



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA



DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

AVALIAÇÃO CINÉTICA E POTENCIAL DO Nb_2O_5 OBTIDO A PARTIR DE UM COMPLEXO DE NIÓBIO PARA FORMAÇÃO DO OLEATO DE METILA ATRAVÉS DA REAÇÃO DE ESTERIFICAÇÃO DO ÁCIDO OLEICO

Samuel Alves de Oliveira

Orientador: Prof. Dr. Carlson Pereira de Souza

Coorientador: Prof. Dr. João Fernandes de Sousa

Natal/RN
Janeiro/2014

Samuel Alves de Oliveira

**AVALIAÇÃO CINÉTICA E POTENCIAL DO Nb₂O₅
OBTIDO A PARTIR DE UM COMPLEXO DE NIÓBIO
PARA FORMAÇÃO DO OLEATO DE METILA ATRAVÉS
DA REAÇÃO DE ESTERIFICAÇÃO DO ÁCIDO OLEICO**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química - PPGEQ, da Universidade Federal do Rio Grande do Norte - UFRN, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química, sob a orientação do Prof. Dr. Carlson Pereira de Souza e coorientação do Prof. Dr. João Fernandes de Sousa.

Natal/RN
Janeiro/2014

Catálogo da Publicação na Fonte.
UFRN / CT / DEQ
Biblioteca Setorial "Professor Horácio Nicolás Sólino".

Oliveira, Samuel Alves de.

Avaliação cinética e potencial do Nb_2O_5 obtido a partir de um complexo de nióbio para formação do oleato de metila através da reação de esterificação do ácido oleico / Samuel Alves de Oliveira. - Natal, 2014.

127 f.: il.

Orientador: Carlson Pereira de Souza.

Co-orientador: João Fernandes de Sousa.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Centro de Tecnologia. Departamento de Engenharia Química. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química.

1. Catalisadores - Dissertação. 2. Biodiesel - Dissertação. 3. Nióbio - Dissertação. 4. Catálise - Dissertação. 5. Cinética - Dissertação. I. Souza, Carlson Pereira de. II. Sousa, João Fernandes de. III. Universidade Federal do Rio Grande do Norte. IV. Título.

RN/UF

CDU 66.097(043.3)

OLIVEIRA, Samuel Alves de. **Avaliação cinética e potencial do Nb₂O₅ obtido a partir de um complexo de nióbio para formação do oleato de metila através da reação de esterificação do ácido oleico.** Dissertação de Mestrado, UFRN, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Área de Concentração: Engenharia de Processos. Natal/RN, Brasil.

Orientador: Prof. Dr. Carlson Pereira de Souza

Co-orientador: Prof. Dr. João Fernandes de Sousa

RESUMO: Dentre os catalisadores heterogêneos os materiais a base de nióbio mostram-se como uma alternativa para suprir a demanda de catalisadores para a produção de biodiesel. O presente trabalho visa avaliar o potencial de um catalisador heterogêneo derivado de um complexo de nióbio na reação de esterificação metílica do ácido oleico. O catalisador foi sintetizado após a calcinação em diferentes temperaturas de um complexo de nióbio ((NH₄)₃[NbO(C₂O₄)₃].H₂O) gerando um óxido de nióbio com uma nanoestrutura diferente do óxido de nióbio comercial, usado para sintetizar o complexo. O óxido de nióbio comercial, o complexo de nióbio e o catalisador de nióbio foram caracterizados por termogravimetria (TG e DTA), análise de área superficial (BET), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e difração de raios-X (DRX), demonstrando que o catalisador pesquisado possui características morfológicas e cristalográficas que indicam um potencial catalítico superior ao óxido de nióbio comercial. Foi realizado um planejamento fatorial composto com ponto central, com três fatores (temperatura de calcinação, razão molar de álcool/ácido oleico e percentual mássico de catalisador). Verificando que o ponto ótimo experimental se deu mediante a temperatura de calcinação do complexo em 600°C, uma razão molar de álcool/ácido oleico de 3,007/1 e percentual mássico de catalisador de 7,998%, apresentando uma conversão de 22,44% do ácido oleico em oleato de metila em 60 min de reação. Realizou-se uma regressão linear e quadrática composta para se determinar de um ponto ótimo estatístico da reação, sendo a temperatura de calcinação do complexo em 450°C, razão molar de álcool/ácido oleico de 3,3408/1 e percentual mássico de catalisador de 7,6833%. Foi realizada uma modelagem cinética para estimação de parâmetros para a catálise heterogênea que se ajustou satisfatoriamente aos resultados experimentais com uma conversão final de 85,01% com catalisador e de 42,38% sem o catalisador em 240 min de reação. Permitindo avaliar que o catalisador estudado possui potencial catalítico para ser utilizado na produção de biodiesel.

Palavras-Chave:

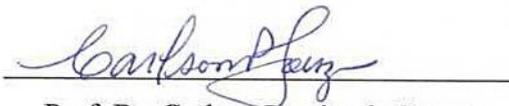
Cinética heterogênea; óxido de nióbio; ácido oleico; esterificação metílica; biodiesel.

Samuel Alves de Oliveira

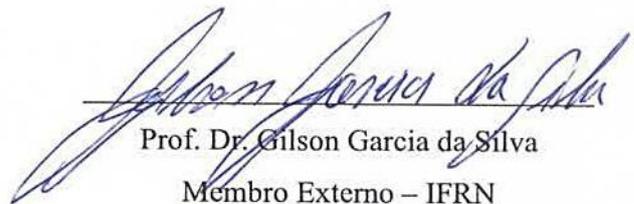
Avaliação cinética e potencial do Nb₂O₅ obtido a partir de um complexo de nióbio para formação do oleato de metila através da reação de esterificação do ácido oleico

Dissertação de Mestrado apresentado ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química – PPGEQ, da Universidade Federal do Rio Grande do Norte – UFRN, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química

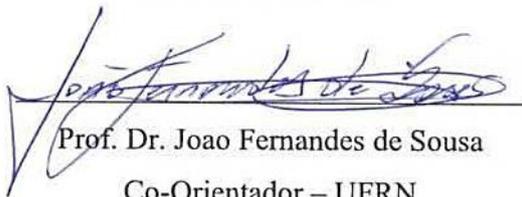
Aprovada em 30 de janeiro de 2011



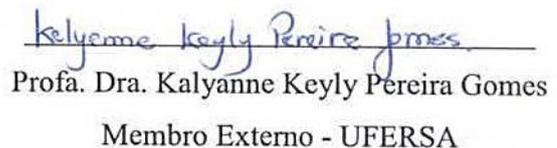
Prof. Dr. Carlson Pereira de Souza
Orientador – UFRN



Prof. Dr. Gilson Garcia da Silva
Membro Externo – IFRN



Prof. Dr. Joao Fernandes de Sousa
Co-Orientador – UFRN



Prof. Dra. Kalyanne Keyly Pereira Gomes
Membro Externo - UFRSA

OLIVEIRA, Samuel Alves de. **Evaluation of the kinetic and potential Nb₂O₅ obtained from a niobium complex to the formation of methyl oleate by esterification of oleic acid.**

Dissertation, UFRN, Graduate Program in Chemical Engineering, Concentration Area: Process Engineering. Natal/RN, Brazil.

ABSTRACT: Among the heterogeneous catalysts materials made from niobium show up as an alternative to meet the demand of catalysts for biodiesel production. This study aims to evaluate the potential of a heterogeneous catalyst derived from a complex of niobium in the reaction of methyl esterification of oleic acid. The catalyst was synthesized after calcination at different temperatures of a niobium complex ((NH₄)₃[NbO(C₂O₄)₃].H₂O) generating a niobium oxide nanostructure with a different commercial niobium oxide used to synthesize the complex. The commercial niobium oxide, the complex niobium and niobium catalyst were characterized by thermogravimetry (TG and DTA), surface area analysis (BET), scanning electron microscopy (SEM) and X-ray diffraction (XRD), showing the catalyst has researched morphological and crystallographic indicating a catalytic potential higher than that of commercial niobium oxide characteristics. Factorial with central composite design point, with three factors (calcination temperature, molar ratio of alcohol/oleic acid and mass percentage of catalyst) was performed. Noting that the optimal experimental point was given by the complex calcination temperature of 600°C, a molar ratio alcohol/oleic acid of 3.007/1 and the catalyst mass percentage of 7.998%, with a conversion of 22.44% oleic acid in methyl oleate to 60 min of reaction. We performed a composite linear and quadratic regression to determine an optimal statistical point of the reaction, the temperature of calcination of the complex at 450°C, the molar ratio of alcohol/oleic acid 3.3408/1 and mass percentage of catalyst of 7.6833% . Kinetic modeling to estimate parameters for heterogeneous catalysis it set well the experimental results with a final conversion of 85.01% with 42.38% of catalyst and without catalyst at 240 min reaction was performed. Allowing to evaluate the catalyst catalytic studied has the potential to be used in biodiesel production.

Key words:

Heterogeneous kinetics; niobium oxide; oleic acid; methyl esterification; biodiesel.

Dedicatória

Ao meu Deus por conceder a vida e o dom necessário para a realização desse trabalho.

Aos meus pais por todo um esforço de vida por me conceder a educação familiar e acadêmica para aqui chegar.

E para minha esposa Beth por todo o apoio necessário nessa jornada e por todo amor que ainda dará no continuar desse caminho.

A menos que o conhecimento da Ciência seja um degrau para a obtenção de mais altos objetivos, é sem valor. É inútil a educação que não fornece conhecimento tão duradouro como a eternidade.

Ellen White – Fundamentos da Educação Cristã, pág.192

Agradecimentos

Gostaria de agradecer inicialmente ao meu Deus Todo Poderoso, meu Senhor e amigo, que me auxiliou de maneira invisível, mas perceptível em todos os momentos.

Gostaria de agradecer aos meus pais, Lisanete Alves de Oliveira e Mário Figueredo de Oliveira pelo incentivo desde a infância em trilhar os caminhos da educação como um passaporte para um futuro de realizações profissionais e pessoais. E também ao meu irmão Wendell Alves de Oliveira e ao restante da minha família pelo apoio em vários momentos.

Em especial gostaria de agradecer a minha esposa Beth Aluana Tavares de Araújo Oliveira, que sempre esteve ao meu lado, quer seja nos momentos de conquistas e alegrias, quer seja nos momentos escuros e de tristeza. Que apesar de em muitas situações difíceis, ela nunca deixou de acreditar em mim, mesmo eu não acreditando mais em mim mesmo. Serei eternamente grato por cada sorriso de incentivo e cada palavra de repreensão que me conduziram a esse momento.

Também gostaria de agradecer ao Prof. Dr. Carlson Pereira de Souza que desde a graduação permitiu que eu seguisse a carreira acadêmica e científica como seu orientando. E mesmo nos altos e baixos, inda e vindas, desse trabalho sempre aceitou receber-me de volta e sempre com a esperança de um bom trabalho no fim do caminho. Assim como ao Prof. Dr. João Fernandes de Sousa que também sempre concordou e apoio em continuarmos esse trabalho.

Gostaria de agradecer aos colegas e amigos do Laboratório de Materias Nanoestruturados e Reatores Catalíticos pela ajuda, conselhos e sugestões em diversas partes dessa dissertação.

Ao Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Rio Grande do Norte (IFRN) e especialmente ao câmpus Apodi, por ter cedido o espaço, equipamentos e regentes para a execução dessa pesquisa, também oferece meus agradecimentos.

E não posso esquecer de agradecer a todos os professores e gestores do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química (PPGEQ) da Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN), por terem tido a paciência necessária para o término desse trabalho.

A todos vocês, lembrados ou não, citados ou não, nomeados ou não, quero dizer o meu muito obrigado em ter ajudado de alguma maneira para que concluísse essa jornada.

Muito Obrigado.

Sumário

RESUMO

ABSTRACT

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS

LISTA DE TABELAS

1. INTRODUÇÃO	2
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	7
2.1. Catálise Heterogênea	7
2.1.1. Definições	7
2.1.2. Mecanismo da catálise heterogênea.....	11
2.2. Biodiesel	14
2.2.1. Definição de biodiesel	14
2.2.2. Histórico da produção do biodiesel	15
2.2.3. Tecnologia para a produção do biodiesel	18
2.2.3.1. Reações de transesterificação e esterificação	18
2.2.3.1. Produção Industrial de Biodiesel	27
2.3. Catalisadores para a produção de biodiesel	30
2.3.1. Materiais a base de nióbio como catalisadores heterogêneos.....	33
2.3.1.1. Nióbio	33
2.3.1.2. Propriedades catalíticas de materiais a base de nióbio	36
2.3.1.3. Materiais a base de nióbio como catalisadores para a produção de biodiesel.....	40
3. METODOLOGIA EXPERIMENTAL	44
3.1. Reagentes e aparatos experimentais	44
3.1.1. Reagentes para a síntese do complexo organometálico.....	44

3.1.2.	Aparato para síntese do complexo organometálico e catalisador	44
3.1.3.	Aparatos para caracterização do catalisador	44
3.1.4.	Reagentes para avaliação catalítica.....	45
3.1.5.	Aparato para avaliação catalítica	45
3.2.	Procedimento Experimental.....	46
3.2.1.	Síntese do complexo organometálico	47
3.2.2.	Calcinação do complexo e obtenção do catalisador	48
3.2.3.	Caracterização do óxido de nióbio comercial, do complexo e do catalisador	48
3.2.3.1.	Análise Termogravimétrica	48
3.2.3.2.	Difração de Raio-X.....	49
3.2.3.3.	Análise da Área Superficial, do Volume e do Tamanhos dos Poros	49
3.2.3.4.	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS).....	51
3.2.4.	Avaliação catalítica.....	51
3.2.4.1.	Modelagem empírica (Planejamento Experimental)	54
3.2.5.	Estudo da cinética de reação	57
3.2.5.1.	Modelagem cinética.....	58
4.	RESULTADOS E DISCUSSÕES	63
4.1.	Caracterização do catalisador	63
4.1.1.	Análise Termogravimétrica	63
4.1.2.	Difração de Raios-X	65
4.1.3.	Análise da Área Superficial, do Volume e do Tamanhos dos Poros	68
4.1.4.	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)	78
4.2.	Avaliação catalítica.....	94
4.2.1.	Modelagem empírica (Planejamento experimental).....	94

4.2.2. Estudo da cinética de reação	106
5. CONCLUSÃO	111
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	115
7. ANEXOS	120

Lista de Figuras

Figura 2.1 – Ciclo catalítico	8
Figura 2.2 – Natureza e estrutura química dos sítios ativos	12
Figura 2.3 – Representação de uma molécula de triacilglicerídeo	19
Figura 2.4 – Reação de transesterificação de um triacilglicerídeo	22
Figura 2.5 – Reação de esterificação de um ácido graxo	22
Figura 2.6 – Mecanismo da reação de transesterificação por catálise alcalina em meio homogêneo	24
Figura 2.7 – Mecanismo da reação de transesterificação por catálise ácida em meio homogêneo	25
Figura 2.8 – Mecanismo da reação de esterificação de ácido graxo em meio ácido homogêneo	26
Figura 2.9 – Mecanismo da reação de esterificação por catálise ácida heterogênea.....	27
Figura 2.10 – Fluxograma de produção industrial do biodiesel	28
Figura 2.11 – Localização do nióbio na Tabela periódica.....	37
Figura 3.1 – Reator de vidro encamisado usado no teste catalítico do catalisador de nióbio ..	45
Figura 3.2 – Fluxograma da procedimento experimental.....	46
Figura 3.3 – Fluxograma da síntese do complexo organometálico	47
Figura 3.4 – Tipos de isotermas de adsorção física (IUPAC)	50
Figura 3.5 – Reação de esterificação do ácido oleico com metanol.....	52
Figura 3.6 – Representação do planejamento fatorial 2^3 composto central para a reação de esterificação do ácido oleico.....	56
Figura 4.1 – Análise Termogravimétrica (TG/DTG) do $(\text{NH}_4)_3[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]\cdot\text{H}_2\text{O}$	63
Figura 4.2 – Difratoograma de Raios-X do complexo $(\text{NH}_4)_3[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]\cdot\text{H}_2\text{O}$ calcinado a 200°C	66
Figura 4.3 – Difratoograma de Raios-X do complexo $(\text{NH}_4)_3[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]\cdot\text{H}_2\text{O}$ calcinado a 300°C	66

Figura 4.4 – Difratoograma de Raios-X do complexo $(\text{NH}_4)_3[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]\cdot\text{H}_2\text{O}$ calcinado a 450°C	66
Figura 4.5 – Difratoograma de Raios-X do complexo $(\text{NH}_4)_3[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]\cdot\text{H}_2\text{O}$ calcinado a 600°C	67
Figura 4.6 – Difratoograma de Raios-X do complexo $(\text{NH}_4)_3[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]\cdot\text{H}_2\text{O}$ calcinado a 700°C	67
Figura 4.7 – Isoterma de Adsorção e Dessorção do Nb_2O_5 comercial	70
Figura 4.8 – Análise da Área Superficial por BET do Nb_2O_5 comercial	70
Figura 4.9 – Adsorção acumulativa do Volume de Poros por BJH do Nb_2O_5 comercial	71
Figura 4.10 – Diferencial da Adsorção (dV/dm) do Volume de Poros por BJH do Nb_2O_5 comercial	71
Figura 4.11 – Isoterma de Adsorção e Dessorção do $(\text{NH}_4)_3[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]\cdot\text{H}_2\text{O}$	72
Figura 4.12 – Análise da Área Superficial por BET do $(\text{NH}_4)_3[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]\cdot\text{H}_2\text{O}$	72
Figura 4.13 – Adsorção acumulativa do Volume de Poros por BJH do $(\text{NH}_4)_3[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]\cdot\text{H}_2\text{O}$	73
Figura 4.14 – Diferencial da Adsorção (dV/dm) do Volume de Poros por BJH do $(\text{NH}_4)_3[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]\cdot\text{H}_2\text{O}$	73
Figura 4.15 – Isoterma de Adsorção e Dessorção do $(\text{NH}_4)_3[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]\cdot\text{H}_2\text{O}$ calcinado a 450°C	74
Figura 4.16 – Análise da Área Superficial por BET do $(\text{NH}_4)_3[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]\cdot\text{H}_2\text{O}$ calcinado a 450°C	74
Figura 4.17 – Adsorção acumulativa do Volume de Poros por BJH do $(\text{NH}_4)_3[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]\cdot\text{H}_2\text{O}$ calcinado a 450°C	75
Figura 4.18 – Diferencial da Adsorção (dV/dm) do Volume de Poros por BJH do $(\text{NH}_4)_3[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]\cdot\text{H}_2\text{O}$ calcinado a 450°C	75
Figura 4.19 – Isoterma de Adsorção e Dessorção do $(\text{NH}_4)_3[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]\cdot\text{H}_2\text{O}$ calcinado a 600°C	76
Figura 4.20 – Análise da Área Superficial por BET do $(\text{NH}_4)_3[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]\cdot\text{H}_2\text{O}$ calcinado a 600°C	76

Figura 4.21 – Adsorção acumulativa do Volume de Poros por BJH do $(\text{NH}_4)_3[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]\cdot\text{H}_2\text{O}$ calcinado a 600°C	77
Figura 4.22 – Diferencial da Adsorção (dV/dm) do Volume de Poros por BJH do $(\text{NH}_4)_3[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]\cdot\text{H}_2\text{O}$ calcinado a 600°C	77
Figura 4.23 – Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) do Nb_2O_5 comercial, com ampliações de 1000x (a), 2000x (b), 5000x (c), 10000x (d), 20000x (e) e 40000x (f).....	80
Figura 4.24 – Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS) do Nb_2O_5 comercial.....	81
Figura 4.25 – Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) do $(\text{NH}_4)_3[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]\cdot\text{H}_2\text{O}$, com ampliações de 1000x (a), 2000x (b), 5000x (c), 10000x (d), 20000x (e) e 40000x (f).....	82
Figura 4.26 – Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS) do $(\text{NH}_4)_3[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]\cdot\text{H}_2\text{O}$	83
Figura 4.27 – Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) do $(\text{NH}_4)_3[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]\cdot\text{H}_2\text{O}$ calcinado a 200°C , com ampliações de 1000x (a), 2000x (b), 5000x (c), 10000x (d), 20000x (e) e 40000x (f).....	84
Figura 4.28 – Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS) do $(\text{NH}_4)_3[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]\cdot\text{H}_2\text{O}$ calcinado a 200°C	85
Figura 4.29 – Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) do $(\text{NH}_4)_3[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]\cdot\text{H}_2\text{O}$ calcinado a 300°C , com ampliações de 1000x (a), 2000x (b), 5000x (c), 10000x (d), 20000x (e) e 40000x (f).....	86
Figura 4.30 – Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS) do $(\text{NH}_4)_3[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]\cdot\text{H}_2\text{O}$ calcinado a 300°C	87
Figura 4.31 – Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) do $(\text{NH}_4)_3[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]\cdot\text{H}_2\text{O}$ calcinado a 450°C , com ampliações de 1000x (a), 2000x (b), 5000x (c), 10000x (d), 20000x (e) e 40000x (f).....	88
Figura 4.32 – Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS) do $(\text{NH}_4)_3[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]\cdot\text{H}_2\text{O}$ calcinado a 450°C	89
Figura 4.33 – Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) do $(\text{NH}_4)_3[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]\cdot\text{H}_2\text{O}$ calcinado a 600°C , com ampliações de 1000x (a), 2000x (b), 5000x (c), 10000x (d), 20000x (e) e 40000x (f).....	90
Figura 4.34 – Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS) do $(\text{NH}_4)_3[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]\cdot\text{H}_2\text{O}$ calcinado a 600°C	91

Figura 4.35 – Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) do $(\text{NH}_4)_3[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]\cdot\text{H}_2\text{O}$ calcinado a 700°C , com ampliações de 1000x (a), 2000x (b), 5000x (c), 10000x (d), 20000x (e) e 40000x (f).....	92
Figura 4.36 – Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS) do $(\text{NH}_4)_3[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]\cdot\text{H}_2\text{O}$ calcinado a 700°C	93
Figura 4.37 – Superfície de resposta da conversão do ácido oleico na reação de esterificação em função da temperatura de calcinação do complexo e a razão álcool/ácido oleico.....	97
Figura 4.38 – Curvas de contorno da conversão do ácido oleico na reação de esterificação em função da temperatura de calcinação do complexo e a razão álcool/ácido oleico	97
Figura 4.39 – Superfície de resposta da conversão do ácido oleico na reação de esterificação em função da temperatura de calcinação do complexo e a percentual mássico de catalisador	99
Figura 4.40 – Curvas de contorno da conversão do ácido oleico na reação de esterificação em função da temperatura de calcinação do complexo e a percentual mássico de catalisador.....	99
Figura 4.41 – Superfície de resposta da conversão do ácido oleico na reação de esterificação em função da razão álcool/ácido oleico e a percentual mássico de catalisador	101
Figura 4.42 – Curvas de contorno da conversão do ácido oleico na reação de esterificação em função da razão álcool/ácido oleico e a percentual mássico de catalisador	101
Figura 4.43 – Gráfico da relação entre a conversão experimental e a conversão predita pelo modelo empírico	102
Figura 4.44 – Gráfico de desejabilidade das condições ótimas para a reação de esterificação com o catalisador	103
Figura 4.45 – Cinética da reação de esterificação do ácido oleico com e sem o catalisador de nióbio	107
Figura 4.46 – Modelo cinético da reação de esterificação do ácido oleico com catalisador de nióbio	109

Lista de Tabelas

Tabela 2.1 – Porcentagem de ácidos graxos presentes em diversos tipos de óleos e gorduras	20
Tabela 2.2 – Propriedades físico-químicas de diversos óleos e gorduras	21
Tabela 2.3 – Vantagens e desvantagens de diferentes tipos de catalisadores utilizados na produção de biodiesel	31
Tabela 2.4 – Propriedades físico-químicas do Nióbio.....	34
Tabela 2.5 – Principais espécies minerais de nióbio	35
Tabela 2.6 – Atividade e seletividade do $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ e outros catalisadores sólidos ácidos para a esterificação do ácido acético e álcool etílico. ^a	39
Tabela 3.1 – Matriz de planejamento fatorial 2^3 composto central para a reação de esterificação do ácido oleico.....	55
Tabela 3.2 – Modelos estatísticos de regressão para o planejamento experimental.....	57
Tabela 4.1 – Resultado da Análise Termogravimétrica (TG/DTG) do $(\text{NH}_4)_3[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$	64
Tabela 4.2 – Síntese da Análise da Área Superficial, Volume e Tamanho de Poros dos materiais analisados.....	68
Tabela 4.3 – Composição elementar da Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS) do Nb_2O_5 comercial.....	81
Tabela 4.4 – Composição elementar da Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS) do $(\text{NH}_4)_3[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$	83
Tabela 4.5 – Composição elementar da Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS) do $(\text{NH}_4)_3[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$ calcinado a 200°C	85
Tabela 4.6 – Composição elementar da Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS) do $(\text{NH}_4)_3[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$ calcinado a 300°C	87
Tabela 4.7 – Composição elementar da Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS) do $(\text{NH}_4)_3[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$ calcinado a 450°C	89
Tabela 4.8 – Composição elementar da Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS) do $(\text{NH}_4)_3[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$ calcinado a 600°C	91

Tabela 4.9 – Composição elementar da Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS) do $(\text{NH}_4)_3[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]\cdot\text{H}_2\text{O}$ calcinado a 700°C	93
Tabela 4.10 – Dados experimentais obtidos do planejamento fatorial 2^3 composto para a reação de esterificação do ácido oleico com metanol.....	94
Tabela 4.11 – Parâmetros e MS Residual dos modelos de regressão para a conversão do ácido oleico na reação de esterificação em função da temperatura de calcinação do complexo (T) e a razão álcool/ácido oleico (R).....	96
Tabela 4.12 – Parâmetros e MS Residual dos modelos de regressão para a conversão do ácido oleico na reação de esterificação em função da temperatura de calcinação do complexo (T) e da percentual mássico de catalisador (C)	98
Tabela 4.13 – Parâmetros e MS Residual dos modelos de regressão para a conversão do ácido oleico na reação de esterificação em função da razão álcool/ácido oleico (R) e a percentual mássico de catalisador (C).....	100
Tabela 4.14 – Comparação entre o ponto ótimo experimental e o ponto ótimo estatístico....	104
Tabela 4.15 – Resultado de conversões na reação esterificação de ácidos graxos com catalisador de nióbio na literatura.....	105
Tabela 4.16 – Dados cinéticos da reação de esterificação metílica do ácido oleico com e sem a presença do catalisador.....	106
Tabela 4.17 – Estimação de parâmetros para as constantes do modelo cinético para a reação de esterificação do ácido oleico com o catalisador.....	108
Tabela 4.18 – Conversão estimada e erro residual usando o modelo cinético para a reação de esterificação do ácido oleico com o catalisador	109
Tabela 7.1. Especificações do Biodiesel	120
Tabela 7.2. Ponto de Entupimento de Filtro a Frio	122

Capítulo 1

Introdução

1. Introdução

Atualmente a humanidade vem sofrendo como consequência do abuso tanto de suas fontes de energia quanto ao uso dessas para atender as nossas necessidades diárias.

Durante milênios a energia dominada pelo homem, que tanto proporcionou a transformação do meio para a sua sobrevivência e conforto, sofreu algumas mudanças em suas fontes primárias. Contudo nos últimos séculos a matriz energética mundial mudou consideravelmente para a dependência de uma fonte de energia esgotável, porém versátil, os combustíveis fósseis. Esse foco energético proporcionou um grande e inegável avanço na tecnologia humana. Desde o uso do carvão nas primeiras máquinas a vapor, passando pela Revolução Industrial, caminhando até o uso dos derivados de petróleo como uma das principais fontes energéticas mundiais, a humanidade desenvolveu uma considerável tecnologia, na fabricação de novos materiais, no desenvolvimento de novos meios de transporte, e até na concepção de fármacos e aditivos alimentares advindos do petróleo. Contudo, a escolha por essa vida sujeita ao luxo advindo do petróleo, exigiu do ser humano um preço alto a ser pago, e a dívida só aumenta.

Devido às constantes emissões dos gases de efeito estufa, proveniente da combustão dessas fontes de energia fóssil, gerou-se um incremento progressivo do processo natural de efeito estufa, aumentando as proporções do tão noticiado aquecimento global. Evidentemente que os combustíveis provenientes do petróleo e carvão não são os únicos responsáveis pelo aquecimento. Outros fatores também estão envolvidos direta ou indiretamente nesse processo.

Existe hoje também, a necessidade de uma renovação nessa matriz energética que passa por questões econômicas e técnicas. Visto que, a produção de petróleo ultrapassou o seu ápice e tende a um processo de decréscimo, que mesmo com o descobrimento de novos campos petrolíferos, o consumo mundial ainda está em um crescimento significativamente mais ascendente que a produção. Desta forma, a era do petróleo tenderá a ser passada não pela falta de petróleo, mas por uma necessidade energética e ambiental (BOYLE, 2004).

Dessa maneira, uma excelente proposta para essa crise bivalente seria o desenvolvimento e uso de cada vez mais de tecnologia renováveis. Dentre elas se destaca a produção de bicombustíveis, cujo dois principais atores dessa “onda verde”, são o etanol e o biodiesel.

A tecnologia de fabricação do biodiesel já está bem desenvolvida, contudo uma série de melhorias do processo ainda está sendo estudada e implantada. Porém ainda persiste, em

fase industrial, dificuldades a serem contornadas, dentre estas, principalmente a produção de grande quantidade de efluentes proveniente da etapa de purificação do biodiesel, devido exclusivamente, ao catalisador empregado para a transesterificação do óleo vegetal.

