catalisador.

A medição da basicidade total (total de sítios catalíticos básicos) e acidez total (total de sítios catalíticos ácidos) foi embasada na metodologia de Védrine, 2015, baseadas em análises titulométricas. Para a acidez total, o 0,1 g do catalisador foi suspenso em 10 ml de NaOH 0,05 mol.L⁻¹ sob agitação de 1 hora. Após este tempo, esta foi filtrada e o sobrenadante titulado com HCl 0,05 mol.L⁻¹ até mudança para coloração de rósea para incolor pela presença do indicador fenolftaleína. Para basicidade total, 0,1 g do catalisador foi suspenso em 10 ml de HCl 0,05 mol.L⁻¹ e agitado por uma hora, seguido de filtração e titulação do sobrenadante com NaOH 0,05 mol.L⁻¹ até mudança para coloração amarela para azul pela presença do indicador azul de bromotimol.

2.1.4 TESTE DE ATIVIDADE CATALÍTICA

O teste de atividade catalítica foi baseado no estudo de Souza, 2020, na obtenção de ésteres metílicos de óleo de fritura e realizado em duplicata. A esterificação modelo foi conduzida com ácido clorídrico, HCl, concentrado. A razão molar entre ácido graxo:metanol (MetOH) foi estipulada em 1:10 respectivamente, enquanto a dosagem de catalisador ácido homogêneo (HCl) foi estabelecida em 1% sobre a massa de ácido graxo no sistema. Para o catalisador foi estipulado 200 mg como a massa para a reação, resultando em 0,80% de catalisador sólido sobre a massa de ácido graxo no sistema. A escolha dessa massa fixa para a catálise foi dada a disponibilidade de catalisador para reação, bem como avaliação da eficiência da esterificação mesmo sob condições de baixa concentração de catalisador.

A temperatura de reação foi mantida em 75°C em sistema fechado, sob agitação, como mostrado na Figura 2. Após o tempo de reação de 90 minutos, foi realizada a separação do catalisador sólido por filtração a vácuo, lavagem do éster obtido em funil de separação com solução de metanol e água 1:1 por 2 vezes e depois apenas água por 3 vezes. O éster purificado foi submetido a análise de ácidos graxos totais livre em ácido palmítico pelo método AOCS Ca – 5a - 40 - Free Fatty Acids in Crude and Refined Fats and Oils. A partir deste valor foi determinada a conversão da reação pela razão entre diferença da acidez inicial e final pela acidez final.

2.2 RESULTADOS E DISCUSSÃO

2.2.1 CARACTERIZAÇÃO DO DESTILADO GRAXO VEGETAL

A determinação do destilado graxo vegetal encontrada foi de 55,63% em ácido oleico. Este valor era esperado, uma vez que se trata do destilado rico em ácidos graxos livres do processo de desodorização de gorduras vegetais e boa parte desse processo provém de gorduras láuricas, como óleo de palmiste e palma.

De um total de 91,88% de gordura total, a composição de ácidos graxos apresentou 5 constituintes majoritários – ácido láurico (C12:0), ácido esteárico (C18:0), ácido palmítico (C16:0), ácido mirístico (C14:0) e ácido oleico (C18:1n9c). A composição aproximada está descrita na Tabela 1. A composição graxa rica em ácido láurico e esteárico era esperada, uma vez que a destilação de gorduras de palma e palmiste fornecem a liberação de ácido láurico, esteárico, palmítico por serem constituintes principalmente deste tipo de gordura (Bailey e Sahidi, 2005).

2.2.2 SINTESE DO CATALISADOR SOL GEL PECHINI – PEG/PG-Ni-Co-Cu-PO4 E SUA CARACTERIZAÇÃO

A síntese do catalisador ocorreu sem intercorrentes. O processo ocorreu em dois dias consecutivos de forma a otimizar o processo de secagem em estufa e dopagem e calcinação no dia seguinte. O rendimento obtido da síntese foi de 30,87%, com obtenção de 3,05 g de catalisador calcinado disponível para uso.