Visto que em quase toda a totalidade de usina de produção de biodiesel no Brasil e no mundo fazem uso da catálise homogênea, principalmente com álcalis de sódio ou potássio e algumas com ácidos fortes. Ressalta-se que nos processos com catálise homogênea utilizando álcalis de sódio, potássio ou mesmo ácidos fortes, a geração de efluentes é inevitável uma vez que, as fases constituintes (matéria gordurosa, óleo vegetal ou mesmo o biodiesel) podem ficar impregnadas com o catalisador usado mesmo que este seja neutralizado em uma etapa posterior. A geração de grandes quantidades de efluentes na produção de biodiesel é um dos problemas que precisa ser solucionado para que este biocombustível possa ser considerado como uma fonte de energia limpa propriamente dita. Portanto, se torna imprescindível a pesquisa, o desenvolvimento e avaliação de novos materiais catalíticos no processo de transesterificação dos óleos vegetais que possam substituir aqueles utilizados na catálise homogênea a fim de contornar esse problema.

Catalisadores sólidos podem ser facilmente removidos de um meio reacional líquido através de operações unitárias simples como filtração, peneiramento ou outro processo conveniente, após o término da reação, evitando assim a geração do efluente ou contribuindo significativamente para a sua redução.

Visto que a reação de produção do biodiesel a partir de óleos vegetais via reação de transesterificação é uma reação complexa, devido à grande variabilidade da composição do óleo vegetal, o presente trabalho optou por realizar o estudo cinético e catalítico preliminar. Utilizando para isso um dos principais constituintes de diversos óleos vegetais, o ácido oleico, como uma molécula modelo em uma reação de esterificação, tendo este procedimento sido utilizado por outros pesquisadores (REGUERA, et al., 2004), (LEÃO, 2009), (GONÇALVES, et al., 2011), com o objetivo de simplificar inicialmente o meio de estudo e facilitar a quantificação dos resultados.

Para a catálise dessa reação foi escolhido um catalisador a base de nióbio, pois esse tipo de catalisador já possui diversas aplicações na indústria química e podem ser citados como dos poucos catalisadores heterogêneos a serem utilizados na indústria do biodiesel, como o caso registrado de sua aplicação em uma usina de biodiesel de óleo de palma, no Estado do Pará (CORDEIRO, et al. 2011). Além da importância estratégica nacional do uso e da pesquisa do nióbio, visto que este é um metal cujas as reservas mundiais se encontram em quase sua totalidade no Brasil. Desta forma, o material em estudo é o pentóxido de nióbio

(Nb₂O₅) obtido pela rota de síntese aqui detalhada, sendo produzido pela calcinação de um complexo organometálico, o tris-oxalato-oxiniobato de amônio hidratado ((NH₄)₃[NbO(C₂O₄)₃].H₂O). Esse material foi escolhido devido às suas características morfológicas e catalíticas distintas do pentóxido de nióbio (Nb₂O₅) utilizado em outras pesquisas que usaram esse mesmo material como catalisador para a produção de biodiesel. Essas características serão melhor discutidas nos capítulos posteriores.

Desta maneira o presente trabalho possui como objetivo principal avaliar o potencial catalítico de um catalisador obtido da calcinação do complexo de nióbio (NH₄)₃[NbO(C₂O₄)₃].H₂O para a reação de esterificação metílica do ácido oleico, assim como avaliar a cinética reacional do mesmo. Para isso, alguns objetivos específicos são estabelecidos, como:

- Caracterizar a morfologia, a cristalografia e composição dos materiais em estudo: óxido de nióbio comercial, complexo de nióbio e o catalisador obtido.
- Avaliar o potencial catalítico na reação de esterificação metílica do ácido oleico com o catalisador obtido usando um planejamento fatorial 2³, utilizando como fatores, a temperatura de calcinação do catalisador, a razão metanol/ácido oleico e a concentração mássica de catalisador no meio reacional.
- Otimizar estatisticamente os melhores valores para os fatores estudados para a obtenção da melhor conversão de reação com os dados obtidos do planejamento experimental.
- Avaliar a cinética reacional com o catalisador, assim como, estimar os parâmetros cinéticos para um modelo proposto e conhecer quais são as principais forças de interação na reação.

O capítulo 2 desse trabalho tem como objetivo apresentar o material teórico fundamental para a realização da pesquisa, visando expor os principais conceitos usados na catálise heterogênea, assim como os seus mecanismos de catálise. Em seguida, faz-se uma breve discussão sobre a definição química do biodiesel, assim como o histórico das pesquisas desenvolvidas na sua produção e a tecnologia que atualmente é aplicada na maioria das usinas. Terminando é sugerida uma revisão dos principais catalisadores já pesquisados e aplicados na produção de biodiesel e as mais proeminentes pesquisas sobre o uso de

catalisadores heterogêneos a base de nióbio em diversas reações químicas e nas reações de esterificação e transesterificação.

O capítulo 3 descreve a metodologia empregada no trabalho, desde os materiais e reagentes utilizados, o aparato experimental e os procedimentos que foram usados para a caracterização dos materiais estudados: óxido de nióbio comercial, complexo de nióbio e o catalisador obtido. Assim como os procedimentos usados no planejamento fatorial nos testes catalíticos e cinéticos, realizados no material para avaliar o potencial catalítico do mesmo.

No capítulo 4 os resultados obtidos em todas as etapas da metodologia usada no trabalho são discutidos e analisados. Nesse capítulo os resultados das etapas de caracterização do material, como a análise termogravimétrica da decomposição do complexo (TG e DTA), e os difratogramas de Raios-X (DRX), análise de área superficial (BET) e microscopia eletrônica de varredura (MEV e EDS) do complexo calcinado em diversas temperaturas são discutidas para se avaliar as diferenças na estrutura desse material em estudo. Também são analisados mediante técnicas estatísticas empíricas e fenomenológicas os resultados obtidos dos testes catalíticos.

Por fim no capítulo 5 as conclusões dos resultados obtidos nas etapas anteriores descrevem o potencial catalítico do catalisador obtido da calcinação de um complexo organometálico na reação de esterificação do ácido oleico. Como também as sugestões e melhorias para o trabalho e possíveis desdobramentos da pesquisa realizada.

Capítulo 2

Revisão Bibliográfica

2. Revisão Bibliográfica

Atualmente os catalisadores heterogêneos são de fundamental importância para a indústria química mundial, onde diversos processos químicos só se mostram economicamente viáveis mediante o uso de catalisadores para reduzir o tempo reacional e os custos operacionais (HAGEN, 2006). Além desse fator crucial, a demanda atual por processos mais ambientalmente amigáveis vêm sendo exigido, e que processos anteriormente poluentes sejam substituídos. Dessa forma muitos catalisadores podem ajudar a atingir esse objetivo, principalmente na produção de biodiesel de óleos e gorduras. O biodiesel se apresenta atualmente como uma das melhores alternativas a substituição do diesel de origem fóssil nos motores à combustão interna por compressão. O presente capítulo visa apresentar os principais tópicos sobre catálise heterogênea, assim como na produção do biodiesel e no uso de catalisadores a base de nióbio nas reações de transesterificação e esterificação.

2.1. Catálise Heterogênea

2.1.1. Definições

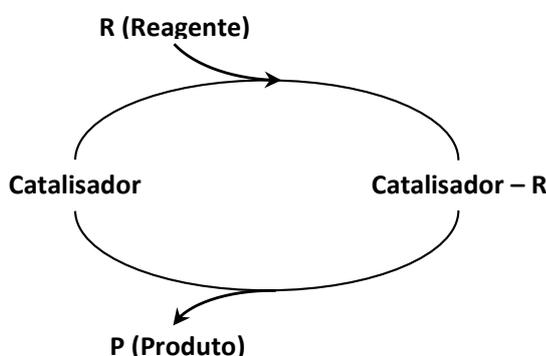
Um catalisador foi definido por J. J. Berzelius em 1836 como sendo um composto, que aumenta a velocidade de uma reação química, mas não é consumido durante a própria reação. Essa definição geralmente desconsidera a possibilidade de pequenas quantidades do catalisador serem perdidas do meio reacional, ou que a atividade catalítica diminua ao longo do tempo. Entretanto uma observação importante a ser feita sobre o catalisador é que este afeta somente a velocidade reacional sem alterar a termodinâmica ou o equilíbrio da reação (CHORKENDORFF e NIEMANTSVERDRIET, 2003).

Essa propriedade do catalisador explica a sua grande utilidade na indústria, pois de certa forma, o catalisador oferece uma rota alternativa para a reação, que é obviamente mais complexa que a reação não catalisada, porém energeticamente mais favorável. A energia de ativação da reação catalisada é significativamente menor do que a reação não catalisada, assim a velocidade da reação se torna maior. Porém, como anteriormente já mencionado, a termodinâmica da reação é imutável, porque a energia livre total da reação catalisada ser igual à da reação não catalisada, sendo assim, se a reação é termodinamicamente desfavorável a presença do catalisador não afetará essa realidade. Além de que o equilíbrio da reação

também não ser afetado, uma vez que o catalisador aumentará a velocidade tanto no sentido direto quanto no sentido inverso da reação (HAGEN, 2006).

Para explicar a ação dos catalisadores, pode-se supor que as moléculas dos reagentes são modificadas energeticamente formando intermediários nas regiões próximas ao catalisador e posteriormente este é regenerado ao fim da reação. Assim, a catálise é um processo cíclico: os reagentes são ligados de certa forma com o catalisador, formando complexos intermediários que reagem quimicamente e então os produtos são liberados, se separando do catalisador, regenerando o estado inicial, como pode ser descrito na Figura 2.1.

Figura 2.1 – Ciclo catalítico



Fonte: (HAGEN, 2006)

Os complexos intermediários são na maioria dos casos muito reativos e difíceis de detectar. Em teoria, um catalisador ideal não deve ser consumido, mas este não é o caso na prática, devido a reações concorrentes, o catalisador é submetido a alterações químicas, o que pode diminuir a sua atividade catalítica, esse processo é chamado de desativação do catalisador (ROTHENBERG, 2008). Assim, os catalisadores devem ser regenerados ou periodicamente substituídos em processos reais.

Normalmente a seleção de um catalisador dependerá de diversos fatores, e geralmente não é muito bem entendida, e muitas vezes se fez necessário um longo procedimento de tentativas e erro a fim de se produzir um catalisador satisfatório para o processo estudado (LEVENSPIEL, 2000). Porém com o desenvolvimento de melhores métodos de caracterização de catalisadores obteve-se um avanço no conhecimento básico em catálise, facilitando o entendimento dos fenômenos superficiais e interfaciais. Os métodos químicos e físico-químicos, mas principalmente os métodos físicos de superfície e de interfaces, permitindo um maior avanço no conhecimento dos fenômenos que envolvem a reação

química. Assim, atualmente a seleção do catalisador depende tanto da engenharia de processos, termodinâmica, cinética química, fenômenos de transferência de massa, calor e difusão, quanto dos estudos de fator de escala e viabilidade técnica e econômica, que são decisivos na escolha do catalisador existente ou novo (SCHMAL, 2011).

Os diversos tipos de catalisadores existentes podem ser classificados em três principais grupos (HAGEN, 2006):

- **Catalisadores homogêneos:** substâncias com propriedades catalíticas que possuem o mesmo estado físico dos reagentes e ficam dissolvidos no meio reacional, normalmente são líquidos ou gasosos.
- **Catalisadores heterogêneos:** substâncias com propriedades catalíticas que se apresentam em estado físico diferente dos reagentes, normalmente são sólidos dispersos em um meio reacional líquido, ou sólidos porosos fixos permeados por um fluxo de gases ou líquidos reagentes.
- **Enzimas:** são proteínas moleculares, normalmente na forma coloidal, produzida dentro de estruturas celulares que possuem a função de biocatalisadores em diversas reações bioquímicas no metabolismo dos seres vivos. Podendo ser isoladas, purificadas e utilizadas em reações químicas específicas.

Porém para que determinada substância seja considerada um catalisador para uma reação química específica, é necessário que esta substância, apresente certas propriedades catalíticas que permitam acelerar essa reação. Dentre as diversas propriedades existentes podemos citar principalmente (HAGEN, 2006):

- **Atividade:** caracteriza o quanto a cinética da reação é aumentada na presença do catalisador em relação à mesma reação, nas mesmas condições operacionais sem a presença do catalisador. Quantificada pela razão entre a velocidade da reação não catalisada e a velocidade da reação com o catalisador.
- **Seletividade:** determina o quanto o catalisador irá afetar a cinética de uma reação específica sem aumentar a cinética de reações paralelas e concorrentes. Quantificada pela fração reagente inicial que foi convertida no produto desejado.

- **Estabilidade:** define a capacidade do catalisador em manter as suas propriedades catalíticas sem sofrer degradação química, térmica ou mecânica ao longo da reação química, ou durante uma série de reações com o mesmo catalisador. Normalmente quantificada através do acompanhamento da atividade e seletividade ao longo do tempo ou de uma série de reações químicas sucessivas.

Existem outras propriedades que também são de grande influência na escolha de um determinado catalisador para determinada reação química, contudo estas três propriedades são consideradas fundamentais para a seleção eficiente de um catalisador de acordo com a ordem de prioridade de importância:

Seletividade > Estabilidade > Atividade

A relação entre essas propriedades permite fazer uma análise de quais são os principais atributos de um bom catalisador (SCHMAL, 2011):

- Apresentar uma boa seletividade para a produção dos produtos desejados e de produção mínima de subprodutos indesejáveis.
- Atingir taxas adequadas de reação nas condições de reação desejadas do processo (lembrando que a obtenção de uma boa seletividade é geralmente mais importante do que atingir a atividade catalítica elevada).
- Mostrar desempenho estável em condições de reação, durante longos períodos, ou deveria ser possível ser regenerado por tratamento adequado do catalisador desativado.
- Ter boa acessibilidade dos reagentes e produtos para os sítios ativos de tal forma que as elevadas taxas podem ser alcançadas por unidade de volume do reator.

Dessa forma, é possível selecionar um catalisador específico para uma determinada reação química. A indústria química possui diversas aplicações desses catalisadores, mas ainda existe um grande espaço para a pesquisa e desenvolvimento de novos catalisadores e processos mais eficientes em diferentes campos da indústria, tanto em processo homogêneos, heterogêneos ou híbridos. Vários catalisadores que já são utilizados há décadas podem ser

otimizados, melhorando o seu desempenho e sua estabilidade em condições que naturalmente levam a sua desativação ou envenenamento. Atualmente essa busca vem sendo conduzida para a chamada catálise ambiental, que visa desenvolver novos catalisadores para a despoluição atmosférica ou de efluentes líquidos ou na substituição de catalisadores menos poluentes (SCHMAL, 2011), onde as pesquisas por catalisadores alternativos para produção de biodiesel vêm se desenvolvendo e crescendo ao longo dos anos (CHOUHAN e SARMA, 2011).

Dentro desse raciocínio há a necessidade de descobrir novos materiais, dentre eles, os sistemas nanoestruturados são de grande interesse, tanto do ponto de vista da ciência fundamental da catálise quanto das aplicações tecnológicas. Normalmente pode-se conceituar um material como nanoestruturado quando contenha grãos, *clusters*, lamelas ou filamentos de dimensões inferiores a 10 nm, contanto que suas propriedades difiram daquelas dos sólidos estendidos (SCHMAL, 2011). Pois o tamanho das unidades primárias desses materiais e a alta razão superfície/volume resultam em propriedades mecânicas, ópticas, eletrônicas e magnéticas singulares, além de serem ressaltadas as propriedades associadas a diferentes morfologias, em que atividades e seletividades são fortemente afetadas pela forma e pelo tamanho da partícula e, no caso de fases cristalinas, pela orientação e exposição diferencial das faces cristalinas.

As reações que sofrem influência dos fatores citados anteriormente (morfológicos) são conhecidas como reações sensíveis à estrutura do catalisador. Com a diminuição do tamanho da partícula, ocorre um aumento da razão superfície/volume comparada com o material não nanoestruturado, e assim proporciona excelentes características de reatividade (SCHMAL, 2011).

2.1.2. Mecanismo da catálise heterogênea

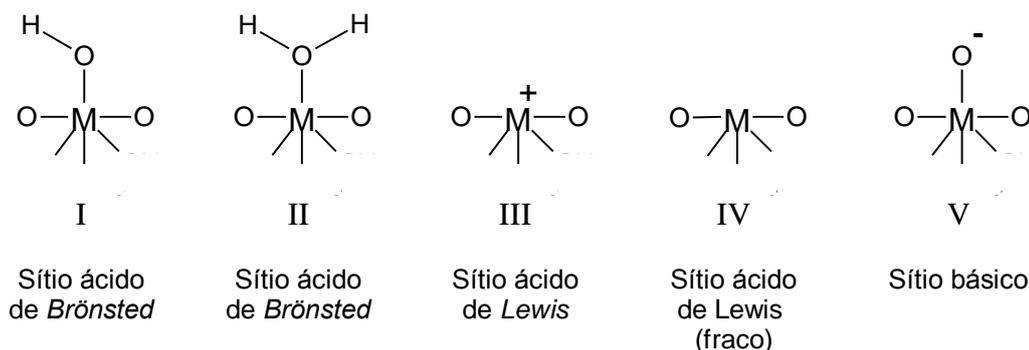
As reações químicas via catálise heterogênea ocorrem através de um mecanismo de várias etapas sucessivas, onde cada etapa pode ter uma maior ou menor influência em toda cinética reacional, dependendo da relação entre elas (LEVENSPIEL, 2000). Essas etapas são:

- (1) Difusão do reagente no meio reacional até interface próxima a superfície da partícula do catalisador.
- (2) Difusão do reagente da interface próxima a superfície até o interior da partícula através dos poros do catalisador.

- (3) Adsorção do reagente na superfície do catalisador, no chamado sítio ativo.
- (4) Conversão química do reagente em produto no sítio ativo.
- (5) Dessorção do produto gerado pelo sítio ativo.
- (6) Difusão do produto gerado do interior do catalisador para a interface próxima a superfície através dos poros do catalisador.
- (7) Difusão do produto gerado da interface próxima superfície da partícula do catalisador para o meio reacional.

Nessas etapas o sítio ativo dependerá muito da natureza do catalisador e da sua interação com os reagentes. A principal propriedade que caracteriza o tipo de sítio ativo é a acidez superficial, onde existem cinco tipos de sítios ativos localizados na superfície dos catalisadores sólidos, principalmente os óxidos metálicos, como podem ser observados na Figura 2.2.

Figura 2.2 – Natureza e estrutura química dos sítios ativos



Fonte: (MORAIS, 1991)

Os prótons ligados ao íon metálico na superfície dos sólidos através do átomo de oxigênio (estruturas I e II) são sítios ácidos do tipo Brønsted. O sítio ácido de Brønsted é capaz de transferir um próton do sólido para a molécula, desta forma, um íon é gerado e existe uma interação íon-dipolo com o sólido. O átomo metálico superficial coordenativamente insaturado, com carga positiva ou não, representa o sítio ácido do tipo Lewis (estruturas III e IV), o qual é capaz de receber um par de elétrons da molécula adsorvida, sendo então formada uma ligação coordenativa com a superfície. O átomo de oxigênio coordenativamente ligado ao átomo metálico é visualizado como um sítio básico (estrutura V) (MORAIS, 1991).

A atividade catalítica sobre óxidos envolve o oxigênio atômico da rede cristalina, que pode participar da reação, principalmente nas oxidações seletivas. Isso se explica pelo fato de

que os ânions O^{2-} da superfície possuem ligações mais fracas com a subcamada e que durante a reação podem incorporar-se na molécula reagente.

Os óxidos iônicos são do tipo M^+ (cátions) e O^{2-} (ânions). Para criar uma superfície iônica, a ligação $M-O$ deve romper-se, criando cargas compensadas. Se tiver mais cargas positivas (aceitando elétrons), têm-se sítios tipo Lewis e, se tiver excesso de carga negativa, apresentam-se os sítios tipo Brönsted. Como consequência, as moléculas heterolíticas rompem-se, mas sobre metais são normalmente neutras. Logo a atividade depende do grau de extensão da formação de íons insaturados sobre a superfície. Assim, defeitos estão associados a vacâncias de oxigênios na rede cristalina, expondo os cátions, apresentando altas insaturações coordenativas, resultando em forte adsorção das moléculas. Por exemplo, CO e H_2 não são adsorvidos sobre o TiO_2 , quando apresenta uma estrutura de plano perfeito, mas podem ser adsorvidos nos defeito da estrutura. Óxidos ou metais de transição podem apresentar mais de um estado de oxidação e no estado de oxidação mais baixo, são bastante reativos (SCHMAL, 2011).

A reatividade a qual depende do tipo do sítio ativo, pode ser quantificada pela força ácida do sólido, que é determinada pela sua habilidade de mudar uma base orgânica neutra, adsorvida no sólido, na sua forma ácida conjugada. Isto pode ocorrer pela transferência de prótons de um sítio ácido de Brönsted para a base adsorvida. A força ácida pode ser expressa pela função acidez de Hammett (H_o) como apresenta a Equação (1):

$$H_o = pK_a + \log [B]/[BH^+] \quad (1)$$

A mudança da base em seu ácido conjugado também pode ocorrer um sítio de Lewis pela transferência de um par de elétrons da molécula adsorvida ao sítio, formando assim um produto de adição ácida. Nesse caso a função acidez de Hammet é dada pela Equação (2):

$$H_o = pK_a + \log [B]/[AB] \quad (2)$$

Onde K_a representa a constante de equilíbrio de dissociação do catalisador ácido e o $pK_a = -\log K_a$. Sendo $[B]$ e $[BH^+]$ as concentrações da base neutra e do seu ácido conjugado e $[AB]$ a concentração do produto de adição ácida formado pela adsorção de B sobre o sítio de Lewis (MORAIS, 1991).

Esse conceito de acidez do sítio ativo é fundamental para determinar a força catalítica da substância, visto que muitas reações químicas são melhor catalisadas com materiais que

apresentam uma grande força ácida. Como é o caso da reação de transesterificação de óleos ou gorduras para a produção de biodiesel através de catalisadores ácidos como o óxido de nióbio.

2.2. Biodiesel

2.2.1. Definição de biodiesel

Ao longo da história recente, diversos países desenvolveram estratégias para diminuir a crise energética e ambiental causada pela dependência quase que irrestrita dos combustíveis de origem fóssil. Dentre essas estratégias, uma que vêm se destacando no cenário mundial é o biodiesel, um combustível que permite o seu uso como substituto principal dos combustíveis do tipo diesel, utilizados em motores de combustão por compressão.

A legislação brasileira, no Art. 4º da Lei nº 11.097, de 13 de janeiro de 2005 no Art. 4º (BRASIL, 2005), define o biodiesel como sendo:

Biodiesel - Biocombustível derivado de biomassa renovável para uso em motores a combustão interna com ignição por compressão ou, conforme regulamento, para geração de outro tipo de energia, que possa substituir parcial ou totalmente combustíveis de origem fóssil.

Essa conceituação do biodiesel é compartilhada por Ma e Hanna (1999) que definem o biodiesel simplesmente como um combustível alternativo ao diesel, produzido de fontes biológicas renováveis como óleos vegetais e gorduras animais. Discorrendo sobre o uso dessas fontes, Ma e Hanna (1999) apresentam como possibilidades de biodiesel o uso *in-natura* de óleos e gorduras, ou em mistura com o diesel, ou utilizado após tratamento térmico, ou finalmente após o processo químico de transesterificação, tornando-se em alquil ésteres.

Porém essa definição se torna muito abrangente, permitindo que qualquer combustível de biomassa, como os óleos vegetais *in-natura*, ésteres de triacilglicerídeos, ou o H-Bio (mistura de óleo vegetal e óleo diesel com posterior tratamento térmico), que possa ser utilizado em motores de combustão interna de ignição por compressão seja classificado como biodiesel.

A Resolução da ANP nº 14, de 11 de maio de 2012 no Art. 2º, inciso I, (ANP, 2012) é mais restrita na definição de biodiesel, como sendo:

Biodiesel – combustível composto de alquil ésteres de ácidos carboxílicos de cadeia longa, produzido a partir da transesterificação e ou/esterificação de matérias graxas, de gorduras de origem vegetal ou animal, e que atenda a especificação contida no Regulamento Técnico nº 4/2012, parte integrante desta Resolução.

Essa descrição permite uma classificação mais rigorosa quimicamente sobre qual espécie de biocombustível pode ser chamada de biodiesel, com especificações físico-químicas bem claras, que no Brasil são estabelecidas pelo Regulamento Técnico em anexo a Resolução, ver Tabela 7.1 dos anexos. Essa definição é compartilhada de maneira semelhante por vários outros autores de diversos países (PINTO, GUARIEIRO, et al., 2005), (DABDOUB e BRONZEL, 2009), (KNOTHE, GERPEN, et al., 2006), (LEUNG, WU e LEUNG, 2010), com as suas próprias especificações técnicas, é atualmente a mais usada na literatura, portanto a que será empregada nesse trabalho.

2.2.2. Histórico da produção do biodiesel

O uso de óleos vegetais como combustíveis para motores de combustão interna deriva desde a concepção do primeiro motor idealizado por Rudolf Diesel em 1823. Inicialmente o motor desenvolvido por Rudolf Diesel não foi projetado para funcionar com óleo vegetal, mas com combustível derivado de petróleo. Contudo em 1900 a companhia francesa Otto durante a Exposição de Paris realizou testes com o motor de Diesel utilizando óleo vegetal de amendoim, o motor construído para operar com petróleo funcionou perfeitamente com óleo vegetal sem quaisquer modificações. Tal fato chamou atenção do próprio Rudolf Diesel, que anos mais tarde conduziu testes semelhantes com óleos vegetais e se tornou um defensor pioneiro do uso de biocombustíveis no início do século XX (KNOTHE, GERPEN, et al., 2006).

Dentre as suas declarações incentivando o uso dessa nova fonte de energia existe uma em 1913 (KNOTHE, GERPEN, et al., 2006) que pode ser considerada visionária para os dias atuais:

O fato de que óleos vegetais possam ser utilizados com facilidade parece ser insignificante para os dias de hoje, mas estes óleos podem talvez se tornar importantes no futuro, da mesma forma como são importantes nos dias de hoje os óleos minerais e os produtos do alcatrão. Doze anos atrás, os últimos não estavam muito mais desenvolvidos do que os óleos vegetais nos dias de hoje e, mesmo assim, atingiram a importância que lhes é hoje conferida. Ninguém pode prever a importância futura que estes óleos terão para o

desenvolvimento das colônias. De qualquer forma, eles permitiram demonstrar que a energia dos motores poderá ser produzida com o calor do Sol, que sempre estará disponível para fins agrícolas, mesmo quando todos os nossos estoques de combustíveis sólidos e líquidos estiverem exauridos.

Apesar dessa visão futurista do uso dos óleos vegetais como fonte de energia renovável para os motores de combustão, a alta viscosidade e problemas técnicos do uso prolongado desses óleos impossibilitou que os mesmos fossem utilizados em larga escala. Segundo Ramos, Silva, et al. (2011) esse problemas operacionais podem causar:

- Ocorrência de gomas durante a estocagem dos óleos e diminuição da eficiência de lubrificação, devido às reações de oxidação e polimerização dos mesmos (principalmente no caso de óleos insaturados);
- Obstrução dos filtros de óleo e bicos injetores;
- Diluição parcial do combustível no lubrificante;
- Comprometimento da durabilidade do motor e aumento em seus custos de manutenção;
- Produção de acroleína durante a combustão, uma substância altamente tóxica e cancerígena, formada pela decomposição térmica do glicerol.

Por isso se tornou necessário alguma alternativa ao diesel de petróleo, mas que ainda utilizasse os óleos e gorduras renováveis como matéria prima energética, sem apresentar as desvantagens do uso *in natura*. Diversas propostas foram feitas, desde o aquecimento do óleo para diminuir a sua viscosidade, craqueamento do óleo e até o uso de microemulsões (MA e HANNA, 1999). Contudo a opção de converter quimicamente o óleo vegetal ou gordura animal em uma substância com propriedades físico-químicas semelhantes ao do diesel de petróleo, através da reação de transesterificação, apresentou-se como uma das opções mais viáveis (VASUDEVAN e BRIGGS, 2008).

Dabdoub e Bronzel (2009) declaram que a primeira menção da transesterificação de um óleo vegetal foi feita pelo pesquisador belga Charles George Chavanne em 31 de agosto de 1937. Nessa data Chavanne realizou o depósito de uma patente na Bélgica (*Procédé de transformation d'huiles végétales en vue de leur utilisation comme carburants*) com objetivo do uso dessa mistura de ésteres como combustível para motores de combustão interna. Chavanne usou o óleo de palma africana (dendê), com metanol ou etanol na presença de um catalisador, o ácido sulfúrico, para a produção de ésteres metílicos e etílicos de ácidos graxos

de cadeia longa. Um ano posterior Chavanne já realizava testes com esse novo combustível, utilizando-o para mover um ônibus na linha comercial entre as cidades Louvain e Bruxelas, na Bélgica. O desempenho do ônibus que operou com esse biocombustível foi relatado como satisfatório, além de revelar que esses ésteres eram perfeitamente miscíveis em outros combustíveis e a diferença da viscosidade entre os ésteres e o diesel de petróleo foi considerada menor do que aquela relativa ao óleo vegetal de origem (KNOTHE, GERPEN, et al., 2006).

O termo “biodiesel” só foi empregado para caracterizar essa mistura de alquil ésteres de ácidos graxos de cadeia longa com a publicação de um artigo em 1988 por J. Wang (DABDOUB e BRONZEL, 2009). A partir desse artigo é que outros pesquisadores começaram a utilizar a palavra “biodiesel” para esse novo tipo de biocombustível.

No Brasil, a primeira patente requerida de um processo de transesterificação foi descrita em 1980 pelo Engenheiro Químico e Professor Expedito J. S. Parente da Universidade Federal do Ceará através do documento “Processo de produção de combustíveis a partir de frutos ou sementes de oleaginosas” PI-8007957. Essa patente descreve a primeira aplicação industrial brasileira para a produção do biodiesel, contudo devido a uma série de fatores políticos e econômicos da época, houve pouco interesse na implementação desse processo, e tendo decorrido o prazo de validade da patente, ela entrou em domínio público (BIODIESELBR.COM). Nesse trabalho do Prof. Parente a transesterificação ocorre mediante o uso do hidróxido de sódio (ou potássio) como catalisadores alcalinos e de ácidos, como o sulfúrico e o clorídrico, para produzir um combustível semelhante a proposta de Chavanne em 1937. É descrita a possibilidade de separação dos ésteres em frações leves e frações pesadas, através da destilação a vácuo, do biodiesel obtido a partir do óleo de amêndoas do babaçu. A fração de peso molecular mais baixo (fração leve) serviria como substituto do querosene de petróleo (bioquerosene) e a fração mais pesada como substituto de óleo diesel de petróleo (biodiesel). Na mesma patente ainda é descrito o uso de micro-ondas ou de ultrassom para tornar mais eficiente a extração do óleo vegetal (DABDOUB e BRONZEL, 2009).

A partir desses trabalhos diversos outros foram sendo realizados em todo o mundo, desde pesquisas científicas com o objetivo de desenvolver novas tecnologias para a produção do biodiesel até patentes que implementavam muitas dessas pesquisas em escala industrial. Em uma pesquisa realizada por Pinto, Guarieiro, et al. (2005), o número de artigos indexados publicados sobre o biodiesel desde 2000 vêm crescendo cada vez mais, e o número de patentes no mundo também acompanham esse crescimento. Apresentando os Estados Unidos e Alemanha com o maior número de patentes para produção de biodiesel e o Brasil em sexto

lugar. E em relação a artigos científicos publicados, os Estados Unidos, Japão e Espanha se destacavam com maior número de publicações, com o Brasil situando-se após outros países, como Reino Unido, Turquia, Índia, Grécia e Alemanha.

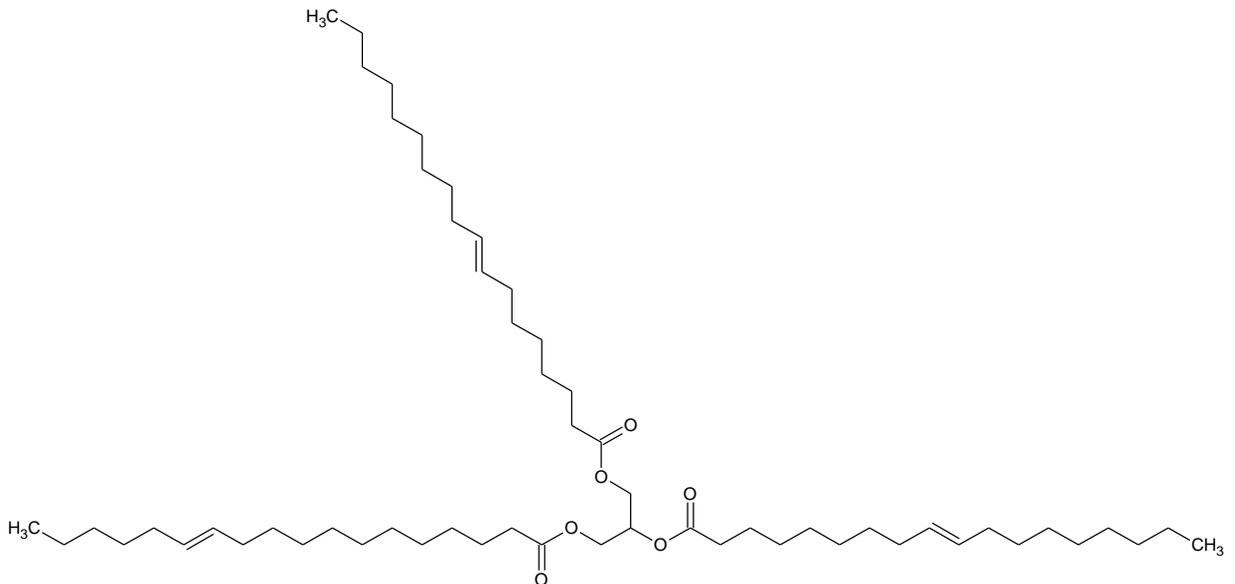
Essas pesquisas e patentes se diversificam em várias propostas na produção de biodiesel. A grande maioria exploravam diversas fontes de óleos e gorduras que poderiam ser utilizadas na transesterificação, indo desde fontes agrícolas como a soja, girassol, palma e outras, até fontes residuais, como óleos de frituras, sebos de animais e outras. Partes dessas pesquisas se concentravam em novas propostas de processo, principalmente na purificação e refino do biodiesel produzido. Mas uma parte considerável dessas pesquisas é feita na elaboração, produção e uso de novos catalisadores que visem principalmente diminuir a grande emissão de efluentes líquidos gerados pelo uso dos catalisadores atuais.

2.2.3. Tecnologia para a produção do biodiesel

2.2.3.1. Reações de transesterificação e esterificação

O principal componente para a produção do biodiesel é uma fonte de triacilglicerídeo oriundos de óleos vegetais ou gorduras animais. Contudo, tanto óleos vegetais quanto as gorduras animais são uma mistura complexas de diversas substâncias, estando presentes compostos glicerídeos e não glicerídeos (FUKUDA, KONDO e NODA, 2001). Os compostos glicerídeos, que correspondem a mais de 95% em massa, são formados por ácidos graxos presentes nessas fontes que estão esterificados com o glicerol, podendo formar monoacilglicerídeos, diacilglicerídeos e triacilglicerídeos, além de fosfatídeos que são ésteres mistos de glicerina e ácidos graxos com o ácido fosfórico (KNOTHE, GERPEN, et al., 2006), (MEHER, SAGAR e NAIK, 2006). A Figura 2.3 apresenta uma representação de uma molécula de triacilglicerídeo formado por três ácidos oleicos ligados a molécula de glicerol, pode-se observar a complexidade da estrutura dessa substância, lembrando que os compostos glicerídeos de um óleo ou gordura podem ser formados por diversos tipos diferentes de ácidos graxos na mesma molécula.

Figura 2.3 – Representação de uma molécula de triacilglicerídeo



Fonte: (GERPEN, 2005)

O restante da composição química de óleos e gorduras é formado por ácidos graxos livres, esteróis, ceras, antioxidantes e vitaminas. Sendo assim a composição de cada óleo ou gordura é muito difícil ser precisamente definida, sendo melhor especificada pela quantidade total de ácidos graxos presente, quer sejam ligados ao glicerol ou livres, conforme mostra a Tabela 2.1 de algumas fontes de óleos e gorduras (LEUNG, WU e LEUNG, 2010), (KNOTHE, GERPEN, et al., 2006), (BALAT e BALAT, 2010). Além disso, a composição dos óleos vegetais pode mudar, de acordo com a variedade da planta, safra, tipo de solo e diversos outros parâmetros para o desenvolvimento do vegetal. No caso das gorduras animais pode variar de acordo com a raça do animal, alimentação e outros parâmetros no seu crescimento.

Tabela 2.1 – Porcentagem de ácidos graxos presentes em diversos tipos de óleos e gorduras

Óleo ou gordura	Palmítico (C16:0)	Palmitoléico (C16:1)	Estearíco (C18:0)	Oléico (C18:1)	Linoléico (C18:2)	Linolênico (C18:3)	Outros ácidos
Algodão	28,3	–	0,9	13,3	57,5	–	–
Amendoim	11,4	–	2,4	48,3	32,0	0,9	9,1
Canola	3,5	0,1	0,9	54,1	22,3	–	0,2
Girassol	6,4	0,1	2,9	17,7	72,9	–	–
Milho	6,0	–	2,0	44,0	48,0	–	–
Palma	42,6	0,3	4,4	40,5	10,1	0,2	1,1
Sebo bovino	29,0	–	24,5	44,5	–	–	–
Soja	11,9	0,3	4,1	23,2	54,2	6,3	–

Fonte: Compilação (LEUNG, WU e LEUNG, 2010), (KNOTHE, GERPEN, et al., 2006) e (BALAT e BALAT, 2010)

Dependendo da composição dos ácidos graxos presentes nos óleos e gorduras, esses apresentam características físico-químicas bem peculiares para cada fonte de matéria-prima, conforme pode ser visto na Tabela 2.2 (LEUNG, WU e LEUNG, 2010), (KNOTHE, GERPEN, et al., 2006), (BALAT e BALAT, 2010) das mesmas fontes vegetais ou animais já citadas anteriormente. Essa variedade de propriedades físico-químicas influencia de maneira direta na escolha de uma determinada fonte de óleo ou gordura para a produção de biodiesel. Certas propriedades serão determinantes para a escolha da fonte de triacilglicerídeo, como por exemplo, o índice de iodo que indica a suscetibilidade do óleo, e respectivamente do biodiesel produzido a ser termo-oxidado. Dessa forma essa propriedade apresenta quais fontes produzirão um biodiesel mais durável. Outras propriedades como índice de acidez, viscosidades e ponto de fulgor também são de suma importância para a seleção de uma determinada matéria-prima. Por exemplo, normalmente as fontes de origem animal tendem a aumentar a sua viscosidade com a diminuição da temperatura, até atingirem um ponto de solidificação, tornando essas fontes pouco atraentes para localidades que apresentam condições climáticas comuns de baixas temperaturas.

Tabela 2.2 – Propriedades físico-químicas de diversos óleos e gorduras

Óleo ou gordura	Índice de Iodo (g I ₂ /100g)	Índice de acidez (mg KOH/g)	Densidade (kg/m ³ em 15°C)	Ponto de Fulgor (°C)	Viscosidade Cinemática (cst em 40°C)	Poder Calorífico Superior (MJ/kg)
Algodão	90 – 119	189 – 198	910	234	18,2	39,5
Amendoim	80 – 106	187 – 196	900	271	22,72	39,8
Canola	94 – 120	167 – 187	914	246	38,2	39,7
Girassol	110 – 143	186 – 194	920	274	32,6	39,6
Milho	103 – 140	187 – 198	910	277	34,9	39,5
Palma	35 – 61	186 – 209	920	267	39,6	–
Sebo bovino	35 – 48	218 – 235	920	–	–	40,05
Soja	117 – 143	218 – 235	910	254	32,9	39,6

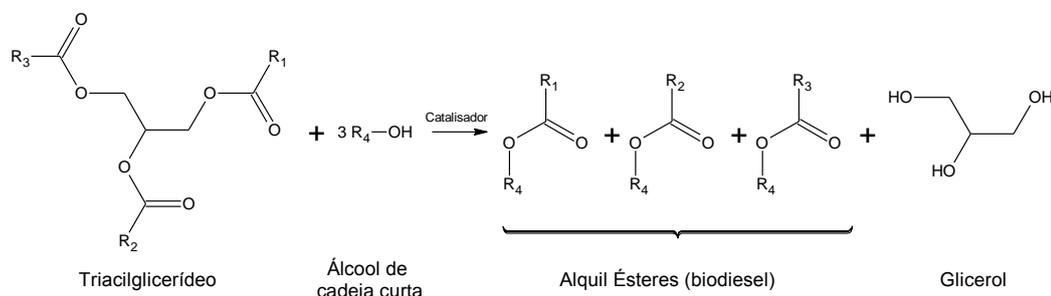
Fonte: Compilação (LEUNG, WU e LEUNG, 2010), (KNOTHE, GERPEN, et al., 2006) e (BALAT e BALAT, 2010)

Com a escolha da fonte de triacilglicerídeo realizada a próxima etapa é a conversão dessa em biodiesel. Para a produção do biodiesel um mol triacilglicerídeo reage com três moles de um álcool de cadeia curta, normalmente o metanol (CH₃OH) ou o etanol (CH₃CH₂OH), com o auxílio de algum catalisador, normalmente uma base forte como o hidróxido de sódio (NaOH) ou hidróxido de potássio (KOH). Essa reação química, chamada de transesterificação, visa principalmente remover a ligação glicerídea dos ácidos graxos componentes do triacilglicerídeo, convertendo assim em uma mistura de três moles de alquil ésteres diferentes para cada tipo de ácidos graxos presentes no óleo ou gordura e um mol de glicerol, como pode ser visto na Figura 2.4. Essa reação química permite que a mistura de alquil ésteres produzidos possuam propriedades químicas e físicas similares ao diesel de petróleo, principalmente quanto à viscosidade do mesmo, permitindo que este possa ser utilizado em motores de combustão interna por compressão (KNOTHE, GERPEN, et al., 2006).

Um ponto importante dessa reação consiste em se utilizar o álcool em excesso para evitar a reversibilidade da reação, e assim conseguir a completa conversão do óleo em biodiesel. Como anteriormente mencionado, nessa reação normalmente utiliza-se um álcool de cadeia curta, metanol (CH₃OH) ou etanol (CH₃CH₂OH), mas também se podem utilizar outros álcoois, como propanol (CH₃CH₂CH₂OH) ou butanol (CH₃CH₂CH₂CH₂OH). Contudo verifica-se que quanto maior a cadeia carbônica do álcool utilizado maior será a dificuldade de se obter um grande rendimento da reação, necessitando de maiores tempos reacionais e

maior concentração de álcool em excesso no sistema, para garantir a completa conversão do óleo em biodiesel.

Figura 2.4 – Reação de transesterificação de um triacilglicerídeo



Onde:

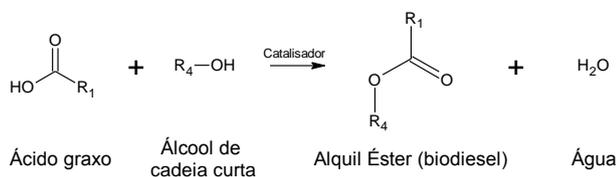
R_1 , R_2 e R_3 são cadeias carbônicas longas de ácidos graxos

R_4 é cadeia carbônica curta, normalmente 1 ou 2 carbonos

Fonte: (KNOTHE, GERPEN, et al., 2006)

Outra reação importante para o processo de produção do biodiesel é a esterificação, que consiste na conversão dos ácidos graxos livres presentes no óleo vegetal ou gordura animal em alquil ésteres, porém como estes não estão ligados à molécula de glicerol, não apresentam essa molécula como subproduto da reação, e sim a água, como pode ser visto na Figura 2.5. Essa reação é importante principalmente quando se possui matérias-primas com alta concentração de ácidos graxos livres, que se forem transesterificados na presença de catalisador básico poderão reagir com o mesmo neutralizando-os em uma reação de saponificação, por isso a reação de esterificação geralmente utiliza-se um catalisador ácido, a fim de evitar essa reação concorrente (KNOTHE, GERPEN, et al., 2006).

Figura 2.5 – Reação de esterificação de um ácido graxo



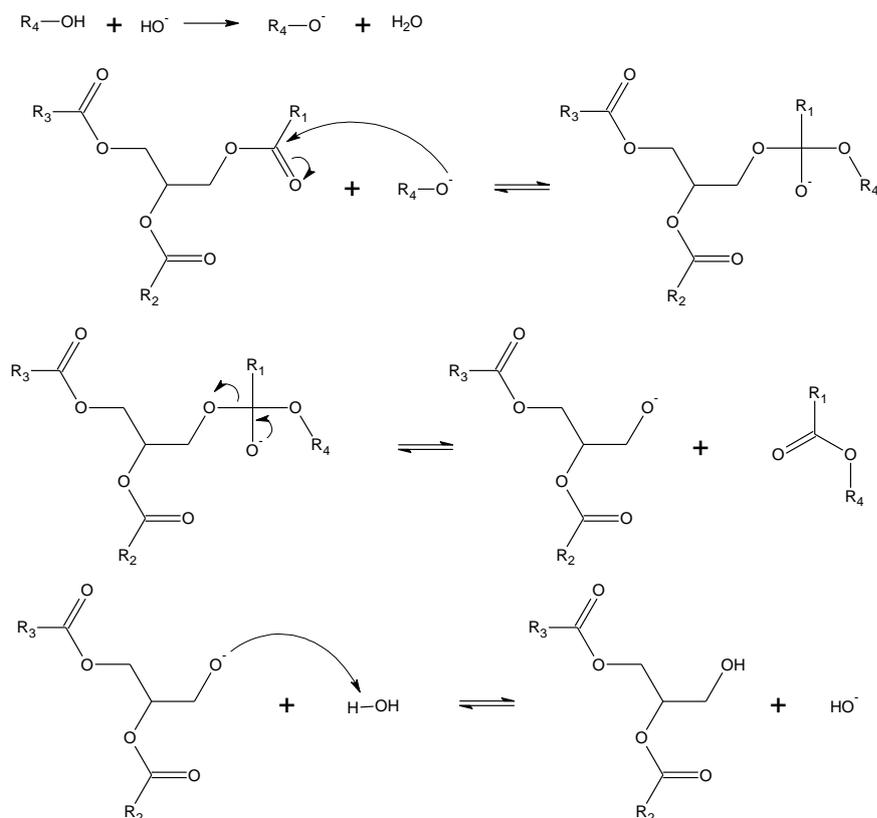
Fonte: (KNOTHE, GERPEN, et al., 2006)

O mecanismo dessas reações químicas, principalmente da reação de transesterificação, dependerá fortemente do tipo de catalisador utilizado no processo, sobretudo concernente à

natureza ácida ou básica do mesmo ou se esse se encontra na forma homogênea ou heterogênea no meio reacional.

A Figura 2.6 abaixo descreve o mecanismo da reação de transesterificação por catálise alcalina em meio homogêneo, que é a mais utilizada industrialmente. Os alcóxidos metálicos são os catalisadores mais utilizados, sendo que estes podem ser adicionados diretamente ao meio reacional ou produzidos *in situ*, mediante a dissolução do NaOH ou do KOH no álcool utilizado como agente de transesterificação. A adição direta de alcóxidos metálicos ao meio reacional é desejável, porque a reação dos íons hidróxido com o álcool gera alcóxido e água, e esta hidrolisa os ésteres graxos, diminuindo assim o rendimento da alcoólise. Os íons alcóxidos, adicionados diretamente ao meio da reação ou produzidos, fazem um ataque nucleofílico no carbono da carbonila do triacilglicerídeo, levando a formação de um intermediário tetraédrico. Este intermediário elimina uma molécula de alquil éster e forma outro íon alcóxido que irá reagir com o hidrogênio da água, gerada na primeira etapa do mecanismo, dando origem a um diacilglicerídeo e restaurando a hidroxila como catalisador ao meio. Com a repetição deste processo por mais dois ciclos tem-se a formação final de três moléculas de alquil ésteres e uma molécula de glicerol (RAMOS, SILVA, et al., 2011).

Figura 2.6 – Mecanismo da reação de transesterificação por catálise alcalina em meio homogêneo

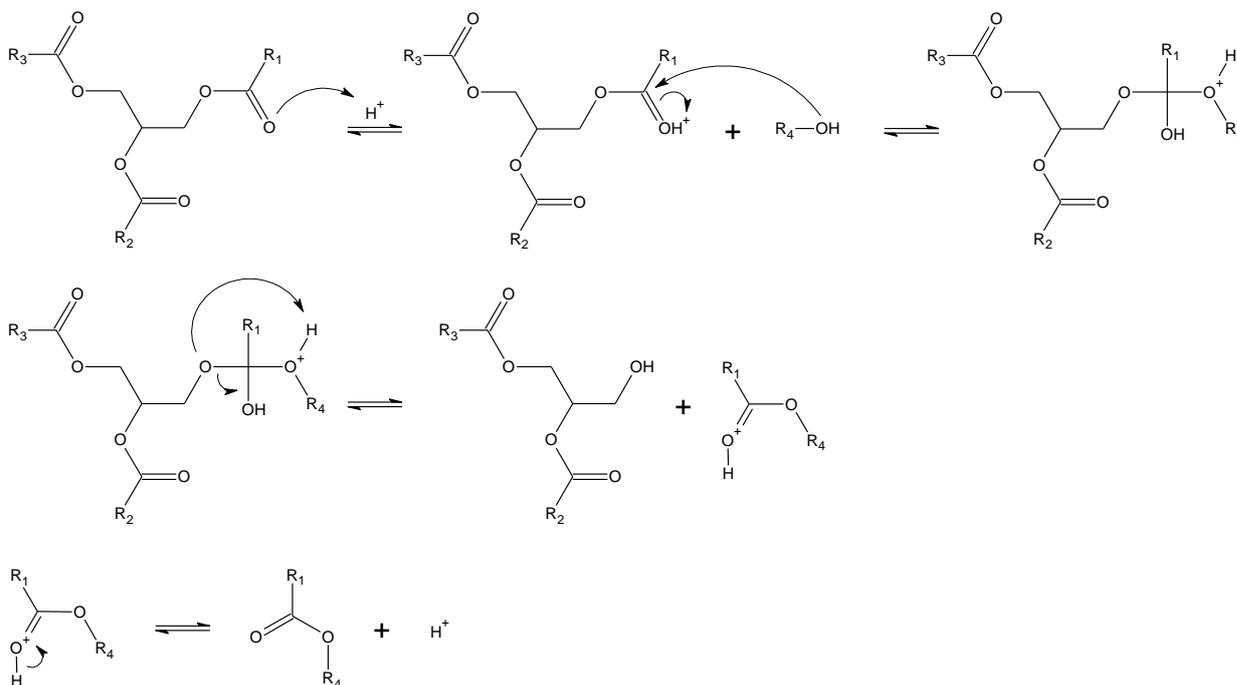


Fonte: (RAMOS, SILVA, et al., 2011)

A transesterificação por catálise ácida em meio homogêneo é mais utilizada industrialmente quando a matéria prima possui maior concentração de ácidos graxos livres. Uma vantagem evidente em relação ao uso de catalisadores alcalinos é que a quantidade de ácidos graxos livres no meio não é relevante, pois estes podem ser esterificados no mesmo vaso de reação. Isto possibilita o uso de matérias-primas de menor valor agregado no processo. Porém, a transesterificação ácida requer condições de trabalho mais enérgicas em relação à alcoólise em meio alcalino. As reações devem ser conduzidas com elevadas razões molares, sendo comum o uso de 30:1. Não o bastante, as reações devem ser realizadas em temperaturas próximas da temperatura de ebulição do álcool utilizado como agente de transesterificação. A cinética de reação também é menos favorecida, sendo comum o uso de pelo menos 3h de reação.

A Figura 2.7 descreve o mecanismo da reação de transesterificação por catálise ácida em meio homogêneo. Os catalisadores mais comuns para uso na alcoólise em meio ácido são os ácidos de Brönsted, como os ácidos sulfúrico e sulfônico.

Figura 2.7 – Mecanismo da reação de transesterificação por catálise ácida em meio homogêneo

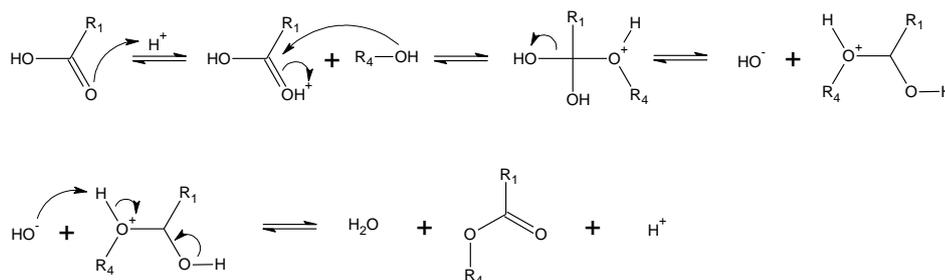


Fonte: (RAMOS, SILVA, et al., 2011)

Neste processo, o grupo carbonila do triacilglicerídeo é protonado, levando a formado de um carbocátion, que em seguida sofre um ataque nucleofílico de álcool e forma um intermediário tetraédrico. Após a transferência de próton, têm-se a formação de um diacilglicerol e uma molécula de alquil éster. O processo é repetido mais duas vezes, levando a formação de mais duas moléculas de alquil éster e uma de glicerol (RAMOS, SILVA, et al., 2011).

O uso de um catalisador ácido no meio para transesterificar o óleo ou gordura em biodiesel também gera a reação de esterificação em paralela, que consiste na conversão dos ácidos graxos livres em alquil ésteres. A Figura 2.8 apresenta o mecanismo de esterificação por catálise ácida em meio homogêneo.

Figura 2.8 – Mecanismo da reação de esterificação de ácido graxo em meio ácido homogêneo

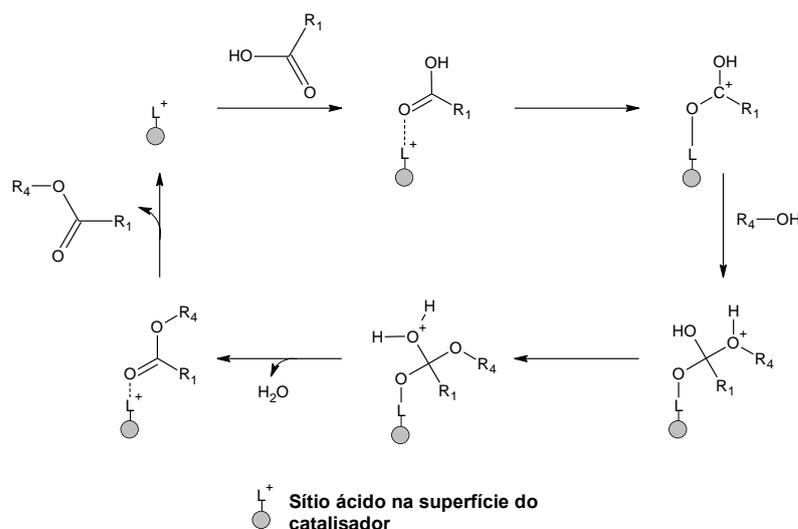


Fonte: (RAMOS, SILVA, et al., 2011)

Nesse mecanismo ocorre uma protonação do grupo carbonila do ácido que leva à formação um carbocátion, que posteriormente sofre um ataque nucleofílico do álcool, produzindo um intermediário instável, que após eliminação de uma hidroxila e um rearranjo eletrônico, gera uma molécula de água e leva à formação do alquil éster e à regeneração do catalisador H⁺ (RAMOS, SILVA, et al., 2011).

Essa mesma reação de esterificação anteriormente descrita em meio homogêneo também pode ocorrer em meio heterogêneo na presença de catalisadores sólidos de caráter ácido do tipo de Lewis. A Figura 2.9 propõe a adsorção do ácido graxo na superfície do catalisador que, devido à interação ácido-base entre a carbonila do ácido graxo e o sítio ativo do tipo Lewis presente no catalisador, favorece o ataque nucleofílico do álcool com a consequente formação de um intermediário tetraédrico. Este intermediário elimina água e com a dessorção do alquil éster, a superfície do catalisador é reativada para um novo ciclo de reação (RAMOS, SILVA, et al., 2011).

Figura 2.9 – Mecanismo da reação de esterificação por catálise ácida heterogênea



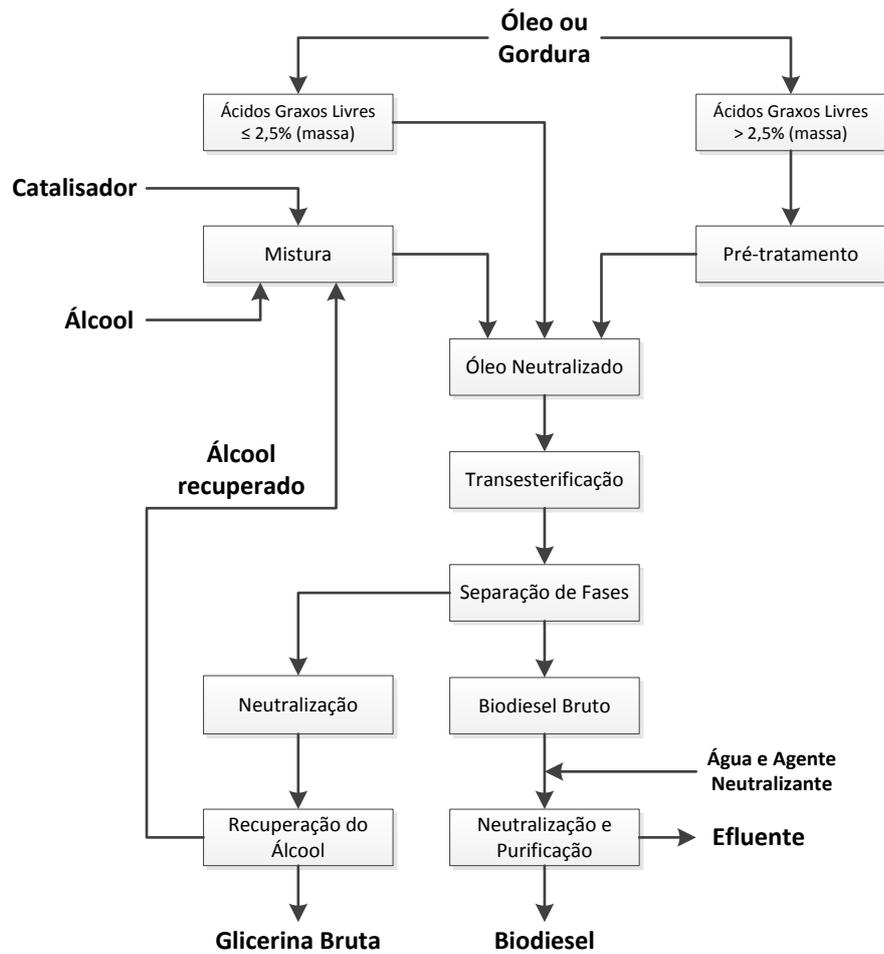
Fonte: (RAMOS, SILVA, et al., 2011)

Conhecendo então os mecanismos das duas principais reações para a produção de biodiesel é essencial também conhecer as etapas e operações que fazem parte da produção industrial de biodiesel.