Pimentel et al., (2005) relata que a perda de massa até 500°C é esperada, uma vez que há a eliminação de água e cristalização da rede polimérica, sendo que após esta temperatura ocorre a decomposição do material e perda mais intensiva de massa.

A área superficial é uma das propriedades de grande importância para catalisadores sólidos. Esta tem influência direta sobre os sítios ativos disponível e o tamanho dos poros, característica fundamental para os mecanismos reativos na catálise heterogênea (Fogler, 2009).

A área superficial obtida foi de 70,20 m²/g e indica que a o tamanho da partícula é pequeno, pois conforme trabalho de Colaço (2021) quanto

maior a área superficial menor o tamanho da partícula. Essa área indica boa dispersão e partículas finas, facilitando o acesso aos sítios ácidos para esterificação.

O valor obtido corrobora com está de acordo com o intervalo relatado na literatura para catalisadores preparados pelo método sol-gel Pechini empregados na esterificação de ácidos graxos e reações de biodiesel apresentando áreas superficiais entre 20 m²/g a 180 m²/g como apresentado por Nayebzadeh et al., (2022) e Costa e Dantas, (2021).

Para a determinação de sítios ácidos e sítios básicos, por meio do cálculo proposto por Védrine, (2015) com obtenção dos seguintes valores, respectivamente, 18 mmol/g de acidez total e 0,35 mmol/g de basicidade. O alto de valor de acidez já era esperado, uma vez que a dopagem com o ânion fosfato (PO₄³⁻) ocasionaria uma formação dos ácidos bem como a presença dos metais Ni e Co induziriam a formação de sítios ácidos de Brønsted-Lowry.

2.2.3 TESTE DE ATIVIDADE CATALÍTICA NA ESTERIFICAÇÃO DE ÁCIDOS GRAXOS

A análise do processo de esterificação do destilado graxo de desodorização apresentou conversões razoáveis e dentro do esperado para a massa de catalisador empregada. A Tabela 2 resume os dados obtidos nas reações modelo.

Os valores de conversão encontrados neste estudo são de 49,68% e 49,73% para o catalisador sintetizado em comparação a 94,06% e 94,63% para a catalise homogênea ácida. O fato de ser empregado uma massa fixa de catalisador (200 mg) dado a disponibilidade de catalisador pode ter influenciado negativamente na conversão da reação. Souza (2020) encontrou cerca de 62% para esterificação a 75°C empregando 5% m/m de catalisador ácido na esterificação de óleo de soja e gordura efluente.

Uma otimização da reação de esterificação relacionada a massa de catalisador empregada precisa ser detalhada para alcançar conversões superiores a 90%, já que diferem do obtido por demais pesquisadores na literatura, como Bekhradinassab e Esfandyari, (2025) que encontraram 96,47%

para esterificação do ácido oleico, Reinoso et al., (2014), que encontrou 87% com emprego de 3% m/m de catalisador de glicerinato de zinco e Ong et al., (2014) que alcançou acima de 95% de conversão de ácidos graxos com emprego de 8% m/m de catalisador.

Desta forma, é necessário estudos mais aprofundados sobre a cinética de adsorção do catalisador, bem como sua cinética reacional, a fim de permitir otimizações no modelo para emprego como catalisador industrial na esterificação de ácidos graxos.

3 CONCLUSÃO

A síntese sol-gel Pechini mostra-se um método eficiente para a produção de catalisadores mistos metálicos, pois oferece bom controle da sinterização, da formação de poros e da dispersão metálica, atendendo aos requisitos essenciais para o desenvolvimento de catalisadores voltados à esta indústria. A utilização de PEG-PG como material polimérico na síntese do catalisador favoreceu a formação de mesoporos, evidenciada pela área superficial relativamente baixa quando comparada a outras combinações metálicas e a materiais obtidos via rota Pechini aplicados em reações com ácidos graxos.