2.2.3.1. Produção Industrial de Biodiesel

Atualmente, a maior parte do biodiesel no mundo é produzida pelo processo de catálise alcalino homogêneo, com uma base forte (SHARMA e SINGH, 2009). A Figura 2.10 apresenta um fluxograma simplificado da produção de biodiesel por esse processo, porém como descrito anteriormente é necessário ser feito um pré-tratamento dos óleos ou gorduras que apresentem um teor de ácidos graxos livres superiores a 2,5% em massa, com o objetivo de diminuir a reação concorrente de saponificação de ácidos graxos livres com o catalisador básico. Normalmente esse pré-tratamento consiste em uma reação de esterificação ácida, de converter previamente esses ácidos graxos livres e alquil ésteres, para então após essa etapa ser realizada a reação de transesterificação alcalina em meio homogêneo (CORTEZ, LORA e GÓMEZ, 2008).

Figura 2.10 – Fluxograma de produção industrial do biodiesel



Fonte: (CORTEZ, LORA e GÓMEZ, 2008)

Antes do óleo ou gordura serem transesterificados, o catalisador a ser usado é misturado com o álcool. A quantidade de catalisador dependerá da natureza da substância utilizada, podendo variar de 1 a 2% em massa de óleo se for usado uma base forte, do tipo NaOH ou KOH que reagirá com o álcool formando um alcóxido metálico. A quantidade de álcool sempre será em excesso para evitar a reversibilidade da reação e garantir a completa conversão do óleo, e no caso do metanol utiliza-se três vezes mais do que a reação estequiométrica. Outros álcoois utilizam proporções bem maiores de excesso. Esse processo ocorre em um reator de mistura, e é relativamente rápido, apenas com o objetivo de dissolver o catalisador no álcool.

Após essa etapa, o álcool, o catalisador e o óleo são combinados em um reator e agitados por aproximadamente uma hora a uma temperatura de 60°C. As plantas de pequeno porte geralmente utilizam reatores em batelada, mas a maioria das plantas de grande porte utiliza processos contínuos como reatores de mistura perfeita ou reatores pistonados ou a

combinação desses em série. A reação é muitas vezes realizada em duas etapas, na primeira etapa aproximadamente 80% do álcool e do catalisador é adicionado ao óleo, depois o produto derivado dessa reação passa por um processo de separação do glicerol formado na reação, Na sequencia o material restante é conduzido para um segundo reator onde recebe o restante da carga de 20% de álcool e catalisador para concluir a reação. Este sistema dá condições de se atingir uma reação completa com o potencial de poder empregar menos álcool que os processos realizados em uma única etapa (KNOTHE, GERPEN, et al., 2006).

Após a reação, o glicerol é removido dos alquil ésteres. Devido à baixa solubilidade do glicerol na fase éster, esta separação geralmente ocorre com facilidade e pode ser obtida com decantadores. Contudo em escala industrial muitas vezes o processo de decantação incrementa no tempo total do processo, desta forma, se utiliza para acelerar essa etapa as centrífugas industriais. Um detalhe importante nessa etapa é o fato de que o excesso de álcool usado na reação tende a se comportar como solvente e pode diminuir a eficiência da separação.

A fase com glicerol que foi separada da fase com os alquil ésteres geralmente contém apenas 50% de glicerol, pois contém também a maior parte do álcool excedente e a maior parte de catalisador além dos sabões formados no processo. Nesta forma, o glicerol tem baixo valor de mercado e a sua disposição pode ser relativamente difícil. Se o álcool usado no processo tiver sido o metanol o efluente é classificado como tóxico e perigoso. A primeira etapa no refino do glicerol consiste na neutralização do catalisador com um agente neutralizante, que dependendo se o catalisador usado tiver sido uma base forte será empregado um ácido mineral, normalmente ácido sulfúrico (H_2SO_4) ou solução de ácido clorídrico (HCl). Essa etapa irá neutralizar qualquer catalisador residual formando sais, que dependendo da composição química formarão precipitados, e irá quebrar os sabões em ácidos graxos livres, que não são solúveis no glicerol e vão flotar à superfície da mistura e podem ser assim removidos. Uma opção frequentemente considerada para o processo é a utilização de hidróxido de potássio (KOH) como catalisador da reação e o ácido fosfórico (H_2PO_4) para a etapa de neutralização, de forma que o sal formado seja fosfato de potássio, que pode ser utilizado como fertilizante. Após a remoção desses sais e dos ácidos graxos livres, o álcool em excesso no glicerol é removido por evaporação a vácuo, ou outro tipo de processo, podendo ser assim reutilizado no processo. Nessa etapa, o glicerol deve apresentar uma pureza de aproximadamente 85% e pode ser comercializado para uma empresa de refino (KNOTHE, GERPEN, et al., 2006) (LEUNG, WU e LEUNG, 2010).

Com a remoção do glicerol, a fase com os alquil ésteres possuem ainda uma parte do álcool usado e principalmente parte do catalisador. Essa fase necessita passar por uma etapa de neutralização, onde é adicionado um agente neutralizante, de modo semelhante ao descrito na neutralização da fase com glicerol. Essa etapa também irá neutralizar qualquer catalisador residual formando sais que serão removidos durante uma lavagem aquosa. Esta etapa de lavagem tem o objetivo de remover qualquer quantidade residual de catalisador, sabões, sais, álcool ou glicerol livre do produto final. A neutralização antes da lavagem aquosa reduz a quantidade de água necessária para o processo e minimiza a tendência à formação de emulsões, quando a água de lavagem é adicionada a essa fase alquil ésteres. Após o processo de lavagem, qualquer água residual é removida da fase por um processo de evaporação a vácuo. Se o após esse processo essa mistura de alquil ésteres atender as especificações físico-químicas requeridas na legislação em vigor, então poderá ser identificada como biodiesel (KNOTHE, GERPEN, et al., 2006) (LEUNG, WU e LEUNG, 2010).

Durante todo esse processo a quantidade de efluente gerado é muito grande principalmente se for utilizada a transesterificação por catálise homogênea alcalina. Esse efluente muitas vezes não pode ser reutilizado se tornando um grande estorvo para a indústria, necessitando ser feito um processo de tratamento de efluente antes de ser descartado na natureza. Além de não permitir uma recuperação do catalisador usado, necessita-se sempre repor a carga desse material para cada nova reação.

Por isso se faz necessário a pesquisa, o desenvolvimento e o uso de novos catalisadores que permitam o seu reuso no processo e gerem uma quantidade bem menor de efluentes, tornando o processo de produção do biodiesel mais econômico e ambientalmente sustentável.

2.3. Catalisadores para a produção de biodiesel

Vários catalisadores já foram estudados tanto para a reação de transesterificação quanto para a reação de esterificação (LEE e SAKA, 2010). A diversidade desses catalisadores permite classifica-los em três grupos principais: catalisadores homogêneos, catalisadores heterogêneos e catalisadores enzimáticos. Entre os catalisadores homogêneos e heterogêneos também existe uma subdivisão que depende da natureza química dos mesmos, podendo ser classificados em catalisadores ácidos ou alcalinos (CHOUHAN e SARMA, 2011). Além desses tipos principais de catalisadores também se encontra na literatura pesquisas na área de catálise para a produção de biodiesel com resinas poliméricas

de troca-iônica, membranas, complexos metálicos, zeólitas, dentre outros tipos de materiais (DABDOUB e BRONZEL, 2009), contudo este trabalho se deterá em analisar somente esses tipos principais de catalisadores.

Essa diversidade de catalisadores permite que se estude uma gama variada de vantagens e desvantagens que necessitam serem estudadas com o objetivo de se obter um catalisador que apresente uma maior quantidade de vantagens e um menor número de desvantagens. A Tabela 2.3 apresenta um resumo sobre as principais vantagens e desvantagens de cada tipo de catalisador, assim como respectivos exemplos de catalisadores para essas classes (ZABETI, DAUD e AROUA, 2009), (YAN, DIMAGGIO, et al., 2010), (SEMWAL, ARORA, et al., 2011).

Tabela 2.3 – Vantagens e desvantagens de diferentes tipos de catalisadores utilizados na produção de biodiesel

Tipo de catalisador	Exemplos	Vantagens	Desvantagens
Alcalino homogêneo	NaOH, KOH	Alta atividade catalítica, baixo custo, cinética favorável e condições de operações modestas.	Requer baixa concentração de ácidos graxos livre, exige condições anidras, formação de emulsão, maior dificuldade para a purificação dos efluentes, não reciclável.
Alcalino heterogêneo	CaO, CaTiO ₃ , CaZrO ₃ , CaO-CeO ₂ , CaMnO ₃ , Ca ₂ Fe ₂ O ₅ , KOH/Al ₂ O ₃ , KOH/NaY, Al ₂ O ₃ /KI, ETS-10 zeólita, K ₂ CO ₃ suportada em alumina/silica	Não corrosivo, ambientalmente amigável, reciclável, menores problemas com resíduos, fácil separação, alta seletividade e catalisadores com longa vida útil.	Requer baixa concentração de ácidos graxos livre, exige condições anidras, maior dificuldade para a purificação dos efluentes, altas razões molares de álcool/óleo, altas temperaturas e pressões de reação, limitações de difusão, alto custo.
Ácido homogêneo	Ácido sulfúrico concentrado	Catalisa simultaneamente a esterificação e a transesterificação, não apresenta a formação de sabão.	Corrosão do equipamento, maior efluente de neutralização, dificuldade de reciclagem, altas temperaturas de reação, longos tempos de reação e baixa atividade catalítica.

Ácido heterogêneo	ZnO/I ₂ , ZrO ₂ /SO ₄ ²⁻ , TiO ₂ /SO ₄ ²⁻ , catalisador sólido a base de carbono, catalisadores derivados de carboidratos, ácido nióbio (Nb ₂ O ₅ .nH ₂ O), zircônia sulfatada, Amberlyst-15, Nafion-NR50	Catalisa simultaneamente a esterificação e a transesterificação, reciclável e ambientalmente amigável.	Baixa concentração de sítios ácidos, baixa microporosidade, limitações de difusão e alto custo.
Enzimas	Lipase de <i>Candida antarctica</i> , ou de <i>Rhizomucor mieher</i>	Não apresenta a formação de sabão, não poluente e de fácil purificação.	Muito oneroso e facilidade para a desnaturação das enzimas.

Fonte: Compilação (ZABETI, DAUD e AROUA, 2009), (YAN, DIMAGGIO, *et al.*, 2010), (SEMWAL, ARORA, *et al.*, 2011)

Pode-se observar que os diversos catalisadores possuem vantagens e desvantagens em relação a vários aspectos do processo, como a própria cinética reacional, o custo de produção, a recuperação desse catalisador e a produção de efluentes gerados, sendo estes pontos importantes que se necessitam levar em consideração antes da escolha de um catalisador adequado (DEMIRBAS, 2005). Por exemplo, os catalisadores enzimáticos apresentam excelentes vantagens ambientais, contudo os custos de produção e a dificuldade de operação muitas vezes dificultam o seu uso em escala industrial. Já os catalisadores básicos homogêneos são os mais utilizados industrialmente, pois estes apresentam tempos reacionais curtos, na faixa de 30 a 60 minutos, e um baixo custo do próprio catalisador, porém esses se mostram muito sensíveis à presença de ácidos graxos livres formando sabões, exigindo assim óleos e gorduras mais refinados, além de gerar uma quantidade considerável de efluente, e não ser reutilizável. Os catalisadores ácidos homogêneos possuem a vantagem de não necessitarem de uma fonte de óleo ou gordura isenta de ácidos graxos livres, porém precisam de temperatura e pressão mais intensas para que a reação ocorra em tempos reacionais maiores, na faixa de 2 a 4 horas, além de também não poderem ser reutilizável. Os catalisadores heterogêneos surgem como uma opção para a produção de biodiesel com a possibilidade de reciclo do catalisador usado, devido a sua natureza, normalmente sólida, esse permite uma fácil remoção do meio reacional, contudo o custo de produção desses catalisadores é bem maior do que os catalisadores homogêneos, além de não possuírem uma cinética reacional tão intensa.

Dabdoub e Bronzel (2009) elencaram uma série de características essenciais para que os catalisadores heterogêneos possam ser aplicados em escala industrial:

- Para que seja economicamente competitivo, é necessário que este catalisador seja muito eficiente em temperaturas abaixo de 120 °C e no máximo a 2 ou 3 kg/cm² de pressão;
- O catalisador deverá realizar de preferência a transesterificação de triacilglicerídeos, diacilglicerídeos e monoacilglicerídeos e a esterificação de ácidos graxos livres, simultaneamente possibilitando o uso de qualquer matéria lipídica sem a necessidade de refino ou pré-tratamento;
- O catalisador deve ser tolerante a presença de água e ácidos graxos livres;
- Deve atuar em temperatura moderadas e de preferência à pressão atmosférica;
- O catalisador deverá ser 100% insolúvel no meio reacional, atuando de forma 100% heterogênea, para facilitar a sua remoção e a purificação, tanto da fase com glicerina quanto do biodiesel;
- O catalisador deverá ser reutilizável mantendo a sua atividade e possibilitando o seu reuso ou recuperação por reativação;
- Apresentar alta eficiência e atividade;
- Não deverá promover reações paralelas que resultem na formação de sabões ou outras substâncias, que não sejam alquil ésteres e a glicerina;
- Não ter a sua atividade catalítica diminuída para pode ser reutilizado;
- De preferência ser um produto de fácil obtenção comercial;
- Não apresentar barreiras econômicas intransponíveis;
- Deve promover reações rápidas permitindo sua utilização em regime contínuo.

Dessa maneira, observa-se que ainda existe um longo caminho a ser percorrido até se obter um catalisador heterogêneo otimizado para o processo de produção de biodiesel. Mas apesar das dificuldades mencionadas, existe um crescente interesse em se desenvolver um catalisador heterogêneo que atenda, a todas ou a maioria, dessas características essenciais (HELWANI, OTHMAN, *et al.*, 2009). Algumas aplicações industriais com catalisadores heterogêneos já são citadas na literatura, como é o caso do uso de catalisadores a base de nióbio (Nb₂O₅.nH₂O) para a produção de biodiesel a partir dos ácidos graxos destilados do óleo de palma (dendê) (DABDOUB e BRONZEL, 2009) e (HAGEN, 2006).

2.3.1. Materiais a base de nióbio como catalisadores heterogêneos

2.3.1.1. Nióbio

O elemento químico nióbio foi descoberto em 1801 pelo britânico Charles Hatchett e foi chamado originalmente de “colúmbio”, posteriormente foi melhor caracterizado pelo químico alemão Heinrich Rose, que o chamou de “nióbio”, em homenagem a deusa Niobe, filha de Tântalo (nome de outro elemento químico na Tabela periódica), segundo a mitologia grega. A União Internacional de Química em 1949 recomendou o uso do nome nióbio, porém durante muito tempo era comum também usar o termo colúmbio para designar esse elemento. A Tabela 2.4 apresenta as propriedades físico-químicas do nióbio:

Tabela 2.4 – Propriedades físico-químicas do Nióbio

Propriedade	Valor
Massa atômica	92,90638 u
Densidade	8570 kg/m ³
Ponto de fusão	2750 K
Ponto de ebulição	5017 K
Entalpia de fusão	30 kJ/mol
Entalpia de vaporização	689,9 kJ/mol
Pressão de vapor	1 Pa a 2942 K
Calor específico	265 J/(kg.K)
Condutividade térmica	53,7 W/(m.K)

Fonte: (DEPARTAMENTO NACIONAL DE PRODUÇÃO MINERAL, 2009)

O nióbio é uma das substâncias de mais baixa concentração na crosta terrestre, na proporção de 24 partes por milhão e uma possui forte afinidade geoquímica com o tântalo, ou seja, eles são estreitamente associados e encontrados juntos na maioria das rochas e dos minerais em que ocorrem. Na natureza há mais de 90 espécies minerais de nióbio e tântalo conhecidas. A Tabela 2.5 mostra as principais espécies minerais e sua respectiva composição química de teor máximo de óxido de nióbio (Nb₂O₅).

Tabela 2.5 – Principais espécies minerais de nióbio

Mineral	Composição Química	Teor máximo de Nb ₂ O ₅
Columbita-tantalita	(Fe,Mn)(Nb,Ta) ₂ O ₆	76%
Pirocloro	(Na ₃ ,Ca) ₂ (Nb,Ti)(O,F) ₇	71%
Bariopirocloro	(Ba,Sr) ₂ (Nb,Ti) ₂ (O,OH) ₇	67%
Loparita	(Ce,Na,Ca) ₂ (Ti,Nb) ₂ O ₆	20%

Fonte: (DEPARTAMENTO NACIONAL DE PRODUÇÃO MINERAL, 2009)

Até o final dos anos 1950, o nióbio era obtido como subproduto do tratamento das columbitas e tantalitas, minerais pouco abundantes, implicando elevado preço e uso restrito a um tipo de aço inoxidável e a algumas superligas. Com as descobertas de significativas reservas de pirocloro no Brasil e no Canadá e com sua viabilização técnica, houve uma transformação radical nos aspectos de preços e disponibilidade. Atualmente, as três maiores reservas exploradas de nióbio no mundo estão localizadas no Brasil (Araxá, no Estado de Minas Gerais; Catalão e Ouvidor, no Estado de Goiás) e no Canadá (Saint Honoré, na província francófona do Quebec).

O nióbio possui muitas utilidades e aplicações em diversos ramos econômicos que se estende desde a siderurgia até setores intensivos em tecnologia. A aplicação mais comum do nióbio, ao contrário dos demais metais refratários, encontra uso principalmente na siderurgia e ocasionalmente no segmento não metalúrgico. O nióbio é utilizado também na fabricação de aços inoxidáveis tanto a base de carbono como a base de ferro, o aço ferrítico, responsável por 10% do consumo mundial de nióbio. A principal utilidade deste aço está na produção de escapamentos automotivos.

O aço inoxidável com nióbio garante melhor desempenho nas condições de trabalho em temperatura elevada, garantindo maior durabilidade à peça. O aço ferramenta é constituído, basicamente, por carbeto de alta dureza, como cromo, tungstênio, molibidênio, vanádio e cobalto. No desenvolvimento do aço ferramenta de alto desempenho, o nióbio aparece como elemento formador de carbeto (NbC). Muito utilizado para cilindros de laminadores e eletrodos para endurecimento superficial (DEPARTAMENTO NACIONAL DE PRODUÇÃO MINERAL, 2009), e também utilizados como catalisadores (CHOI e KIM, 2001).

Dentre os materiais projetados para funcionar por longos períodos em atmosferas oxidantes, corrosivas e submetidas a temperaturas acima de 650 °C estão às superligas, que

demandam o segundo maior consumo de nióbio depois da indústria do aço. Como por exemplo a liga INCONEL 718, com teor de 53% de níquel (Ni); 18,6% de Cromo (Cr); 18,5% de Ferro (Fe) e 5,3% de Nióbio (Nb).

O nióbio metálico é um dos metais que mais resistem à corrosão, principalmente em meios ácidos e metais alcalino fundidos. Também é utilizado em componentes de lâmpadas de alta intensidade para iluminação pública, associado ao metal tungstênio (W), pois requer alta resistência mecânica, associadas à resistência corrosão pelo sódio (Na). Outra propriedade fundamental do nióbio é a supercondutividade, que é desaparecimento total da resistividade elétrica em temperaturas críticas próximas ao zero absoluto. Em estado puro, o nióbio encontra aplicação em aceleradores de partículas subatômicas.

O metal nióbio pode ser utilizado também em ligas de nióbio-titânio, para uso em implantes cirúrgicos; em componentes de nióbio-titânio resistentes à ignição, usados por mineradoras, principalmente na extração de ouro; em lâminas de nióbio puro usadas na produção de diamantes sintéticos; em plataformas marítimas, com cabos anódicos de nióbio platinizados para proteção catódica (contra corrosão) e para alvos de evaporação usados na indústria eletrônica e nas lâminas de barbear.

O óxido de nióbio é utilizado na produção de cerâmicas finas como capacitores cerâmicos, lentes óticas, ferramentas, peças de motor e alguns elementos estruturais resistentes ao calor e a abrasão.

E atualmente vêm se desenvolvendo a aplicação de materiais a base de nióbio como catalisadores em diversas reações químicas com importantes aplicações industriais.

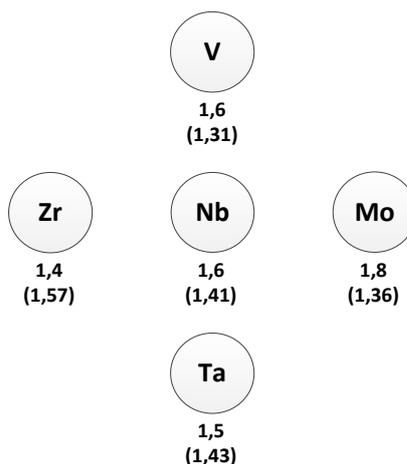
2.3.1.2. Propriedades catalíticas de materiais a base de nióbio

Segundo Nowak e Ziolk (1999), Ziolk (2003) e Tanabe (2003) as últimas décadas têm apresentado um crescente interesse em materiais e compostos a base de nióbio (Nb), que podem ser aplicados em diversas áreas. Dentre essas áreas têm-se como destaque a aplicação como catalisador para diversas reações químicas de interesse industrial.

Compostos de nióbio exibem propriedades peculiares que não são visíveis em outros elementos vizinhos ao nióbio na Tabela periódica, apesar de existirem poucas diferenças de eletronegatividade e raio iônico entre o nióbio e esses elementos, como pode ser visto na Figura 2.11, é interessante o fato do nióbio apresentar um comportamento catalítico diferente desses outros elementos químicos. Os valores dentro e fora dos parênteses correspondem ao raio iônico e a eletronegatividade, respectivamente. Ziolk (2003) discute que os compostos e

materiais a base de nióbio apresentam uma boa estabilidade e uma forte interação metálica como suporte permitindo assim que estes sejam considerados catalisadores com excelente qualidade. Tanabe (2003) considera que são essas propriedades que permitiram um crescimento nas pesquisas e aplicações de compostos de nióbio como catalisadores nas últimas décadas.

Figura 2.11 – Localização do nióbio na Tabela periódica



Fonte: (ZIOLEK, 2003)

As características catalíticas do nióbio são tanto como fase ativa na catálise, ou como agente promotor ou como efeito de suporte. Pequenas quantidades de óxido de nióbio ao serem acrescentadas a catalisadores já conhecidos permite um ganho na atividade catalítica assim como prolonga o tempo de vida útil do catalisador. Além do mais, o óxido de nióbio apresenta um proeminente efeito de suporte para catalisadores metálicos ou de óxidos metálicos (TANABE, 2003). Além de compostos de nióbios também apresentarem propriedades fotocatalíticas com aplicações da conversão de energia solar em energia química.

O pentóxido de nióbio hidratado ($\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$), que é comercialmente conhecido como ácido nióbico e o fosfato de nióbio (NbPO) possuem forte propriedade ácida na sua superfície e são geralmente usados como catalisadores sólidos de caráter ácido (CARVALHO, et al, 2006). Em particular, o ácido nióbico contém uma grande quantidade de água apresentando uma grande atividade catalítica para reação catalisada por ácido em que a molécula de água participa diretamente ou é liberado do catalisador.

Nas aplicações de compostos de nióbio na área de catálise pode-se destacar o seu efeito promotor na:

- Reação de desidrogenação oxidativa de alcanos;
- Reação de oxidação de adição de amônia em olefinas;
- Decomposição de óxidos nitrosos em gases de exaustão industrial;
- Craqueamento do cumeno.

E nas aplicações dos compostos de nióbio como efeito de suporte para outros catalisadores pode-se destacar a:

- Reação de hidrogenação de gás de síntese;
- Reação de síntese do metilisobutil cetona;
- Remoção de impurezas de enxofre e nitrogênio de petróleo e gás natural.

Além das diversas aplicações de compostos de nióbio como catalisadores diretos em diversas reações como a:

- Reação de hidratação do etileno;
- Reação de desidratação do álcool ter-butílico
- Reações de condensação;
- Reações de alquilação;
- Reação de transesterificação de óleo vegetais;
- Reação de esterificação.

Dentre essas reações mencionadas para esse trabalho destaca-se as reações de transesterificação de óleo vegetais, que será melhor discutida no tópico seguinte, e a reação de esterificação.

O pentóxido de nióbio hidratado ($\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$), como já mencionado, também é chamado de ácido nióbio devido ao seu forte caráter ácido ($H_o = -5,6$) correspondendo a força ácida de uma solução de 70% de ácido sulfúrico, quando calcinado a temperaturas relativamente baixas (100 a 300 °C), que tende a diminuir a sua atividade ácida quando a temperatura de calcinação é maior do que 500°C ou este absorve água do ambiente (TANABE e OKAZAKI, 1995). Essa propriedade ácida permite que este seja utilizado como catalisador na reação esterificação, apresentando uma alta atividade catalítica e uma excelente seletividade. A Tabela 2.6 faz uma comparação entre o ácido nióbio e diversos outros catalisadores sólidos de caráter ácido, usados na reação de esterificação do ácido acético com o álcool etílico, nas mesmas condições de processo, quantidade de catalisador e tempo reacional, avaliando principalmente a atividade catalítica e a seletividade para a formação do éter desejado. Como visto na Tabela 2.6, um sólido caracterizado como um superácido o TiO_2

– SO_4^{2-} apresenta uma alta atividade catalítica porém esta diminui rapidamente. A zeólita H-ZSM também mostra uma alta atividade mas forma uma considerável quantidade de subprodutos reacionais. A resina após 1 hora de uso já modifica as suas propriedades tornando impossível o seu reuso. Entretanto a atividade do ácido nióbio persiste mesmo após 60 horas de uso. Apresentando assim um catalisador durável com alta atividade catalítica e excelente seletividade para esse tipo de reação.

Tabela 2.6 – Atividade e seletividade do $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ e outros catalisadores sólidos ácidos para a esterificação do ácido acético e álcool etílico. ^a

Catalisador	Temperatura de reação (°C)	Conversão (%)	Seletividade para o éster (%)	Sub-produtos
$\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ^b	120	72	100	
	140	86	100	
Resina ^c	120	38	< 99	
	140	50	< 98	
$\text{ZrO}_2 - \text{SO}_4^{2-}$ ^d	140	56	90	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$
$\text{F}_2\text{O}_3 - \text{SO}_4^{2-}$ ^d	140	13	93	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$
$\text{TiO}_2 - \text{SO}_4^{2-}$ ^d	120	95 (54) ^e	99 (98) ^e	
	140	100	95	C_2H_4
$\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ ^d	120	4	99	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O} + \text{C}_2\text{H}_4$
	140	14	98	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O} + \text{C}_2\text{H}_4$
HZSM-5	120	82	92	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O} + \text{C}_2\text{H}_4$
	140	99	72	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O} + \text{C}_2\text{H}_4$

^a Massa de catalisador: 1g; Razão volumétrica ácido acético e álcool etílico: 1/1; Tempo reacional: 1 hora

^b Calcinado em 200°C;

^c Calcinado em 120°C;

^d Calcinado em 500°C;

^e Depois de 2 horas de reação.

Fonte: (TANABE, 2003)

Dessa maneira pode-se observar que os compostos de nióbio apresentam propriedades catalíticas muito interessantes e úteis, principalmente para a reação de esterificação de um ácido carboxílico com um álcool, tornando-o um excelente candidato para substituir os catalisadores homogêneos nas reações de transesterificação e esterificação para a produção de biodiesel de óleos vegetais além de ser um catalisador reutilizável e menos agressivo ao ambiente.

2.3.1.3. Materiais a base de nióbio como catalisadores para a produção de biodiesel

Sabendo das propriedades catalíticas dos compostos de nióbio em diversas reações, estudos foram realizados para observar se o nióbio seria um catalisador viável na produção de biodiesel. Como a reação de transesterificação é uma reação intrincada de ser estudada devido a complexidade inerente a composição do óleo ou gordura usada (uma mistura de triacilglicerídeos de diversos ácidos graxos), muito pesquisadores preferem estudar inicialmente as propriedades catalíticas do óxido de nióbio na reação de esterificação com um único ácido graxo, ou uma mistura desses, como será discutido a seguir.

De acordo com Reguera, et al. (2004) o nióbio possui propriedades catalíticas para a esterificação do ácido oléico. Nesse trabalho três catalisadores a base de nióbio foram preparados na forma de fosfato de nióbio (NbOPO_4), o óxido de nióbio (Nb_2O_5) e o óxido de nióbio impregnado ($\text{H}_3\text{PO}_4/\text{Nb}_2\text{O}_5$) com 12% de uma solução de ácido fosfórico (H_3PO_4). Todos os três catalisadores foram calcinados em um forno mufla em uma temperatura de 400°C por 2 horas. Os testes catalíticos foram conduzidos em um reator tubular de fluxo contínuo de leito fixo, com 5g de catalisador no leito, em uma temperatura de 400°C , com um fluxo de ácido oléico de 20,5 g/h, sendo coletadas amostras do produto após 30 e 60 minutos de reação. Após a reação a conversão de cada amostra foi avaliada por titulação volumétrica com solução de KOH e cromatografia gasosa. Uma conversão de 32,4 % foi obtida para o Nb_2O_5 em ambas as amostras, uma conversão de 54% para o $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{Nb}_2\text{O}_5$ e um conversão de 81,9% para NbOPO_4 . Contudo observou-se que boa parte do reagente se degradou durante o processo formando um resíduo viscoso sobre a superfície do catalisador.

Outro estudo sobre a capacidade catalítica do nióbio foi conduzido por Brandão, et al. (2009) onde foi avaliados quatro catalisadores, sendo um deles o óxido de nióbio (Nb_2O_5) e os outros três o óxido de nióbio impregnado com três diferentes ácidos, ácido sulfúrico ($\text{H}_2\text{SO}_4/\text{Nb}_2\text{O}_5$), ácido fosfórico ($\text{H}_3\text{PO}_4/\text{Nb}_2\text{O}_5$) e ácido nítrico ($\text{HNO}_3/\text{Nb}_2\text{O}_5$), todos via impregnanção úmida, e logo após, secos por 48 horas a uma temperatura de 110°C . Foram realizados testes catalíticos tanto para a reação de transesterificação quanto para a reação de esterificação. Nas diversas corridas experimentais para a reação de transesterificação foi utilizado uma amostra 10g de óleo de soja, com 2,0g de álcool (variando de metanol, etanol, propanol e butanol) e 0,1g de cada catalisador, em um reator em batelada com refluxo, agitação magnética, temperatura ambiente e com tempos reacionais que varivam de 60 a 360 minutos. As amostras colhidas após cada tempo reacional eram analisadas por cromatografia

gasosa com o objetivo de quantificar os alquil ésteres produzidos. Em todas as condições reacionais estudadas a que apresentou uma melhor conversão foi o catalisador de nióbio impregnado com ácido sulfúrico ($\text{H}_2\text{SO}_4/\text{Nb}_2\text{O}_5$), na presença do metanol em 120 minutos, com apenas 14% de conversão. Ainda nesse trabalho foram realizados testes catalíticos para a esterificação de uma mistura de ácidos graxos que simulasse a composição do óleo de soja (52% de ácido linoléico, 24% de ácido oléico, 14% de ácido palmítico, 14% de ácido esteárico e 6% de outros ácidos). As reações ocorreram em um reator batelada de aço inox autoclavado, com 10g da mistura de ácidos graxos, 4,0g de metanol, 0,1g de catalisador, a uma temperatura controlada de 160°C por um período de 60 minutos. As amostras coletadas ao fim do tempo reacional foram analisadas a conversão por titulação volumétrica alcalina. Para essa série de reações os catalisadores que apresentaram melhor desempenho foram tanto o $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{Nb}_2\text{O}_5$ quanto $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{Nb}_2\text{O}_5$ com a mesma conversão de 57%.

Leão (2009) realizou uma série de reações de esterificação com diversos ácidos graxos (ácido láurico, ácido palmítico e ácido esteárico) com etanol anidro e hidratado utilizando como catalisador o óxido de nióbio (Nb_2O_5) calcinado a 200°C durante 1 hora. A reação ocorreu em um reator batelada autoclavado em aço inoxidável, com agitação constante de 500 RPM. Nesse trabalho foi realizado um planejamento fatorial variando a temperatura da reação de 150°C a 200°C, razão molar (etanol/ácido graxo) de 1,2 a 3 e concentração do catalisador (% em relação à massa do ácido graxo) de 0% a 20%, para cada tipo de ácido graxo estudado, variando também o álcool usado. Amostras foram colhidas após 5, 10, 15, 20, 25, 30, 45 e 60 minutos para cada reação, e tiveram sua conversão analisada por titulação volumétrica com solução de NaOH. Com o ácido láurico e etanol anidro obteve-se um conversão máxima de 83,8% na temperatura de 200°C, razão molar de 3,0 e 20% em massa de catalisador. Todos os ácidos graxos estudados obtiverem melhor conversão com o etanol anidro, nas condições reacionais de 200°C de temperatura, 3,0 de razão molar e 20% de concentração do catalisador, com conversões que variaram de 73% a 83%.

Utilizando uma metodologia semelhante de esterificação de ácidos graxos componentes de óleos vegetais, Gonçalves, et al. (2011) estudou a atividade catalítica do óxido de nióbio (Nb_2O_5) calcinado a 200°C por 1 hora. Empregando os ácidos láurico, palmítico, esteárico, oleico e linoleico todos reagindo com o metanol anidro. A reação ocorreu em um reator batelada de aço inox autoclavado, com agitação constante de 500 RPM. Também foi realizado um planejamento fatorial, variando a temperatura entre 150°C e 200°C, a razão molar (metanol/ácido graxo) entre 1,2 e 3,0 e concentração em massa do catalisador variando entre 0% a 20% em massa de ácido graxo. Foram realizadas amostragens em 5, 10,

15, 20, 25, 30, 45 e 60 minutos de reação, cuja conversão foi analisada mediante titulação volumétrica alcalina com solução de NaOH. Nesse trabalho foi obtida uma conversão máxima na ordem de 70% com o ácido linoleico e no mínimo na ordem de 40% com ácido esteárico. Com os outros ácidos foram obtidas conversões entre esses valores, sempre ao final de 60 minutos de reação. Contudo, esse trabalho foi realizado principalmente com o objetivo de se determinar modelos cinéticos para cada ácido graxo com esse catalisador. O que vale ressaltar que ficou observado que a reatividade aumenta para cada tipo de ácido diretamente ao número de insaturações e reduz com o comprimento da cadeia, pois um aumento na polaridade do ácido graxo pode facilitar o ataque nucleofílico do álcool, incrementando a taxa de reação.

Esse e outros trabalhos com compostos de nióbio, utilizaram principalmente o óxido de nióbio hidratado ($\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) proveniente da Companhia Brasileira de Mineração e Metalurgia (CBMM), realizando algum tratamento térmico de calcinação ou impregnação ácida. Mas nenhum deles utilizou uma rota de síntese diferenciada para se obter um catalisador de nióbio com uma estrutura completamente diferente do material inicial.

Uma proposta para isso seria utilizar a rota de síntese desenvolvida por Medeiros, Silva e Souza (2002) para a produção de carbeto de nióbio nanoestruturado e utilizado também no trabalho de Fontes, *et al.* (2004). O processo consiste na síntese de um complexo oxálico de nióbio, o tris-oxalato-oxiniobato de amônio hidratado ($(\text{NH}_4)_3[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$). Esse material mostrou-se possuir uma estrutura de cristalitos bem reduzida, na ordem de nanômetros.

Esse complexo foi idelizado para reagir com metano em um reator tubular a uma temperatura de 950°C para produzir o carbeto de nióbio. Porém em ambos os estudos observou-se que durante a termodegradação desse material ocorria a formação de um óxido de nióbio (Nb_2O_5) com uma nanoestrutura bem diferente do material inicial usado para a síntese do complexo o que possibilitou uma melhor reatividade do material.

Partindo desse princípio de maior reatividade e baixa granulometria desse complexo de nióbio produzido, o presente trabalho possui o objetivo de usar esse complexo como material de partida para a síntese de um catalisador de nióbio com uma estrutura e tamanho de grãos diferente dos já pesquisados, principalmente o óxido de nióbio comercial, que possa ser usado na produção de biodiesel.

Capítulo 3

Metodologia Experimental

3. Metodologia Experimental

O presente capítulo visa apresentar tanto os materiais e equipamentos, quanto os procedimentos experimentais utilizados na caracterização do catalisador de nióbio, assim como a avaliação do catalisador de nióbio, no planejamento experimental e na reação de esterificação do ácido oleico.

3.1. Reagentes e aparatos experimentais

3.1.1. Reagentes para a síntese do complexo organometálico

- Pentóxido de nióbio comercial (Nb_2O_5 , 99,9% da CBMM)
- Bissulfato de potássio (KHSO_4 da Aldrich)
- Ácido oxálico ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ da Aldrich)
- Oxalato de amônia ($(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ da Aldrich)

3.1.2. Aparato para síntese do complexo organometálico e catalisador

- Estufa de secagem
- Mufla de alta temperatura

3.1.3. Aparatos para caracterização do catalisador

- Difratorômetro de Raios-X (DRX)
- Balança termogravimétrica (TG e DTA)
- Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV)
- Analisador de Área Superficial (BET)

3.1.4. Reagentes para avaliação catalítica

- Ácido oleico P.A. (99% da Synth)
- Metanol P.A. (CH₃OH, 99% da Synth)
- Etanol P.A. (CH₃CH₂OH, 98% da Synth)
- Hidróxido de Sódio P.A. (NaOH, 99% da Synth)
- Fenolftaleína

3.1.5. Aparato para avaliação catalítica

- Reator em batelada de vidro de borosilicato encamisado com banho termostaticado e com agitação mecânica (Figura 3.1).

O reator possui um volume total de 500 ml com 4 entradas superiores que podem ser tampadas, ou acopladas vidrarias de admissão de líquidos, ou um sistema de refluxo resfriado para os gases voláteis. Todos os reagentes foram introduzidos no reator mediante essas entradas superiores. No fundo do reator existe uma saída rosqueada para coleta de amostras.

Figura 3.1 – Reator de vidro encamisado usado no teste catalítico do catalisador de nióbio

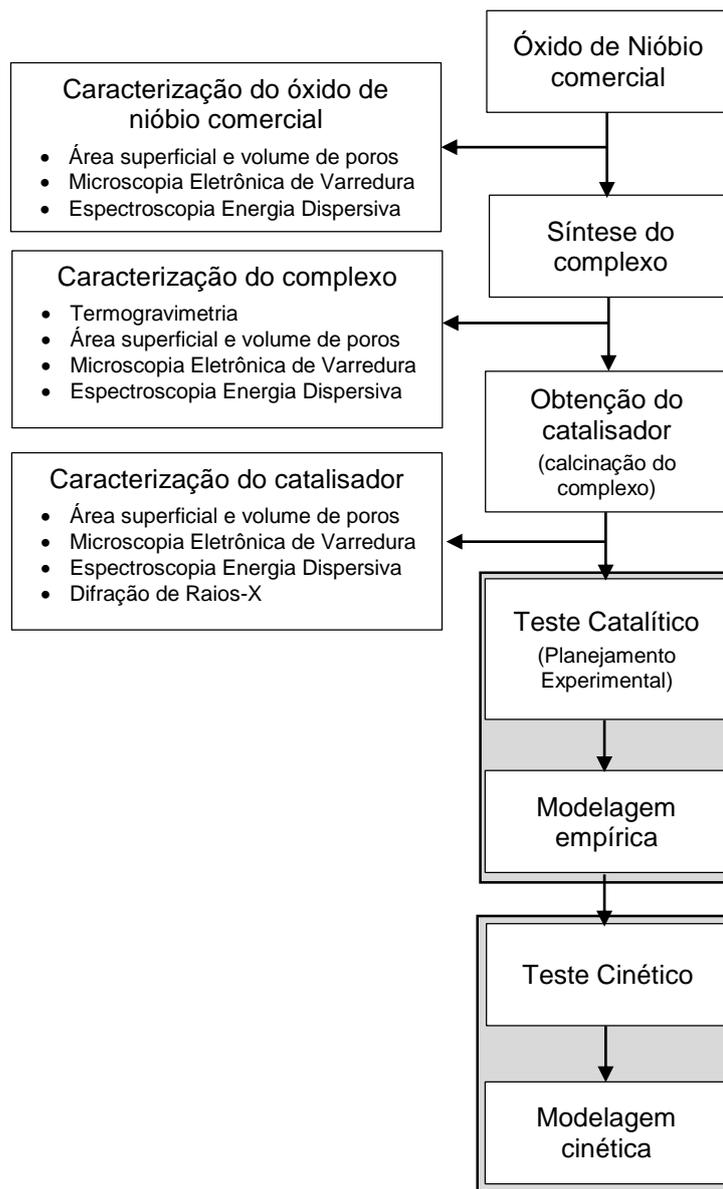


Fonte: Produção do próprio autor

3.2. Procedimento Experimental

A Figura 3.2 têm por objetivo de apresentar o fluxograma das etapas que foram seguidas no procedimento experimental utilizado nesse trabalho. Cada etapa será posteriormente detalhada nos sub-tópicos seguintes desse capítulo.

Figura 3.2 – Fluxograma da procedimento experimental

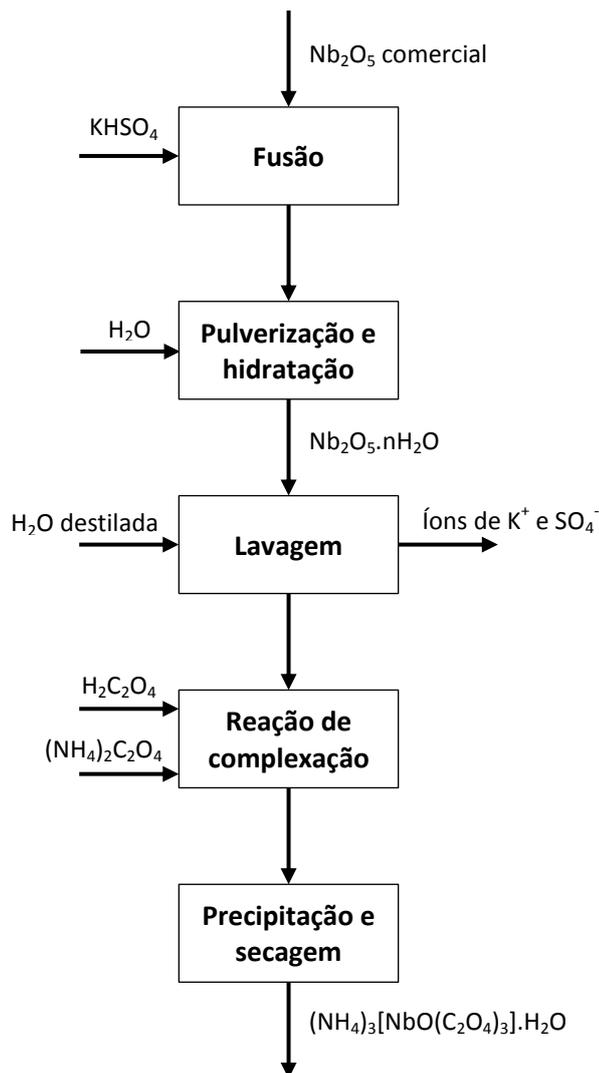


Fonte: Produção do próprio autor

3.2.1. Síntese do complexo organometálico

A síntese do catalisador de nióbio consiste na preparação de um complexo oxálico de nióbio, como proposto por (MEDEIROS, SILVA e SOUZA, 2002), como pode ser visto na Figura 3.3.

Figura 3.3 – Fluxograma da síntese do complexo organometálico



Fonte: Produção do próprio autor baseado em Medeiros, Silva e Souza (2002)

Inicialmente o pentóxido de nióbio comercial (Nb_2O_5 , 99,9% da CBMM) é fundido na presença de bissulfato de potássio (KHSO_4) na proporção mássica de 1:7 em um cadinho de platina, por aquecimento num bico de Busen durante certo tempo até que o material apresente-se no estado líquido e com uma coloração rubra. Logo após o material é transportado para um recipiente de porcelana para resfriamento e cristalização. O produto da

fusão é pulverizado com auxílio de um almofariz e pistilo, até se obter um pó homogêneo. O produto da fusão é dissolvido em água destilada e submetida a aquecimento de aproximadamente 85 °C, por um período de 1 hora. Em seguida a solução é mantida em repouso em água por mais 12 horas para uma melhor aglomeração das partículas de modo a obter o pentóxido de nióbio hidratado ($\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$). Por processo de filtragem a vácuo esse material é então lavado repetidamente com água quente, com o objetivo de eliminar os íons potássio e sulfato remanescentes do processo de fusão. Após essa etapa o $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ foi dissolvido em uma solução equimolar de ácido oxálico ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$) e oxalato de amônio ($(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$), na proporção molar de 1:3 de íons de nióbio para íons oxálicos e aquecida a uma temperatura de 65°C. O precipitado obtido é posteriormente seco em estufa a 100°C, obtendo assim um complexo intermediário de cor branca, denominado tris-oxalato-oxiniobato de amônio hidratado ($(\text{NH}_4)_3[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$), o qual foi submetido a calcinação para a obtenção do catalisador.

3.2.2. Calcinação do complexo e obtenção do catalisador

Após a síntese do complexo $(\text{NH}_4)_3[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$, diversas porções do mesmo foram calcinadas em um forno mufla nas temperaturas de 200°C, 300°C, 450°C, 600°C e 700°C por um período de 4 horas a fim de se obter o catalisador de óxido de nióbio (Nb_2O_5) ativado em temperaturas distintas, com uma estrutura física diferente do pentóxido de nióbio comercial.

O material calcinado foi posteriormente macerado com ajuda de um pistilo e almofariz de cerâmica, até que o mesmo atingisse uma baixa granulometria, e finalmente, foi utilizado uma peneira de tela metálica com a abertura específica para a classificação granulométrica deixando o pó com um diâmetro médio de 400 mesh.

3.2.3. Caracterização do óxido de nióbio comercial, do complexo e do catalisador

3.2.3.1. Análise Termogravimétrica

Com o objetivo de se compreender o comportamento do complexo em uma decomposição térmica, para a obtenção do catalisador, que ocorre no processo de calcinação, o $(\text{NH}_4)_3[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$ foi submetido a uma análise termogravimétrica (TG) e

termogravimétrica diferencial (DTA) em atmosfera inerte de N₂ até a temperatura de 1000 °C. Os resultados da perda de massa do complexo em função da temperatura são apresentados no próximo capítulo.

3.2.3.2. Difração de Raio-X

O produto da calcinação do complexo (NH₄)₃[NbO(C₂O₄)₃].H₂O nas temperaturas de 200°C, 300°C, 450°C, 600°C e 700°C foram analisado por difratômetro de Raio-X com o objetivo de se observar o comportamento cristalográfico do complexo nas diferentes temperaturas de calcinação.

A análise foi realizada em um equipamento de difração de Raios-X com eletrodo de cobre (Cu), com voltagem de 30,0 kV, amperagem de 30,0 mA, angulação 2Theta de 10 a 90° e com velocidade angular de 2°/min e 0,02° de amostragem.

3.2.3.3. Análise da Área Superficial, do Volume e do Tamanhos dos Poros

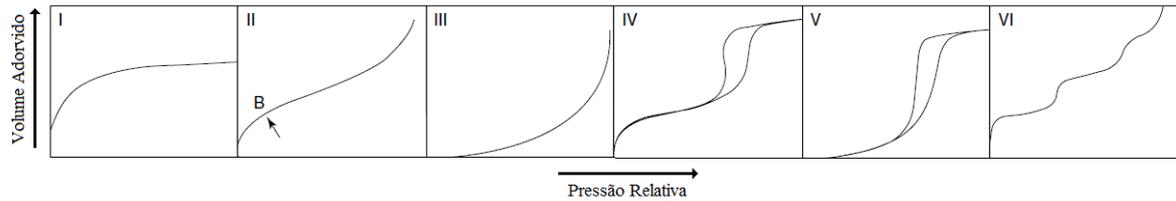
Sendo a catálise heterogênea um fenômeno de superfície, o conhecimento da área específica e distribuição de poros destes catalisadores são importantes na interpretação da atividade catalítica.

O óxido de nióbio hidratado comercial (Nb₂O₅.nH₂O), o complexo ((NH₄)₃[NbO(C₂O₄)₃].H₂O) e a calcinação do complexo nas temperaturas de 450°C e 600°C foram analisados para a determinação de sua área superficial, do volume do tamanho dos poros.

Para isso as amostras, com exceção do complexo, foram submetidas inicialmente a um tratamento térmico para a retirada de umidade e impurezas. Com uma primeira rampa de aquecimento da temperatura ambiente a 90°C e outra até 350°C com taxa de aquecimento de 10°C/min. Para que não ocorresse decomposição do complexo durante o tratamento térmico, ele foi submetido a uma primeira rampa de aquecimento da temperatura ambiente a 70°C e outra até 90°C com taxa de aquecimento de 10°C/min. A análise ocorreu pelo método de adsorção e dessorção de gás nitrogênio (N₂) na superfície do material na temperatura de -195,8°C, com um intervalo de equilíbrio de 10 segundos.

O formato das isotermas de adsorção e dessorção dos materiais analisados foram comparados com as principais isotermas de adsorção física sugeridas pela IUPAC, conforme pode ser visto na Figura 3.4.

Figura 3.4 – Tipos de isotermas de adsorção física (IUPAC)



Fonte: (ERTL, KNÖZINGER, et al., 2008)

De acordo com o tipo de isoterma pode-se ter algumas conclusões sobre a área superficial e a distribuição de poros no material (ERTL, KNÖZINGER, et al., 2008). Pois os tipos de isotermas se caracterizam por:

- **Tipo I:** É uma pseudo-isoterma de Langmuir, porque está relacionada a adsorção de uma única ou poucas camadas sobre a superfície sólida. Uma isoterma do tipo I é típica de materiais microporosos, onde os poros excedem em pouco o diâmetro molecular do adsorbato.
- **Tipo II:** É a isoterma mais comum de ser encontrada em medidas de adsorção e ocorrem em sistemas não porosos.
- **Tipo III:** É a isoterma que possui uma interação adsorvente-adsorbato é mais fraca que a interação adsorbato-adsorbato, deste modo a adsorção ocorre principalmente em multicamadas, sem que ocorra necessariamente a formação completa da primeira camada.
- **Tipo IV:** É a isoterma obtida quando ocorre condensação capilar, em que observa-se a formação de monocamada seguida de enchimento dos poros. A isoterma do tipo IV é típica de amostras com poros no intervalo de mesoporos a macroporos, em que a formação de multicamadas de adsorção é possível porém limitada a dimensão das porosidades do material.
- **Tipo V:** É uma isoterma similar à do tipo IV, porém não é possível identificar a ocorrência de formação da primeira camada de adsorção.
- **Tipo VI:** É uma isoterma mais incomum, característica de multi-patamares e representa a adsorção camada sobre camada é uma superfície altamente uniforme.

Para a determinação da área superficial foram utilizados os modelos de Lagmuir e Brunauer, Emmet e Teller (BET), os mais usados para análise de catalisadores heterogêneos (SCHMAL, 2011). O volume e o tamanho dos poros foram calculados usando o modelo proposto Barret, Joyner e Hallenda (BJH).

3.2.3.4. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)

A análise morfológica do óxido de nióbio comercial ($\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$), o complexo $(\text{NH}_4)_3[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$, e os produtos da calcinação do complexo nas temperaturas de 200°C, 300°C, 450°C, 600°C e 700°C foram analisados por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), com ampliações de 1000, 2000, 5000, 10000, 20000 e 40000 vezes.

Para a análise, todas as amostras foram recobertas com ouro a fim de obter uma melhor resolução, as amostras foram colocadas em um suporte (porta-amostras), aderidas por uma fita de carbono de dupla face.

Também foi realizado para as mesmas amostras uma microanálise química de Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS) acoplado ao microscópio de varredura (MEV), com o objetivo de identificar os elementos presentes nas amostras.

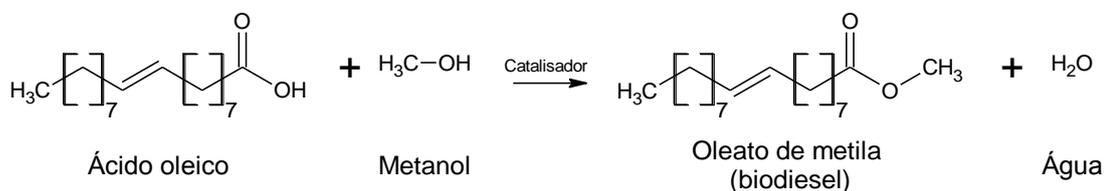
3.2.4. Avaliação catalítica

A reação de transesterificação do óleo vegetal em biodiesel é relativamente complexa. Com uma composição química do óleo vegetal, formada por uma mistura de diversos tipos de triacilglicerídeos, e estes sendo constituídos por uma grande variedade de ácidos graxos, além de outras substâncias não glicerídica. Dessa forma adotou-se um procedimento experimental para avaliar o potencial do catalisador já utilizado por diversos outros pesquisadores, (GONÇALVES, RAMOS, et al., 2011), (LEÃO, 2009) e (MARCHETTI e ERRAZU, 2008), que consiste em estudar uma reação modelo similar à reação de transesterificação do óleo vegetal, usando a reação de esterificação de um ácido graxo.

Para a presente pesquisa foi usado o ácido oleico, nome IUPAC ácido (9Z)-9-octadecenóico, como molécula básica no estudo catalítico, pelo fato de ser um ácido graxo presente na maioria dos óleos vegetais usados na produção de biodiesel (KNOTHE, GERPEN, et al., 2006).

Dessa maneira a reação química estudada foi a reação de esterificação do ácido oleico com o metanol (CH_3OH) na presença de uma catalisador de nióbio, formando oleato de metila e água, conforme pode ser visto na Figura 3.5.

Figura 3.5 – Reação de esterificação do ácido oleico com metanol



Fonte: Adaptado (KNOTHE, GERPEN, et al., 2006)

Além de simplificar o meio reacional para testar o potencial catalítico do composto de nióbio, também simplifica a análise dos produtos reacionais utilizando técnicas básicas de química analítica quantitativa, sem depender de análises instrumentais mais onerosas, que serão descritas posteriormente.

Para a avaliação do catalisador estudado na esterificação do ácido oleico foi utilizado um planejamento experimental, melhor descrito no tópico subsequente. Contudo em todos os experimentos foi mantido constante a massa de 50,0 g de ácido oleico no reator em batelada, variando a temperatura de calcinação de catalisador, razão molar de metanol/ácido oleico e percentual mássico de catalisador. A reação ocorreu na temperatura do meio reacional estável em 60°C (próximo do valor de ebulição do metanol, a fim de maximizar a reatividade do álcool na esterificação). O controle da temperatura era realizado pelo controlador automático do banho termostático do reator e monitorado por um termopar adicional que media constantemente a temperatura real. O meio reacional permaneceu em constante agitação mecânica de 600 RPM. O tempo de reação foi mantido por aproximadamente 60 minutos a contar da adição de todos os reagentes e do catalisador.

Após esse tempo foram recolhidas 3 amostras de aproximadamente 10 ml em tubos de ensaios e imediatamente estes eram imersos em banhos de gelo com temperatura próxima de 0°C, com o objetivo de reduzir o máximo possível a cinética reacional. Em seguida os tubos de ensaios foram centrifugados por 10 minutos em rotação de 2000 RPM, a fim de separar o catalisador. Ressalta-se que para os experimentos sempre foi utilizado um catalisador novo.

A fase superior do líquido em cada tubo de ensaio, formada principalmente por oleato de metila, ácido oleico não reagido e álcool em excesso, é transferida para um erlemeyer onde é aquecida em chapa aquecedora a temperatura superior a 120°C, por um período de 20

minutos, com objetivo de evaporar o metanol em excesso e a água residual formada na reação. Logo em seguida, a conversão do ácido oleico na reação de esterificação do líquido reacional obtido é avaliada por análise titulométrica do ácido oleico residual. Os demais constituintes (o metanol e o oleato) não foram analisados tendo em vista a indisponibilidade de equipamentos para essas análises no laboratório.

O valor de acidez do ácido oleico puro foi tomado como padrão e portanto, foi medido em triplicata como forma de identificar a acidez do ácido residual obtido em cada reação. Para análise da acidez, uma amostra de 1,0 mL do líquido reacional é dissolvida em um erlenmeyer contendo 50 mL de álcool etílico ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$), gotas de NaOH 0,1N e 1mL de fenolftaleína. O ácido residual é neutralizado por uma solução alcalina de NaOH 0,2 N, previamente padronizada, através de titulação, até que se atinja, o ponto de equivalência utilizando a fenolftaleína, cuja mudança de cor atinge a coloração rosa após o ponto de equivalência. A conversão do ácido oleico na reação foi calculada em relação a massa de ácido oleico residual na amostra, conforme a Equação (4).

$$\text{Convers\~{a}\%} = \frac{m_{\text{ác.oleico}}^i - m_{\text{ác.oleico}}^f}{m_{\text{ác.oleico}}^i} \times 100 \quad (4)$$

Onde: $m_{\text{ác.oleico}}^i$ = massa de ácido oleico inicial na amostra de 1,0 mL = 0,88356 g

$m_{\text{ác.oleico}}^f$ = massa de ácido oleico residual na amostra após a reação (em gramas)

A massa de ácido oleico residual na amostra foi determinada pelo volume de solução de NaOH 2N usada para neutralizar a amostra, conforme a Equação (5).

$$m_{\text{ác.oleico}}^f = MM_{\text{ác.oleico}} \cdot V_{\text{NaOH}} \cdot C_{\text{NaOH}} \quad (5)$$

Onde: $MM_{\text{ác.oleico}}$ = massa molar de ácido oleico

V_{NaOH} = volume da solução NaOH usada para neutralizar a amostra (em litros)

C_{NaOH} = concentração da solução de NaOH (0,2 N = 0,2 mol/L)

Todas as análises, tanto o valor da acidez do ácido oleico puro quanto da acidez das amostras dos experimentos, foram realizadas em triplicata e calculados os desvios padrão e erros experimentais, conforme as Equações (6) e (7) respectivamente.