O catalisador trimetálico sintetizado apresentou propriedades superficiais adequadas e sítios ácidos relevantes para a reação de esterificação, além do efeito redutor associado ao cobre e ao cobalto, que auxilia na otimização da reação mesmo em dosagens inferiores às empregadas em outros sistemas catalíticos obtidos por sol-gel.

Os índices de conversão obtidos neste estudo ficaram inferiores dos valores reportados na literatura, indicando a necessidade de novos estudos voltados à otimização das condições reacionais, em especial à proporção de catalisador, a fim de alcançar conversões superiores a 90%. Apesar disso, há uma possibilidade de emprego industrial do catalisador no pré tratamento de óleos ácidos e gorduras residuais antes da reação de transesterificação, permitindo assim maiores rendimentos de reação de formação de biodiesel.

O estudo da catalise e reações químicas heterogêneas é essencial na formação do engenheiro de reações químicas e processos, pois consolida os conhecimentos em catálise heterogênea, essencial na indústria oleoquímica com o objetivo de aprimorar os processos reacionais, promover maiores conversões e, simultaneamente, reduzir custos operacionais.

REFERÊNCIAS

BAILEY, A. E.; SHAHIDI, F. (org.). *Bailey's Industrial Oil and Fat Products*. 6. ed. New York: Wiley; John Wiley & Sons, 2005. v. 6, 656 p.

BEKHRADINASSAB, Ensie; ESFANDYARI, Morteza. Biodiesel production by iron oxide supported on lightweight expanded clay aggregate (Fe₂O₃-f-LECA) catalyst: Box–Behnken design-based optimization and ANFIS modeling with GA and PSO. *Renewable Energy*, v. 251, art. 123466, 2025. DOI: 10.1016/j.renene.2025.123466.

CASTRO, Matheus Campos et al. Utilização de azul de metileno para investigar a capacidade adsorptiva de biomassas. *Research, Society and Development*, v. 10, n. 14, p. e215101422034, 31 out. 2021. Acesso em: 20 out 2025.

COSTA, Ana Cristina Figueiredo de Melo; DANTAS, Joelda (orgs.). *Nanomateriais cerâmicos por reação de combustão*. Belo Horizonte: Poisson, 2021. PDF. ISBN 978-65-5866-149-8. DOI: 10.36229/978-65-5866-149-8.

COSTA, Jhossiana Patrícia Vilela da Silva. *Desenvolvimento de catalisadores heterogêneos à base de complexos de estanho(IV) ancorados em sílica para produção de ésteres alquílicos*. Macéio: Universidade Federal de Alagoas, 2016. Acesso em: 13 set 2025.

DANKS, A. E.; HALL, S. R.; SCHNEPP, Z. The evolution of “sol–gel” chemistry as a technique for materials synthesis. *Materials Horizons*, v. 3, n. 2, p. 91–112, 2016. DOI: 10.1039/c5mh00260e.

ELIAS, Samya et al. Bifunctional heterogeneous catalyst for biodiesel production from waste vegetable oil. *Applied Sciences*, v. 10, n. 9, 2020. Acesso em: 13 set 2025.

FACHETTI, Bruno César C. et al. Síntese e caracterização textural do catalisador CeO₂/TiO₂ obtido via sol-gel: fotocatalise do composto modelo hidrogenoftalato de potássio. *Eclética Química*, v. 30, n. 4, p. XX–YY, 2005. DOI: 10.1590/S0100-46702005000400001.

MAFFEI, Filipe Hespanhol. Estudo de catalisadores ácidos heterogêneos utilizados na produção de biodiesel. 2014. Monografia (Graduação em Engenharia Química) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2014. Acesso em: 13 set 2025.

NAYEBZADEH, H. et al. Modelling and optimisation of the sol–gel conditions for synthesis of semi-hexagonal titania-based nanocatalyst for esterification reaction. *Catalysts*, v. 12, n. 2, p. 239, 2022. DOI: 10.3390/catal12020239.

NIJU, S. et al. Optimization of acid catalyzed esterification and mixed metal oxide catalyzed transesterification for biodiesel production from Moringa oleifera oil. *Green Processing and Synthesis*, v. 8, n. 1, p. 756–775, 2019. Acesso em: 13 set 2025.