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum(m_{\text{ác.oleico}} - \overline{m_{\text{ác.oleico}}})^2}{(n - 1)}} \quad (6)$$

Onde: σ = desvio padrão das análises de acidez para cada amostra

$m_{\text{ác.oleico}}$ = massa de ácido oleico residual na amostra determinado na análise

$\overline{m_{\text{ác.oleico}}}$ = média das massas de ácido oleico residual na amostra

n = número de análises de acidez por amostra ($n = 3$)

$$\varepsilon = \frac{\sigma}{\sqrt{n}} \quad (7)$$

Onde: ε = erro padrão da análise de acidez para cada amostra

σ = desvio padrão das análises de acidez para cada amostra

n = número de análises por amostra ($n = 3$)

3.2.4.1. Modelagem empírica (Planejamento Experimental)

Para a realização da avaliação catalítica e posteriormente fazer uma modelagem empírica da conversão em função das condições reacionais trabalhadas, realizou-se um planejamento fatorial composto randomizado com três fatores de estudo (2^3) em dois níveis, três pontos centrais e rotabilidade dos eixos axiais de $\alpha = 1,682$, para avaliar a resposta de conversão do ácido oleico na reação de esterificação do ácido oleico na presença do catalisador. As variáveis independentes selecionadas foram: temperatura de calcinação do complexo, razão molar metanol/ácido oleico e percentual mássico de catalisador em relação ao ácido oleico usado em cada experimento.

Para temperatura de calcinação foram escolhidas como parâmetro superior e inferior as temperaturas de 300°C e 600°C, respectivamente, visto que nessa faixa de temperatura o complexo de nióbio se degrada em óxido de nióbio ativado segundo os trabalhos de Fontes, Gomes, et al.(2004) e Medeiros, Silva e Souza, (2002). Para a razão molar metanol/ácido oleico foram escolhidas como parâmetro superior e inferior as razões de 2 e 3, respectivamente, sempre com o objetivo de se trabalhar com excesso de álcool para se maximizar a conversão do ácido graxo. Para o percentual mássico de catalisador em relação

ao ácido oleico utilizou-se como parâmetro superior e inferior as concentrações de 4% e 8%, respectivamente.

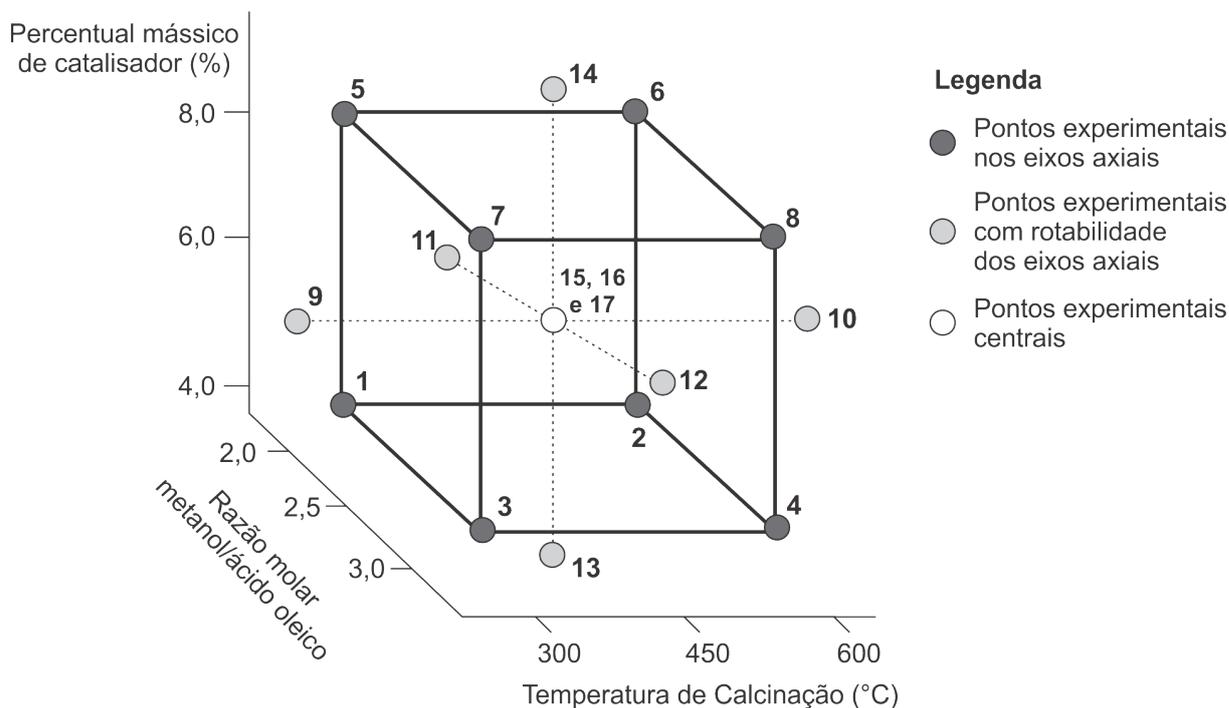
A partir destes limites foi possível realizar a montagem da matriz de planejamento, segundo suas variáveis reais e escalonadas (entre parênteses), ver Tabela 3.1 e Figura 3.6. Totalizando a execução de 17 experimentos para avaliação do catalisador estudado na reação de esterificação do ácido oleico com o metanol.

Tabela 3.1 – Matriz de planejamento fatorial 2^3 composto central para a reação de esterificação do ácido oleico

Experimento	Temperatura de Calcinação (°C)	Razão molar metanol/ácido oleico	Percentual mássico de catalisador (%)
1	300 (-1)	2 (-1)	4 (-1)
2	600 (+1)	2 (-1)	4 (-1)
3	300 (-1)	3 (+1)	4 (-1)
4	600 (+1)	3 (+1)	4 (-1)
5	300 (-1)	2 (-1)	8 (+1)
6	600(+1)	2 (-1)	8 (+1)
7	300 (-1)	3 (+1)	8 (+1)
8	600 (+1)	3 (-1)	8 (+1)
9	197,7 (-1,682)	2,5 (0)	6 (0)
10	702,3 (+1,682)	2,5 (0)	6 (0)
11	450 (0)	1,659 (-1,682)	6 (0)
12	450 (0)	3,341 (+1,682)	6 (0)
13	450 (0)	2,5 (0)	2,636 (-1,682)
14	450 (0)	2,5 (0)	9,364 (+1,682)
15	450 (0)	2,5 (0)	6 (0)
16	450 (0)	2,5 (0)	6 (0)
17	450 (0)	2,5 (0)	6 (0)

Fonte: Produção do próprio autor

Figura 3.6 – Representação do planejamento fatorial 2^3 composto central para a reação de esterificação do ácido oleico



Fonte: Produção do próprio autor

A avaliação estatística dos efeitos principais e da interação entre as variáveis estudadas, bem como a adequação das respostas obtidas pelo planejamento fatorial, foi realizada com auxílio do programa STATISTICA 7.0. A forma quantitativa de se prever os efeitos que as variáveis aleatórias causam no sistema reacional pode ser representada através de uma equação matemática (ou modelo de regressão), pelo fato de se possuir três fatores a se considerar, temperatura de calcinação do complexo, razão molar álcool/ácido oleico e percentual mássico do catalisador, sendo necessário reduzir a análise estatística dos dados de conversão envolvendo apenas dois deles. Em geral essa determinação é iniciada com a predição de um modelo linear, devido à busca por modelos matemáticos mais simples que permitam uma descrição adequada do sistema. Caso este modelo não venha representar adequadamente o sistema em estudo, modelos mais complexos como os modelos quadráticos ou a combinação de modelos lineares e quadráticos podem ser propostos. Esses modelos são descritos na Tabela 3.2.

Tabela 3.2 – Modelos estatísticos de regressão para o planejamento experimental

Modelo Estatístico	Equação
Linear	$z = a + b.x + c.y$
Quadrático	$z = a + b.x + b'.x^2 + c.y + c'.y^2$
Linear composto	$z = a + b.x + b'.x^2 + c.y + c'.y^2$
Linear e Quadrático composto	$z = a + b.x + b'.x^2 + c.y + c'.y^2 + d.x.y$

Onde: z : variável dependente do modelo

x e y : variáveis independentes do modelo

a, b, b', c, c' e d : parâmetros do modelo

Fonte: Produção do próprio autor

A partir desses modelos estatísticos de regressão, foram determinados os parâmetros para cada modelo, assim como os gráficos de superfície de respostas e curvas de contorno com as combinações de dois fatores, e escolhido um modelo de regressão que apresente um menor valor de erro residual médio (MS Residual). Ao analisar esses gráficos é possível por inspeção visual localizar a região desejada de melhor conversão, para cada dupla de fatores usada nos gráficos, porém sem definir um valor ótimo para os três fatores simultaneamente.

Contudo é possível utilizar a metodologia de otimização simultânea proposta por G. C. Derringer e R Suich (BARROS NETO, 2003), que se baseia na definição de uma função de desejabilidade para cada resposta, com valores restritos a intervalos de 0 a 1. Sendo zero um valor inaceitável, e um o valor mais desejável. Uma vez que as funções de desejabilidade tenham sido especificadas para todas as respostas, deve-se combina-las numa desejabilidade global, que consiste em uma média geométrica das desejabilidades individuais. Para o presente trabalho foi utilizado o algoritmo desse método de otimização simultânea já implementado no STATISTICA 7.0, obtendo assim um diagrama formado por diversos gráficos de desejabilidade individuais para cada fator em estudo e os seus respectivos valores otimizados, que consistem nas melhores condições entre os fatores estudados para se obter o melhor resultado de conversão.

3.2.5. Estudo da cinética de reação

Com os valores obtidos da etapa da avaliação catalítica e otimizados os três fatores em estudo, temperatura de calcinação do complexo, razão molar álcool/ácido oleico e percentual

mássico do catalisador, é possível realizar um experimento cinético com esses fatores. Sendo que, no presente trabalho o estudo foi voltado apenas para cinética de esterificação do ácido oleico. Utilizando o mesmo sistema reacional e nas mesmas condições de temperatura e pressão do planejamento experimental, foi realizado mais duas corridas reacionais com 240 minutos cada, com e sem a presença do catalisador. Sendo coletadas amostras de aproximadamente 1 ml nos tempos 30, 60, 90, 120, 150, 180, 210 e 240 minutos de reação e avaliada a conversão do ácido oleico em cada amostra, utilizando o mesmo procedimento descrito na etapa da avaliação catalítica.

3.2.5.1. Modelagem cinética

Após a coleta de dados de conversão no tempo foi realizada uma estimativa dos parâmetros para um modelo cinético da esterificação metílica de ácido oleico na presença de um catalisador heterogêneo conforme proposto por Gonçalves, Ramos, et al.(2011), que foi aplicado nas condições de variação de temperatura entre 150°C e 200°C (reator tipo autoclave), razão molar metanol/ácido graxo de 1,2 a 3 e concentração mássica do catalisador de 0% a 20%. Esse mesmo modelo também foi usado por Monteiro, Santos, et al. (2005) nas condições fixas de 130°C de temperatura (reator tipo autoclave), razão molar metanol/ácido graxo de 3 e 2% de catalisador. O estabelecimento da cinética de cada reação heterogênea conjuga os comportamentos das etapas de adsorção, dessorção e reação química as quais se identificam com a formulação dos modelos de Langmuir-Hinshelwood. Nesse modelo cinético é proposto que a reação no sítio ativo do catalisador é a etapa limitante.

Considerando a Equação (8):



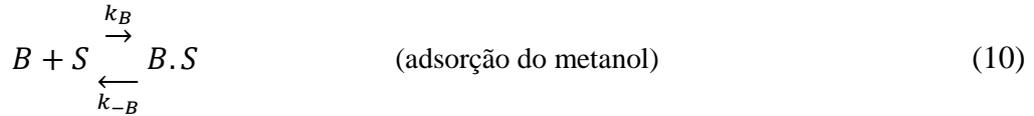
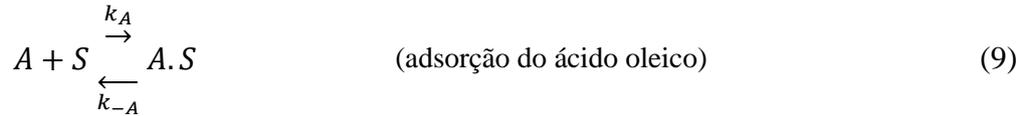
Onde: A = ácido oleico

B = metanol

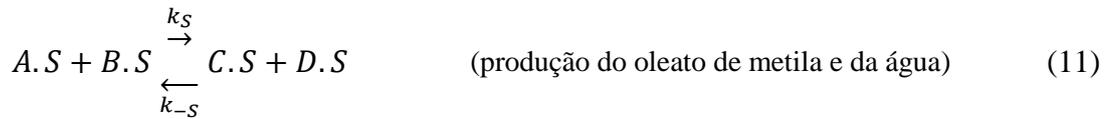
C = oleato de metila (biodiesel)

D = água

Considerando também o sítio ativo do catalisador (S), as etapas de adsorção dos reagentes podem ser descritas pelas Equações (9) e (10).

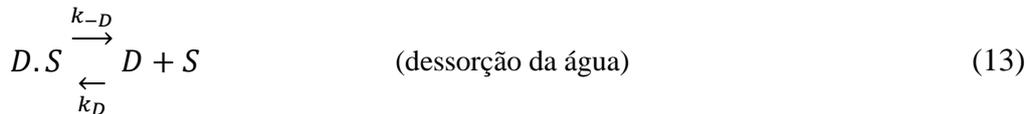
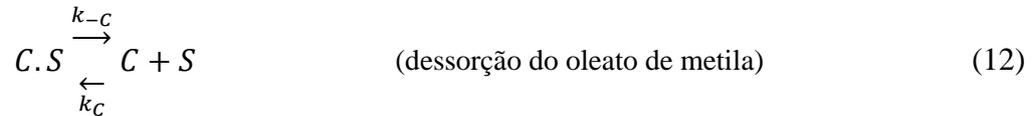


Após a adsorção, a etapa da reação química no sítio ativo do catalisador é descrita pela Equação (11).



O A.S, B.S, C.S e D.S representam os sítios ocupados pelo ácido oleico, o metanol, o oleato e a água, respectivamente.

Com a reação química completa, ocorre a etapa de dessorção dos produtos, que são descritas nas Equações (12) e (13).



A concentração do catalisador foi assumida constante durante os experimentos, devido à quantidade de líquido retirada das amostras ser considerada desprezível em comparação ao volume total.

Define-se então as constantes de equilíbrio de acordo com a Equação (14).

$$K_A = \frac{k_A}{k_{-A}}; K_B = \frac{k_B}{k_{-B}}; K_C = \frac{k_{-C}}{k_C}; K_D = \frac{k_{-D}}{k_D}; K_S = \frac{k_S}{k_{-S}}; K_E = \frac{K_A K_B K_S}{K_C K_D} \quad (14)$$

Onde:

k_A e k_{-A} : representam as constantes de adsorção e dessorção do ácido oleico;

k_B e k_{-B} : representam as constantes de adsorção e dessorção do metanol;

k_S e k_{-S} : representam as constantes de produção do oleato de metila e água;

k_C e k_{-C} : representam as constantes de dessorção do oleato de metila;

k_D e k_{-D} : representam as constantes de dessorção da água.

A concentração total de sítio ativos do catalisador pode ser definida pela Equação (15).

$$C_t = C_v + C_{AS} + C_{BS} + C_{CS} + C_{DS} \quad (15)$$

Onde: C_v = Concentração de sítios ativos vazios

C_{AS} e C_{BS} = Concentração de sítios ocupados pelos reagentes

C_{CS} e C_{DS} = Concentração de sítios ocupados pelos produtos

Então utilizando as taxas de adsorção, dessorção e considerando a taxa da reação química do ácido oleico na superfície do catalisador como a etapa limitante chega-se a taxa global da reação como descrita na Equação (16).

$$(-r_A) = C_{A0} \frac{dX_A}{dt} = \frac{kK_A K_B (C_A C_B - C_C C_D / K_E)}{(1 + K_A C_A + K_B C_B + K_C C_C + K_D C_D)^2} \quad (16)$$

Mas essa expressão pode ser simplificada em função da conversão X_A e usando as seguintes considerações expressas nas Equações (17) a (22).

$$k = k_S C_t \quad (17)$$

$$k_1 = kK_A K_B C_{A0} C_{B0} \quad (18)$$

$$k_2 = -kK_A K_B (C_{A0}^2 + C_{A0} C_{B0}) \quad (19)$$

$$k_3 = kK_A K_B C_{A0}^2 \quad (20)$$

$$k_4 = 1 + (K_A C_{A0} + K_B C_{B0})^2 \quad (21)$$

$$k_5 = C_{A0} (-K_A - K_B + K_C + K_D) \quad (22)$$

Obtém-se a seguinte taxa global de conversão, Equação (23):

$$(-r_A) = \frac{k_1 + k_2 X_A + k_3 X_A^2}{(k_4 + k_5 X_A)^2} \quad (23)$$

Que pode ser melhor arranjada como uma equação diferencial da conversão de ácido oleico em função do tempo como descrita na Equação (24)

$$(-r_A) = \frac{dX_A}{dt} = \frac{K_1 + K_2 X_A + K_3 X_A^2}{K_4 + K_5 X_A + K_6 X_A^2} \quad (24)$$

Essa equação diferencial foi então resolvida por Monteiro, Santos, *et al.* (2005) com o auxílio do software matemático MAPLE, onde encontrou-se a seguinte expressão, Equação (25):

$$t = K_1 X_A + K_2 \ln(K_3 + K_4 X_A + K_5 X_A^2) + \frac{K_6}{K_7} \arctan\left(\frac{K_4 + 2K_5 X_A}{K_7}\right) \quad (25)$$

Onde os parâmetros podem são apresentados nas Equações (26) a (32).

$$K_1 = kK_A K_B C_{B0} \quad (26)$$

$$K_2 = kK_A K_B (C_{A0} + C_{B0}) \quad (27)$$

$$K_3 = kK_A K_B C_{A0} \quad (28)$$

$$K_4 = k_4^2 \quad (29)$$

$$K_5 = 2k_4 k_5 \quad (30)$$

$$K_6 = k_5^2 \quad (31)$$

$$K_7 = kK_A K_B C_{A0} [4C_{A0} C_{B0} (1 - 1/k) - (C_{A0} + C_{B0})^2]^{1/2} \quad (32)$$

Com um modelo cinético definido, os dados cinéticos obtidos na reação de esterificação metílica do ácido oleico na presença do catalisador nas condições ótimas dos fatores estudados no planejamento experimental foram utilizados para estimar os parâmetros do modelo cinético.

Para estimar os parâmetros foi utilizado uma ferramenta de análise SOLVER do Microsoft Excel 2013, onde se usou o algoritmo de Gradação Reduzida Generalizada (GRG) Não Linear, definindo como função objetivo a menor média de erro residual entre o valor experimental e pelo modelo, com uma precisão de restrição de 10^{-6} e convergência de 10^{-5} .

Capítulo 4

Resultados e Discussões

4. Resultados e Discussões

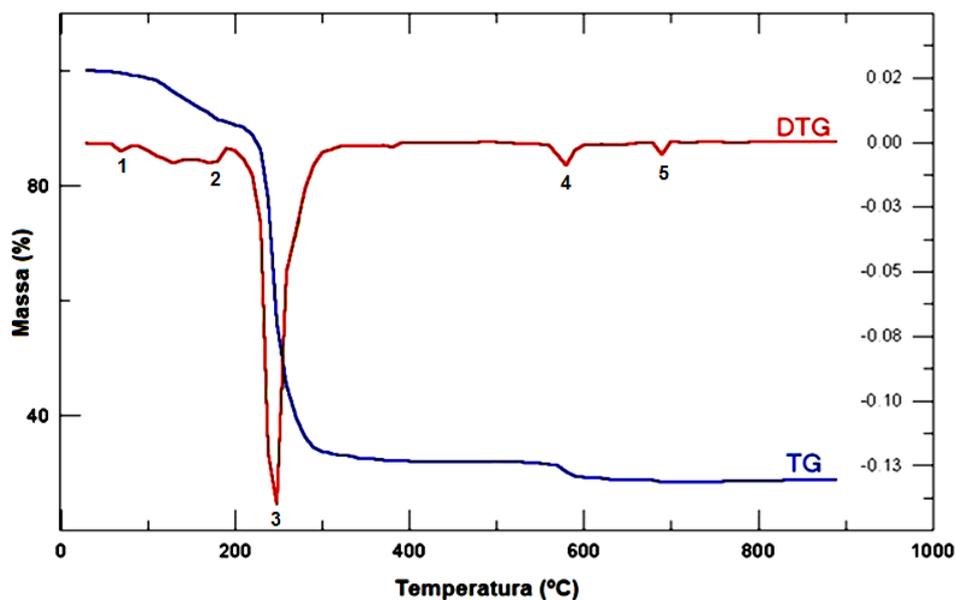
A partir dos procedimentos experimentais descritos anteriormente, são apresentados os resultados sobre a caracterização do catalisador de nióbio, através das análises termogravimétrica e difração de Raios-X, assim como a avaliação catalítica da esterificação do ácido oleico e na cinética reacional do catalisador.

4.1. Caracterização do catalisador

4.1.1. Análise Termogravimétrica

A análise da decomposição térmica do complexo $(\text{NH}_4)_3[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]\cdot\text{H}_2\text{O}$, que é utilizado para a obtenção do catalisador, pode ser observada no gráfico de TG/DTG da Figura 4.1 e seus resultados na Tabela 4.1.

Figura 4.1 – Análise Termogravimétrica (TG/DTG) do $(\text{NH}_4)_3[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]\cdot\text{H}_2\text{O}$



Fonte: Produção do próprio autor

Tabela 4.1 – Resultado da Análise Termogravimétrica (TG/DTG) do $(\text{NH}_4)_3[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]\cdot\text{H}_2\text{O}$

Etapas	Temperatura Inicial (°C)	Temperatura Final (°C)	Temperatura do Pico na DTG (°C)	Perda percentual de massa (%)
1	90	130	95	4,0
2	130	190	180	8,0
3	190	400	250	56,1
4	550	600	580	3,3
5	680	710	700	1,2

Fonte: Produção do próprio autor

Através desses resultados pode-se observar que as curvas TG/DTG revelam que ocorreu perda de massa em cinco etapas principais. A primeira e a segunda etapa ocorrem na faixa de 90°C a 190°C que corresponde ao processo de desidratação e cristalização. De 190°C até 400°C ocorre a etapa com maior perda massa caracterizando a decomposição do complexo com a liberação da amônia (NH_3) presente no complexo, assim como de monóxido de carbono (CO), dióxido de carbono (CO_2), como quebra dos íons oxálicos. O que pode ser confirmado com os resultados obtidos na Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS), melhor descrito na seção 4.1.4, que apresenta que o complexo calcinado a temperaturas superiores a 200°C não possui mais carbono ou nitrogênio em sua composição. No intervalo 550°C a 710°C ocorre mais duas perdas de massa, a qual pode ser atribuída a liberação do CO_2 e à recristalização do material decomposto, porém essa liberação não é resultado da decomposição do complexo de nióbio. Segundo Marta, Zaharescu e Macarovici (1983) este evento pode ser atribuído a dessorção do CO_2 produzido em temperaturas mais baixas e que ficou adsorvido na superfície do material. Esses dados de decomposição térmica do complexo $(\text{NH}_4)_3[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]\cdot\text{H}_2\text{O}$ são semelhantes aos obtidos por Medeiros e Moura (2006).

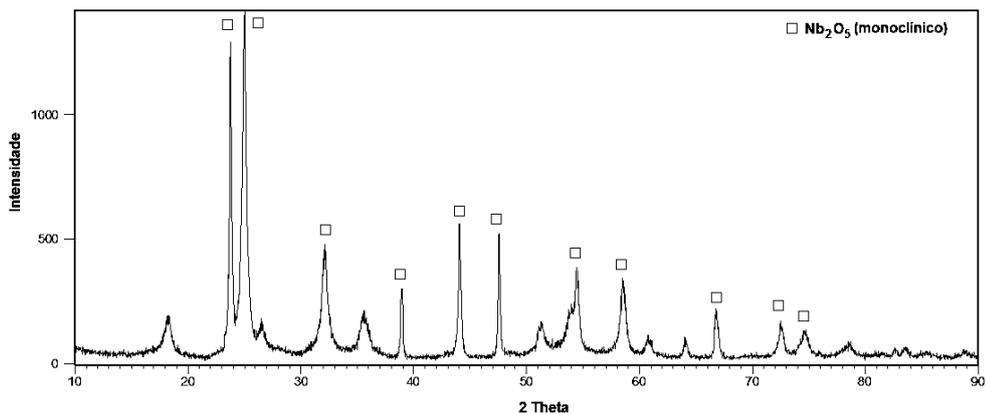
A partir desse evento observa-se uma estabilização do gráfico em uma temperatura superior a 710°C onde não ocorre mais perda de massa, a qual pode ser atribuída à formação do Nb_2O_5 indicando que o mesmo é termicamente estável a partir dessa temperatura.

4.1.2. Difração de Raios-X

Após a calcinação do complexo de nióbio $(\text{NH}_4)_3[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]\cdot\text{H}_2\text{O}$ nas temperaturas de 200°C, 300°C, 450°C, 600°C e 700°C, cada amostra foi submetida à análise, por difração de Raios-X, cujos os resultados podem ser observados nas Figuras 4.2, 4.3, 4.4, 4.5, 4.6 respectivamente.

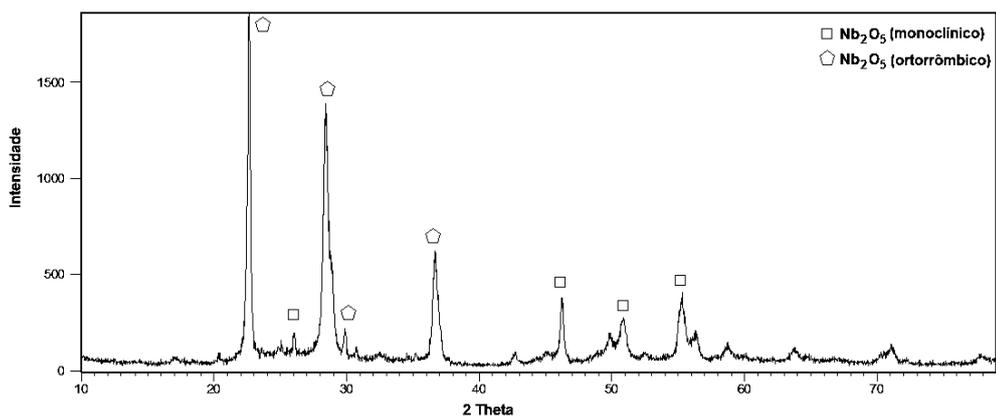
Observa-se que no difratograma do complexo calcinado a 200°C (Figura 4.2) vários picos bem dispersos e uma grande quantidade de ruído. A carta ICCD 015-0166 identifica os principais picos como sendo o Nb_2O_5 com estrutura cristalina monoclinica. A calcinação do complexo na temperatura de 300°C (Figura 4.3) observou-se além das fases monoclinica, a formação de algumas fases de Nb_2O_5 com estrutura cristalina ortorrômbica, identificada pela carta ICCD 027-1313. Com o aumento da temperatura de calcinação do complexo para 450°C (Figura 4.4) e 600°C (Figura 4.5), observou-se que a intensidade dos picos característicos da fase monoclinica diminui, e conseqüentemente a intensidade dos picos característicos da fase ortorrômbica aumentou. Concluindo que, houve uma mudança cristalográfica de fase do material de monoclinica para ortorrômbica. Medeiros, Moura, *et. al.* (2006) também descreve ter obtido a mesma estrutura cristalina nas temperaturas de calcinação já citadas. Na temperatura de calcinação do complexo em 700°C (Figura 4.6) ocorreu mais uma mudança de fase, apresentando o Nb_2O_5 com estrutura cristalográfica tetragonal, identificada pela carta ICCD 01-072-1484.

Figura 4.2 – Difratoograma de Raios-X do complexo $(\text{NH}_4)_3[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]\cdot\text{H}_2\text{O}$ calcinado a 200°C



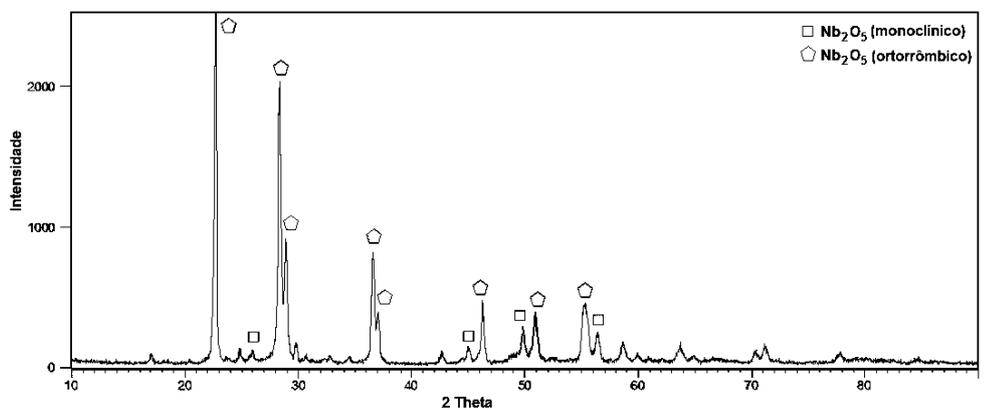
Fonte: Produção do próprio autor

Figura 4.3 – Difratoograma de Raios-X do complexo $(\text{NH}_4)_3[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]\cdot\text{H}_2\text{O}$ calcinado a 300°C



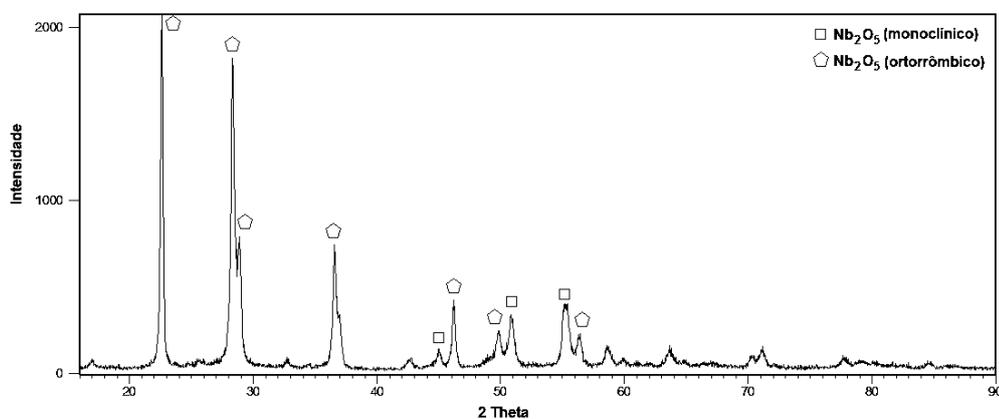
Fonte: Produção do próprio autor

Figura 4.4 – Difratoograma de Raios-X do complexo $(\text{NH}_4)_3[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]\cdot\text{H}_2\text{O}$ calcinado a 450°C



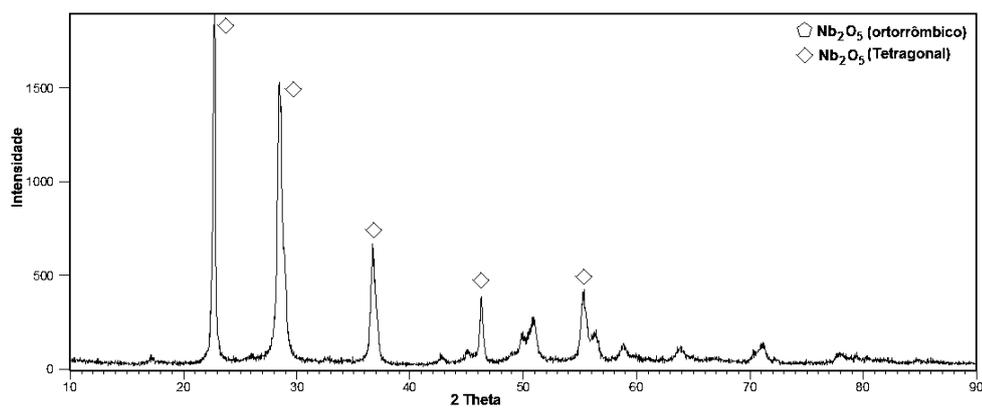
Fonte: Produção do próprio autor

Figura 4.5 – Difratoograma de Raios-X do complexo $(\text{NH}_4)_3[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]\cdot\text{H}_2\text{O}$ calcinado a 600°C



Fonte: Produção do próprio autor

Figura 4.6 – Difratoograma de Raios-X do complexo $(\text{NH}_4)_3[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]\cdot\text{H}_2\text{O}$ calcinado a 700°C



Fonte: Produção do próprio autor

4.1.3. Análise da Área Superficial, do Volume e do Tamanhos dos Poros

Ao observar as isotermas de adsorção e dessorção de N_2 no óxido de nióbio comercial ($Nb_2O_5 \cdot nH_2O$) (Figura 4.7) é difícil distinguir em quais tipos padrão das isotermas proposta pela IUPAC essa se enquadra. Mas ao se aplicar os modelos de Lagmuir e BET obteve-se um valores de $1,8774 \text{ m}^2/\text{g}$ e $1,1392 \text{ m}^2/\text{g}$ respectivamente. Esses valores concordaram com alguns obtidos por Brandão, Quirino, *et. al.* (2009).

As isotermas do complexo $((NH_4)_3[NbO(C_2O_4)_3] \cdot H_2O)$ (Figura 4.11), bem como as isotermas do produto calcinação do complexo nas temperaturas de 450°C (Figura 4.15) e 600°C (Figura 4.19) apresentaram-se semelhantes as isotermas do Tipo IV, caracterizando assim materiais mesoporos a macroporosos. Segundo Rothenberg (2008) para aplicações de catálise heterogênea, os materiais mais importantes são aqueles com isotermas do tipo IV (formação de monocamada seguida de enchimento de mesoporos). Isto porque a maioria dos substratos e produtos estão dentro da faixa do diâmetro de mesoporos (2 – 50 nm).

Ao ser aplicado os modelos de Lagmuir e BET (Figuras 4.8, 4.12, 4.16 e 4.20) para a análise da área superficial, os materiais formados da calcinação do complexo, obtiveram valores superiores ao do $Nb_2O_5 \cdot nH_2O$ comercial, como pode ser observado na Tabela 4.2. Contudo esses valores ainda foram inferiores aos encontrados em outros trabalhos descritos na literatura, (BRANDÃO, QUIRINO, *et al.*, 2009), (REGUERA, ARAÚJO, *et al.*, 2004) e (BASSAN, NASCIMENTO, *et al.*, 2013), pelo fato que nesses trabalhos o óxido de nióbio comercial ($Nb_2O_5 \cdot nH_2O$) passou por processos que incrementavam a sua área superficial, como adição de suporte, promotor ou passivação.

Tabela 4.2 – Síntese da Análise da Área Superficial, Volume e Tamanho de Poros dos materiais analisados

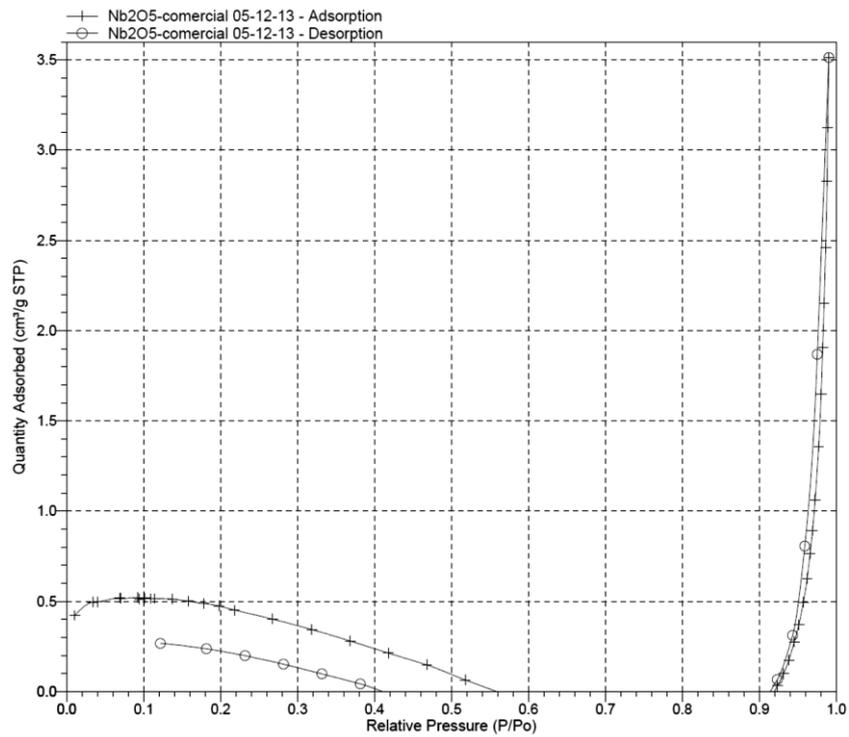
	Área superficial por Langmuir (m^2/g)	Área superficial por BET (m^2/g)	Volume de poros por BJH (cm^3/g)	Tamanho de poros por BJH (Å)
$Nb_2O_5 \cdot H_2O$ comercial	1,8774	1,1392	0,005434	800,796
$(NH_4)_3[NbO(C_2O_4)_3] \cdot H_2O$	2,4324	1,6920	0,012026	349,334
$(NH_4)_3[NbO(C_2O_4)_3] \cdot H_2O$ calcinado a 450°C	12,0580	8,4956	0,040394	208,905
$(NH_4)_3[NbO(C_2O_4)_3] \cdot H_2O$ calcinado a 600°C	24,2511	17,1483	0,065812	171,633

Fonte: Produção do próprio autor

O modelo BJH para o $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ comercial (Figuras 4.9 e 4.10), o complexo $(\text{NH}_4)_3[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Figuras 4.13 e 4.14), o complexo calcinado a 450°C (Figuras 4.17 e 4.18) e o complexo calcinado a 600°C (Figuras 4.21 e 4.22) confirmou a análise das isotermas anteriormente citadas. Apresentando um incremento no volume de poros e uma diminuição progressiva no tamanho dos poros no complexo calcinado nas temperaturas de 450°C e 600°C comparado ao $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ comercial.

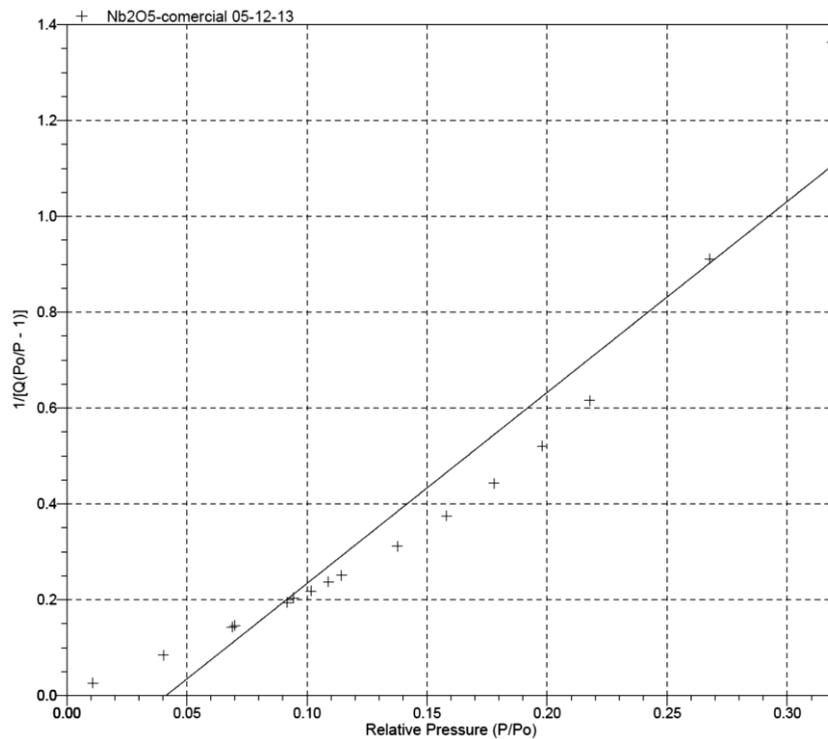
Essa mudança estrutural, tanto na área superficial quanto no volume e tamanho do poros também foi descrito por Medeiros, Silva e Souza (2002) e Fontes, Gomes, *et. al.* (2004) quando descreveram as alterações físicas sofridas pelo complexo na síntese do carbetto de nióbio (NbC) utilizando esse mesmo complexo como precursor. Caracterizado pela decomposição térmica do complexo com o incremento de temperatura e uma reestruturação cristalina do material, explicando o porquê do complexo com calcinação de 600°C obteve maior área superficial. Isso também explica o fato de que na avaliação catalítica, melhor descrita na seção 4.2, o complexo calcinado a 600°C obteve melhor conversão.

Figura 4.7 – Isoterma de Adsorção e Dessorção do Nb₂O₅ comercial



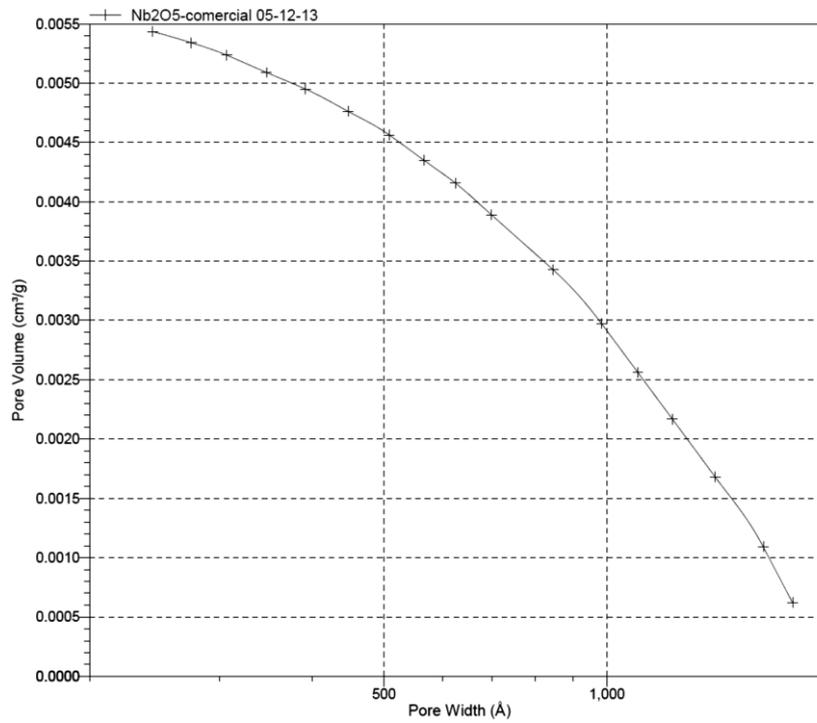
Fonte: Produção do próprio autor

Figura 4.8 – Análise da Área Superficial por BET do Nb₂O₅ comercial



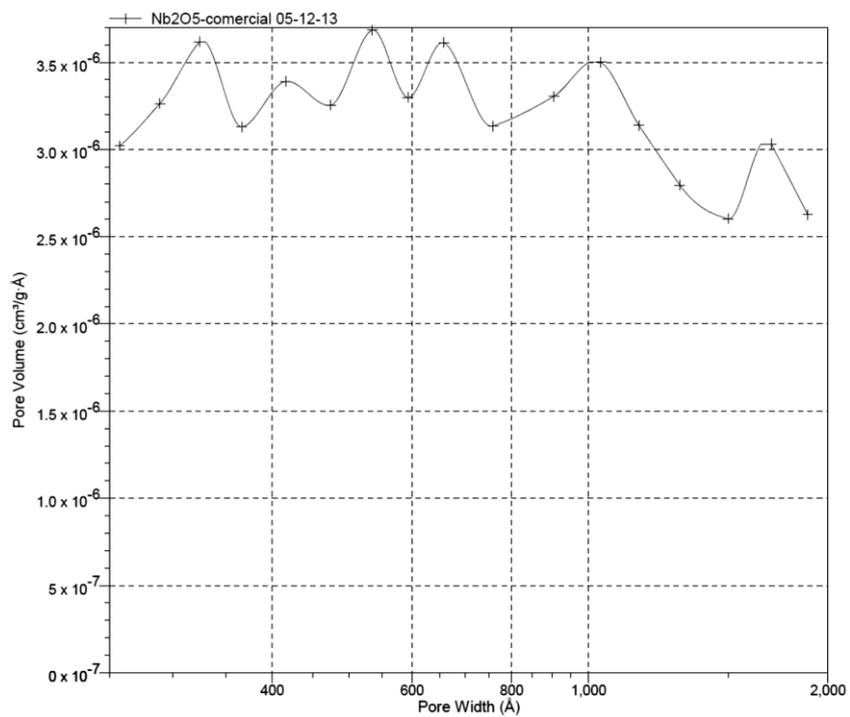
Fonte: Produção do próprio autor

Figura 4.9 – Adsorção acumulativa do Volume de Poros por BJH do Nb₂O₅ comercial



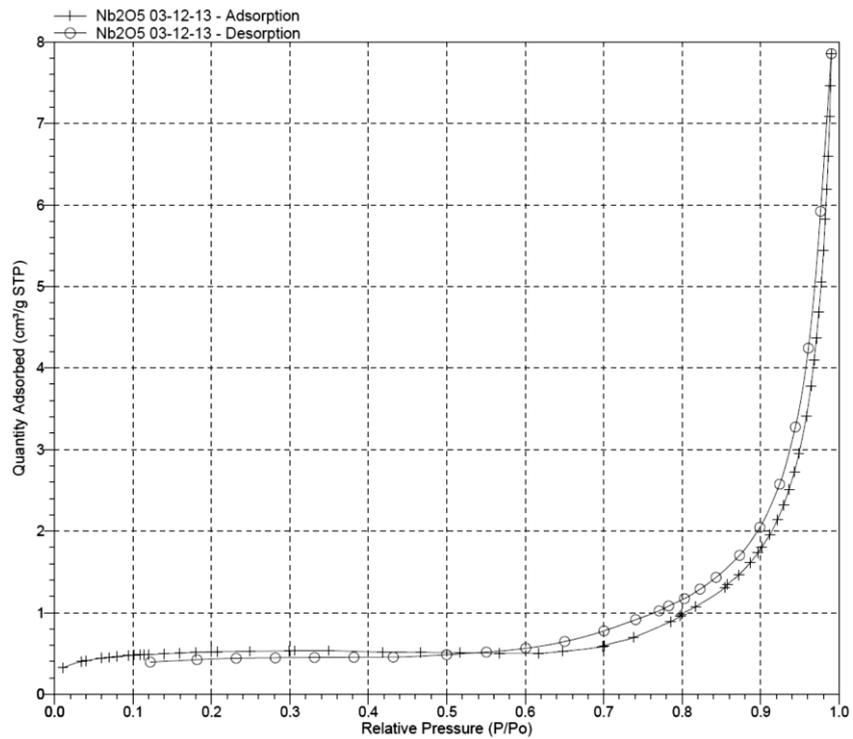
Fonte: Produção do próprio autor

Figura 4.10 – Diferencial da Adsorção (dV/dm) do Volume de Poros por BJH do Nb₂O₅ comercial



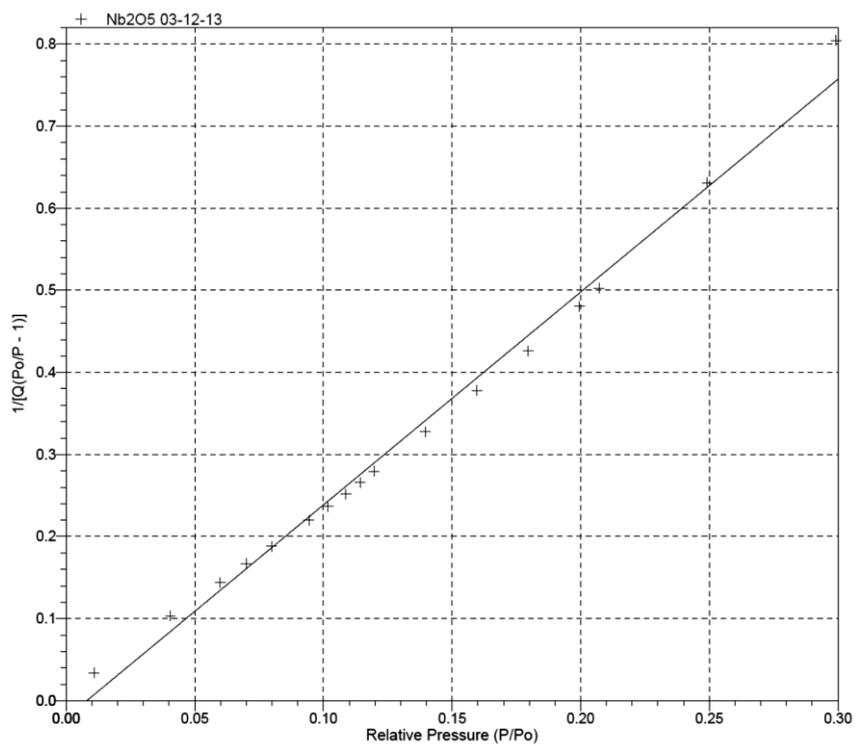
Fonte: Produção do próprio autor

Figura 4.11 – Isoterma de Adsorção e Dessorção do $(\text{NH}_4)_3[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]\cdot\text{H}_2\text{O}$



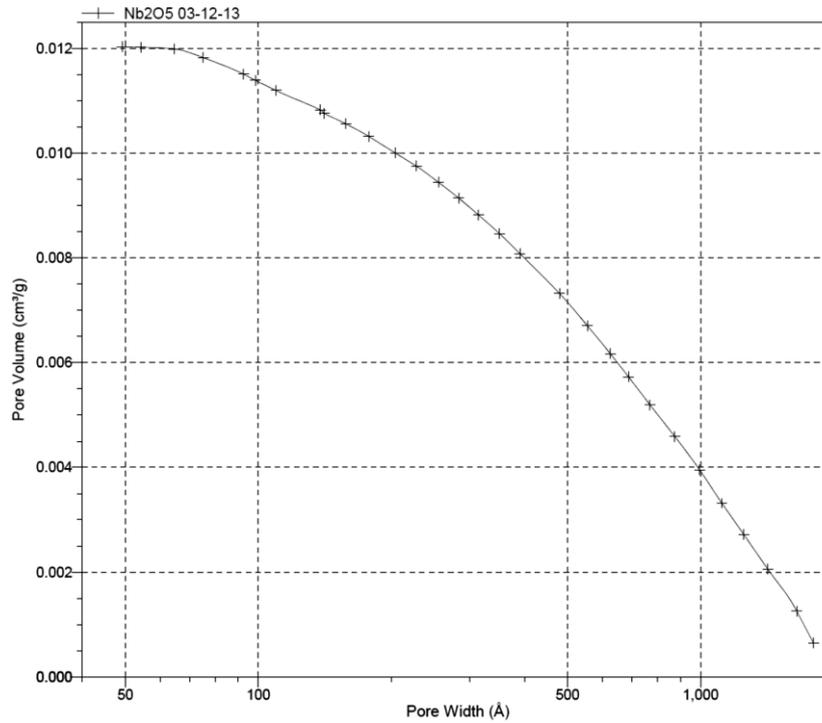
Fonte: Produção do próprio autor

Figura 4.12 – Análise da Área Superficial por BET do $(\text{NH}_4)_3[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]\cdot\text{H}_2\text{O}$



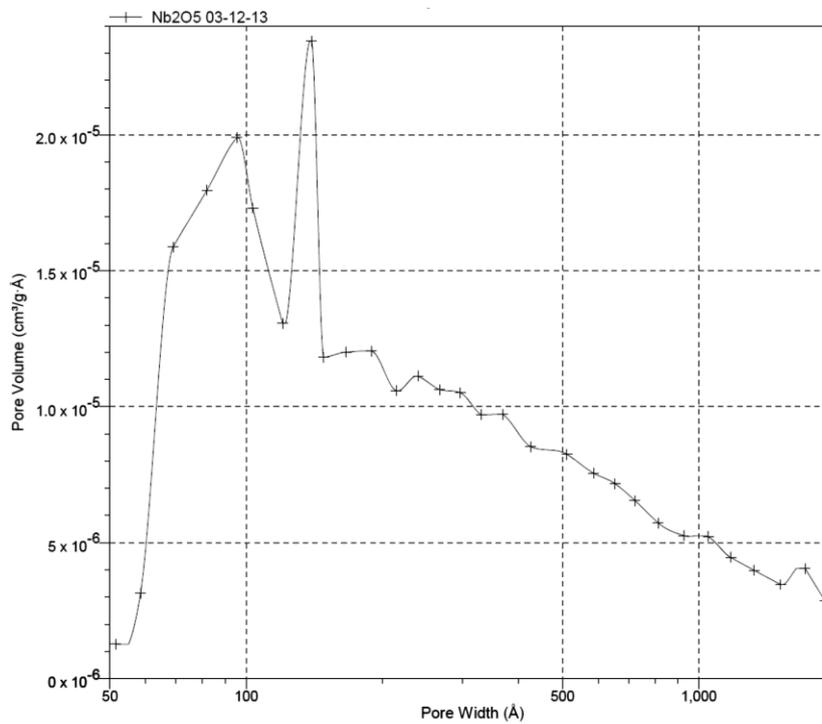
Fonte: Produção do próprio autor

Figura 4.13 – Adsorção acumulativa do Volume de Poros por BJH do $(\text{NH}_4)_3[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]\cdot\text{H}_2\text{O}$



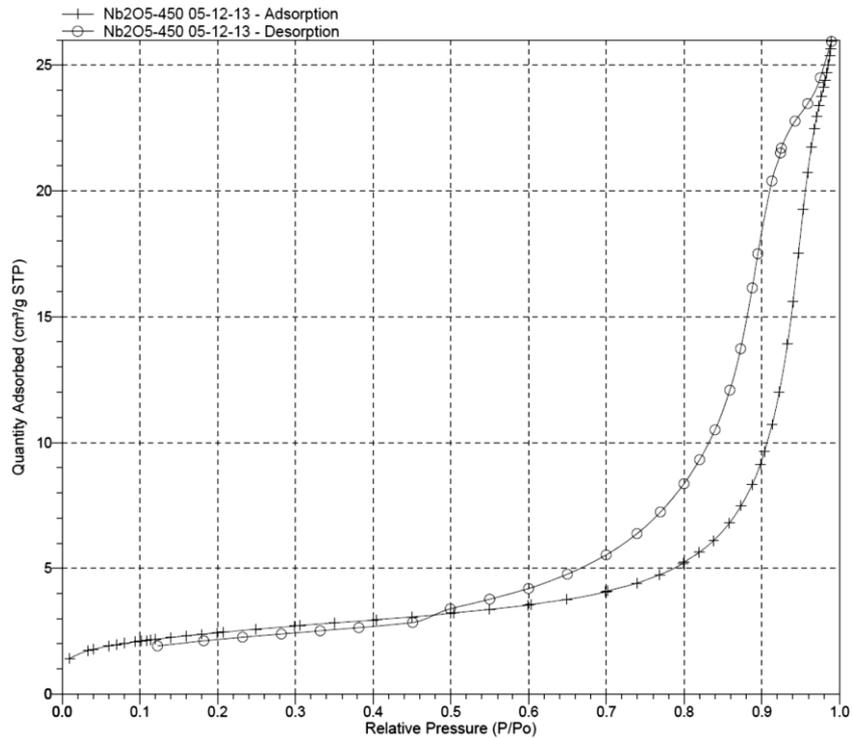
Fonte: Produção do próprio autor

Figura 4.14 – Diferencial da Adsorção (dV/dm) do Volume de Poros por BJH do $(\text{NH}_4)_3[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]\cdot\text{H}_2\text{O}$



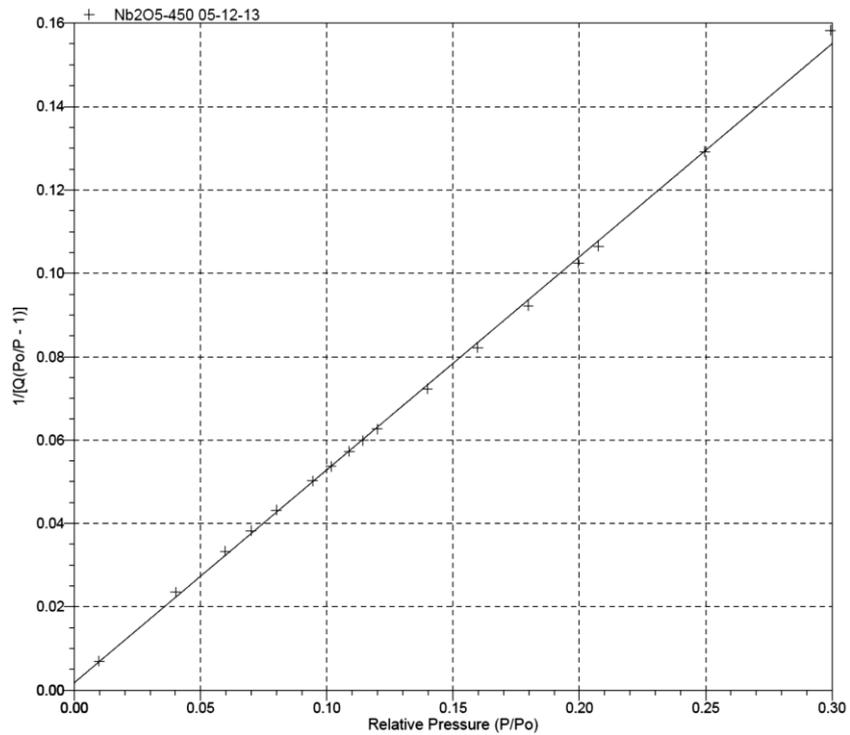
Fonte: Produção do próprio autor

Figura 4.15 – Isoterma de Adsorção e Dessorção do $(\text{NH}_4)_3[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]\cdot\text{H}_2\text{O}$ calcinado a 450°C



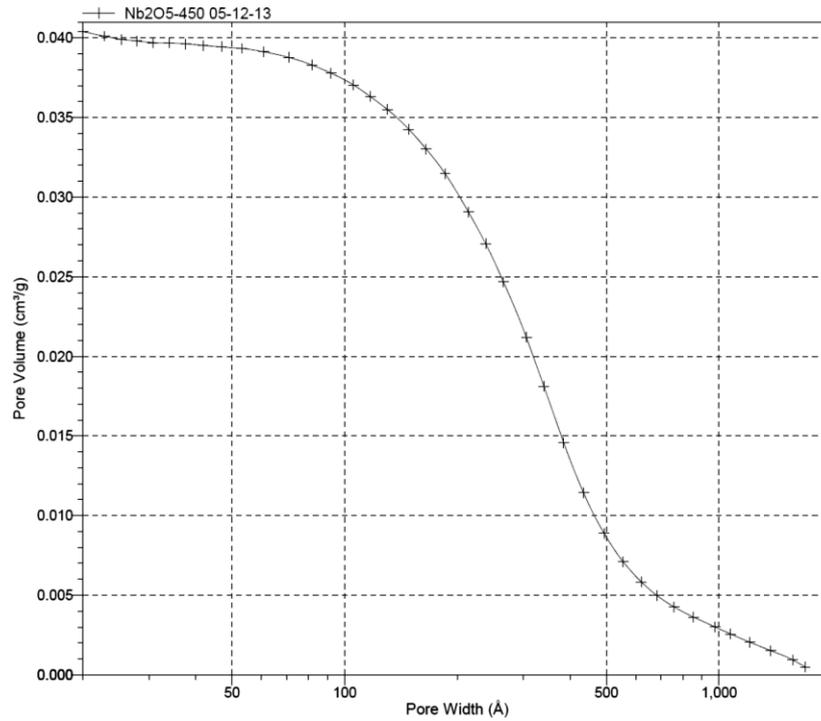
Fonte: Produção do próprio autor

Figura 4.16 – Análise da Área Superficial por BET do $(\text{NH}_4)_3[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]\cdot\text{H}_2\text{O}$ calcinado a 450°C



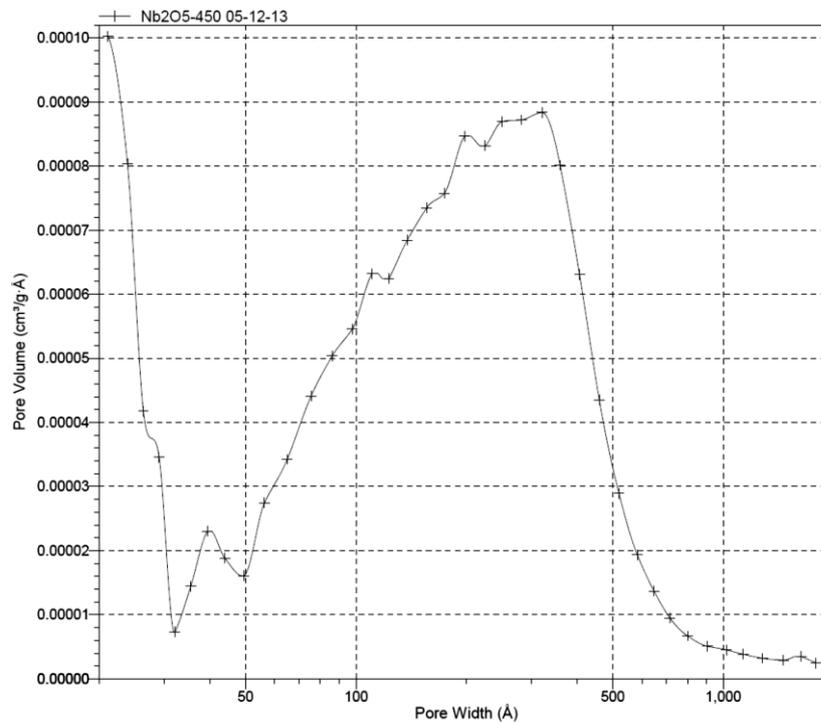
Fonte: Produção do próprio autor

Figura 4.17 – Adsorção acumulativa do Volume de Poros por BJH do $(\text{NH}_4)_3[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]\cdot\text{H}_2\text{O}$ calcinado a 450°C



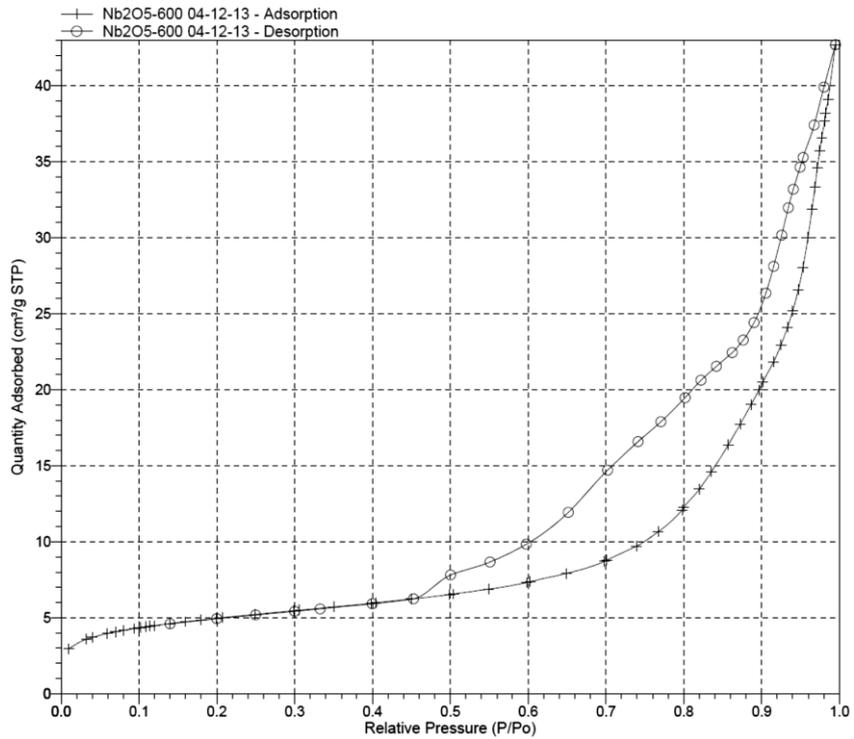
Fonte: Produção do próprio autor

Figura 4.18 – Diferencial da Adsorção (dV/dm) do Volume de Poros por BJH do $(\text{NH}_4)_3[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]\cdot\text{H}_2\text{O}$ calcinado a 450°C



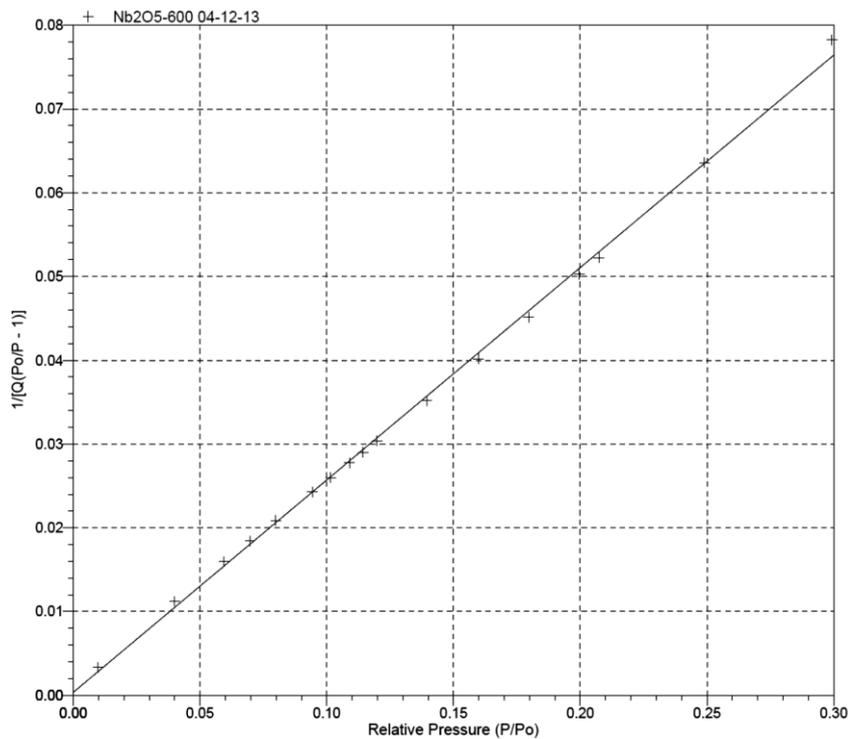
Fonte: Produção do próprio autor

Figura 4.19 – Isoterma de Adsorção e Dessorção do $(\text{NH}_4)_3[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]\cdot\text{H}_2\text{O}$ calcinado a 600°C



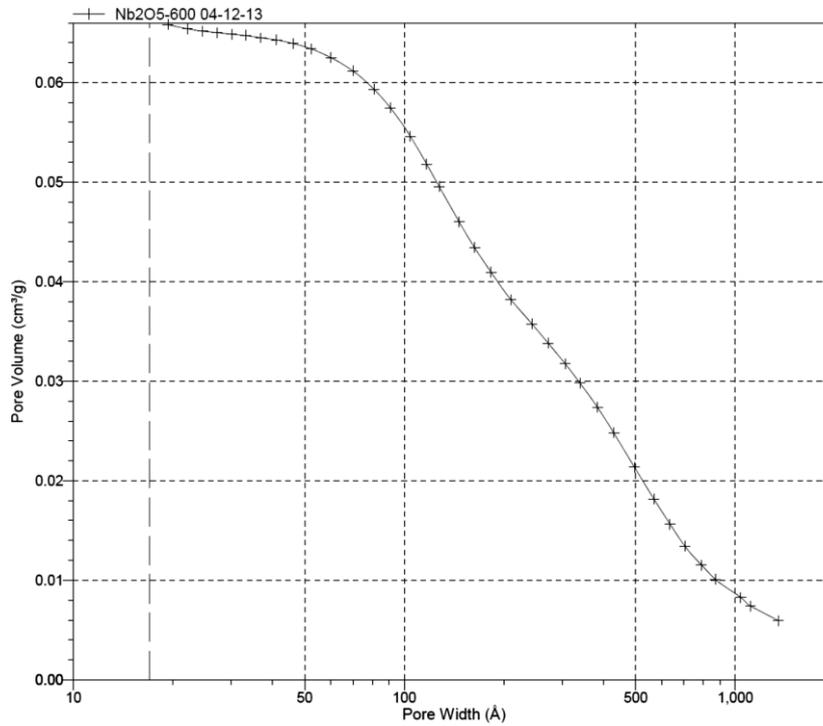
Fonte: Produção do próprio autor

Figura 4.20 – Análise da Área Superficial por BET do $(\text{NH}_4)_3[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]\cdot\text{H}_2\text{O}$ calcinado a 600°C



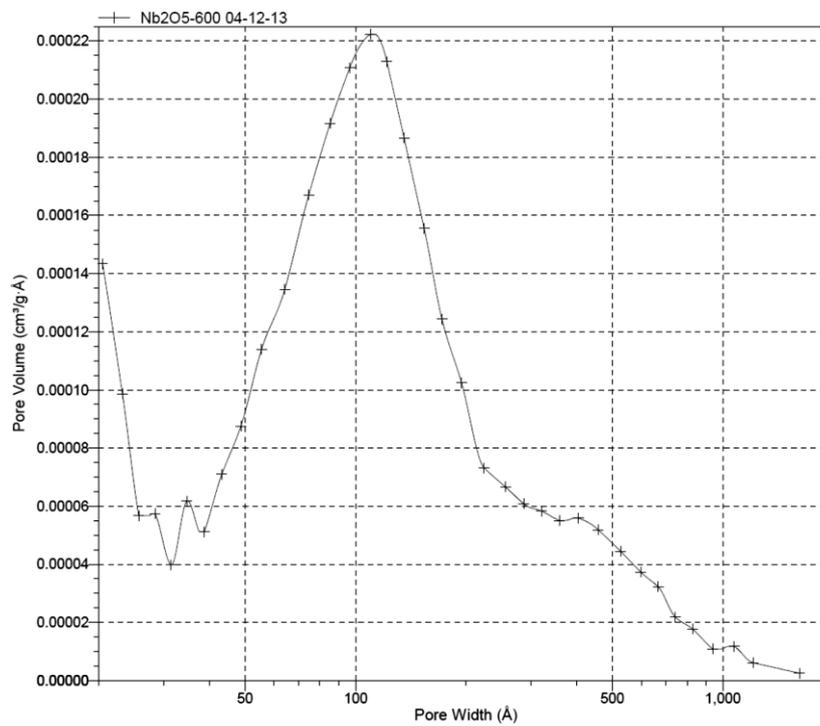
Fonte: Produção do próprio autor

Figura 4.21 – Adsorção acumulativa do Volume de Poros por BJH do $(\text{NH}_4)_3[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]\cdot\text{H}_2\text{O}$ calcinado a 600°C



Fonte: Produção do próprio autor

Figura 4.22 – Diferencial da Adsorção (dV/dm) do Volume de Poros por BJH do $(\text{NH}_4)_3[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]\cdot\text{H}_2\text{O}$ calcinado a 600°C



Fonte: Produção do próprio autor

4.1.4. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)

A Figura 4.23 apresenta a Microscopia Eletrônica de Varredura do óxido de nióbio comercial ($\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) com ampliações de 1000 a 40000 vezes. Observa-se que o material é composto partículas grandes formadas por aglomerados finos, constituídos de pequenos cristaltos de diferentes tamanhos. Uma medição na imagem com ampliação de 40000 vezes (Figura 4.23 – f) apresenta que os cristais que constituem a amostra são da ordem de 300 a 700 nm. Na Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS) do óxido de nióbio comercial ($\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) (Figura 4.24 e Tabela 4.3) apresentou o mesmo sendo composto exclusivamente de nióbio e oxigênio, coincidindo com o valores teóricos esperados para o composto.

O complexo $(\text{NH}_4)_3[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$ também foi analisado por MEV (Figura 4.25) com as mesmas ampliações variando de 1000 a 40000 vezes. Nesse caso foi possível observar que a morfologia do material foi muito diferente do óxido de nióbio comercial ($\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$). Apresentando um aspecto mais aglomerado que o anterior e formado por cristaltos achatados. Também se realizou um medição nos menores cristais que puderam ser visualizados na imagem com ampliação de 40000 vezes (Figura 4.25 – f), onde pode-se observar cristais da ordem de 1300 nm, maiores que o anterior. Esse fenômeno de aglomeração pode ser explicado pelo princípio fundamental de agregação envolvido com os nanocristais, podendo ser atribuído ao crescimento por coalescimento dos núcleos, fazendo com que as partículas resultantes se agreguem através de um processo típico de sinterização, isto é, de redução da área superficial, na direção de um estado de menor energia livre, pela redução de interfaces com o meio (EDELSTEIN e CAMMARATA, 1996). Na análise de EDS do complexo $(\text{NH}_4)_3[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Figura 4.26 e Tabela 4.4) foi identificado a presença tanto do nióbio e oxigênio, quanto do carbono e nitrogênio característico da composição química do complexo organometálico.

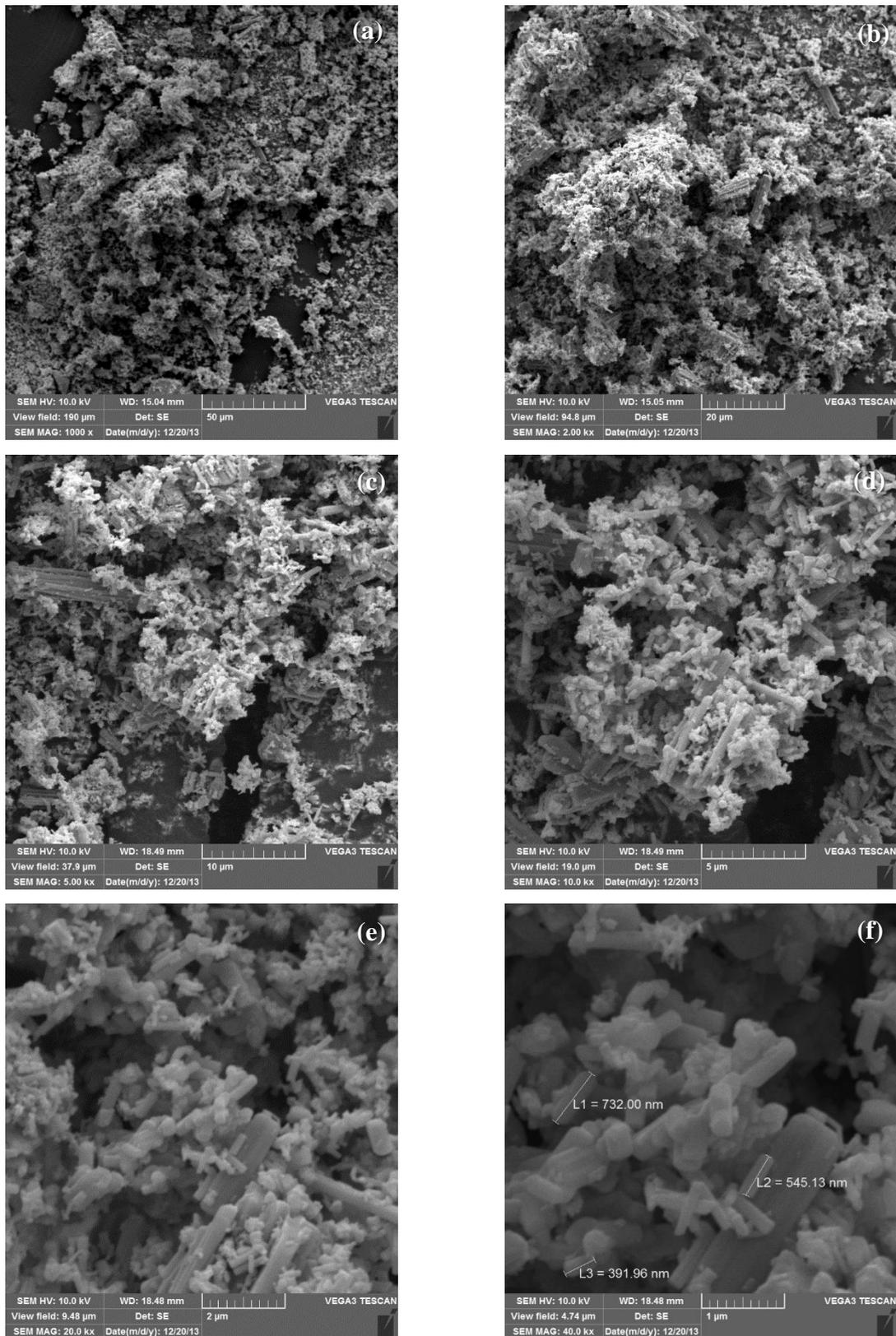
Porém foi notório que no material obtido da calcinação do complexo $(\text{NH}_4)_3[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$ nas temperaturas de 200°C (Figura 4.27), 300°C (Figura 4.29), 450°C (Figura 4.31), 600°C (Figura 4.33) e 700°C (Figura 4.35) houve uma mudança morfológica considerável em relação ao material original. O material começou a apresentar uma estrutura formada por cristais irregulares e bem porosos. E com o aumento da temperatura de calcinação também foi possível observar que, nas medições dos menores cristais que puderam ser visualizados na imagem com ampliação de 40000 vezes, o tamanho

desses cristais tendia a diminuir indo da ordem de 300 nm na temperatura de calcinação de 200°C (Figura Figura 4.27 – f) até dimensões inferiores a 100 nm na temperatura de calcinação de 700°C. Explicando o incremento na área superficial e no volume de poros do produto da calcinação do complexo comparado com o óxido de nióbio comercial ($\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$), e também aumentando a atividade catalítica do mesmo. Contudo esses materiais se apresentaram mais aglomerados que o óxido de nióbio Edelstein e Cammarata (1996) afirma que partículas finas, normalmente na escala manométrica, possuem grande áreas superficiais e frequentemente, na tentativa de minimizar a superfície total ou a energia de interface do sistema, aglomeram-se formando partículas secundárias.

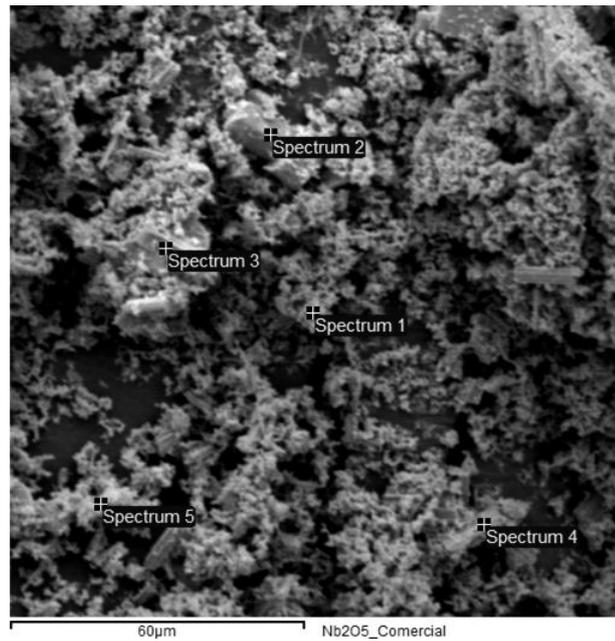
O EDS dos produtos da calcinação do complexo $(\text{NH}_4)_3[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$ nas temperaturas de 200°C (Figura 4.28 e Tabela 4.5), 300°C (Figura 4.30 e Tabela 4.6), 450°C (Figura 4.32 e Tabela 4.7), 600°C (Figura 4.34 e Tabela 4.8) e 700°C (Figura 4.36 e Tabela 4.9) apresentaram a mesma composição química, formado exclusivamente de nióbio e oxigênio, concordando assim os resultados obtidos nos respectivos difratogramas de Raio-X, variando apenas a estrutura cristalina.

É necessário uma observação que o EDS da calcinação do complexo $(\text{NH}_4)_3[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$ nas temperaturas de 200°C (Figura 4.28 e Tabela 4.5) não apresenta na composição do material o elemento carbono, contudo a termogravimetria (TG) do complexo indica que nessa temperatura o material ainda não sofreu completa decomposição com perda de CO e CO₂ dos íons oxálicos. Possivelmente o procedimento experimental empregado na própria análise do MEV e EDS, com o recobrimento do material com uma película de ouro líquido tenha atingido temperaturas que completasse a decomposição do complexo. Não permitindo assim que o carbono fosse identificado na análise de EDS.

Figura 4.23 – Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) do Nb₂O₅ comercial, com ampliações de 1000x (a), 2000x (b), 5000x (c), 10000x (d), 20000x (e) e 40000x (f)



Fonte: Produção do próprio autor

Figura 4.24 – Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS) do Nb₂O₅ comercial

Fonte: Produção do próprio autor

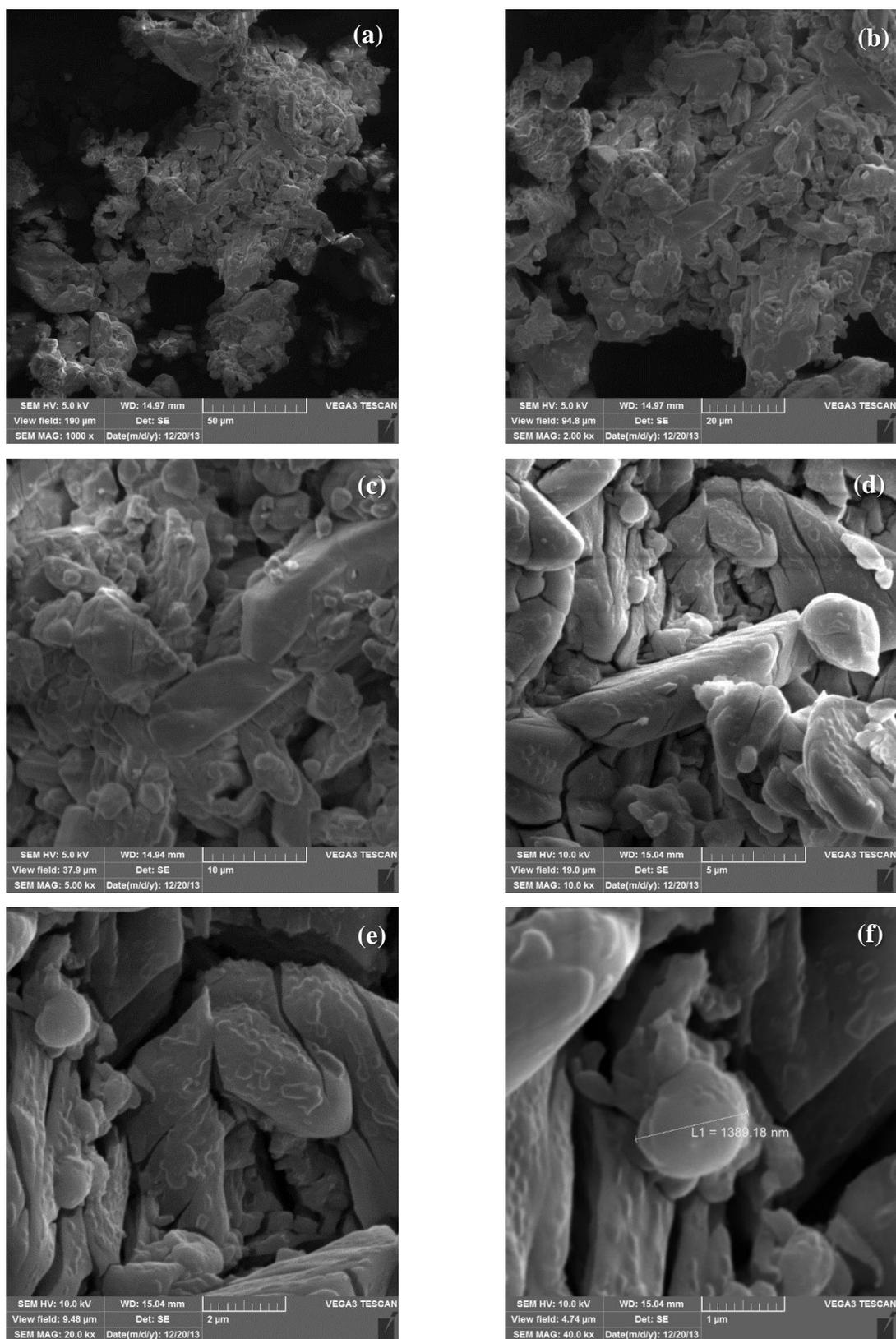
Tabela 4.3 – Composição elementar da Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS) do Nb₂O₅ comercial

	Nb ^a	O ^a	Total ^a
Espectro 1	69,90	30,10	100,00
Espectro 2	69,90	30,10	100,00
Espectro 3	69,90	30,10	100,00
Espectro 4	69,90	30,10	100,00
Espectro 5	69,90	30,10	100,00
Média	69,90	30,10	100,00
Desvio Padrão	0,00	0,00	
Máximo	69,90	30,10	
Mínimo	69,90	30,10	

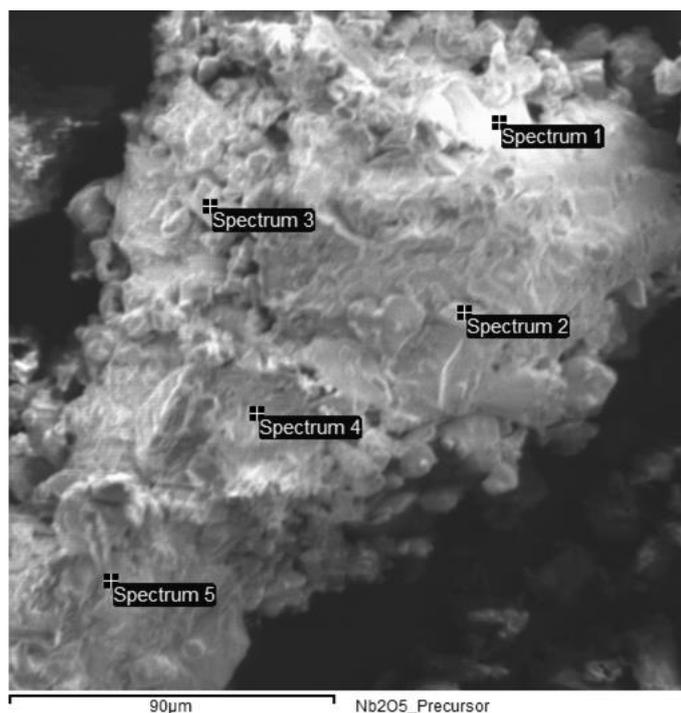
^a Todos os resultados estão em percentual mássico

Fonte: Produção do próprio autor

Figura 4.25 – Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) do $(\text{NH}_4)_3[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]\cdot\text{H}_2\text{O}$, com ampliações de 1000x (a), 2000x (b), 5000x (c), 10000x (d), 20000x (e) e 40000x (f)



Fonte: Produção do próprio autor

Figura 4.26 – Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS) do $(\text{NH}_4)_3[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]\cdot\text{H}_2\text{O}$ 

Fonte: Produção do próprio autor