ONG, Huei Ruey et al. Synthesis and characterization of CuO/C catalyst for the esterification of free fatty acid in rubber seed oil. *Fuel*, v. 120, p. 195–201, 2014. DOI: 10.1016/j.fuel.2013.12.015.

PECHINI, Maggio A. Method of preparing lead and alkaline earth titanates and niobates and coating method using the same to form a capacitor. Patente EUA n. 3,330,697, 11 jul. 1967. Acesso em: 13 set 2025.

PIMENTEL, P. M. et al. Pechini synthesis and microstructure of nickel-doped copper chromites. *Materials Research*, v. 8, n. 2, p. 221–225, 2005.

REINOSO, Deborah M.; DAMIANI, Daniel E.; TONETTO, Gabriela M. Zinc glycerolate as a novel heterogeneous catalyst for the synthesis of fatty acid methyl esters. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 144, p. 308–316, 2014. DOI: 10.1016/j.apcatb.2013.07.002.

SHREVE, R. Norris; BRINK, Joseph A. Jr. *Indústrias de processos químicos*. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 2012.

SOUZA, Othavio Henrique Queiroz. Obtenção de ésteres metílicos de ácidos graxos via esterificação e transesterificação de óleo de fritura e materiais graxos de redes de esgoto doméstico. 2020. TCC (Engenharia Ambiental) – Universidade Federal do Maranhão, Balsas, 2020. Acesso em: 10 set. 2025.

VÉDRINE, Jacques C. Acid–base characterization of heterogeneous catalysts: an up-to-date overview. *Research on Chemical Intermediates*, v. 41, n. 12, p. 9387–9423, 2015. Acesso em: 13 nov. 2025.

Sobre o(s) autor(es)

(1) Aluno do curso de graduação em Engenharia Química, UNOESC Videira, nardi.rodrigo@hotmail.com;

(2) Docente do curso de graduação em Engenharia Química, UNOESC Videira, evandro.balestrin@unoesc.edu.br;

(3) Docente do curso de graduação em Engenharia Química, UNOESC Videira, rodrigo.geremias@unoesc.edu.br;

Figura 1 - Fluxograma da Síntese de Catalisador por Rota Pechini Modificada



Fonte: Os autores, 2025.

Figura 2 - Modelo do sistema reacional empregado na esterificação



Fonte: Os autores, 2025.

Tabela 1 - Composição de ácidos graxos da amostra de destilado graxo vegetal.

Ácido Graxo	Valor (%)
Ácido Capróico (C6:0)	0,11%
Ácido Caprílico (C8:0)	1,69%
Ácido Cáprico (C10:0)	1,98%
Ácido Undecanóico (C11:0)	0,16%
Ácido Láurico (C12:0)	31,94%
Ácido Mirístico (C14:0)	10,90%
Ácido Pentadecanóico (C15:0)	0,04%
Ácido Palmítico (C16:0)	18,70%
Ácido Margárico (C17:0)	0,07%
Ácido Esteárico (C18:0)	22,06%
Ácido Elaidico (C18:1n9t)	0,12%
Ácido Oleico (C18:1n9c)	2,46%
Ácido Linoleico LA (C18:2n6c)	1,09%
Ácido Alfa Linolenico LNA (C18:3n3)	0,08%
Ácido Araquídico (C20:0)	0,25%
Ácido Behenico (C22:0)	0,13%
Ácido Lignocérico (C24:0)	0,08%

Fonte: Os autores, 2025.

Tabela 2 - Conversão das reações de esterificações do destilado graxo

	Acidez em Ácido Oleico		Conversão
	Inicial	Final	
HCl - T1	55,63%	3,31%	94,06%
Catalisador Ni-Co-Cu - T1	55,63%	28,00%	49,68%
HCl - T2	55,63%	2,99%	94,63%
Catalisador Ni-Co-Cu - T2	55,63%	27,97%	49,73%

Fonte: Os autores, 2025.

Fonte:

Fonte: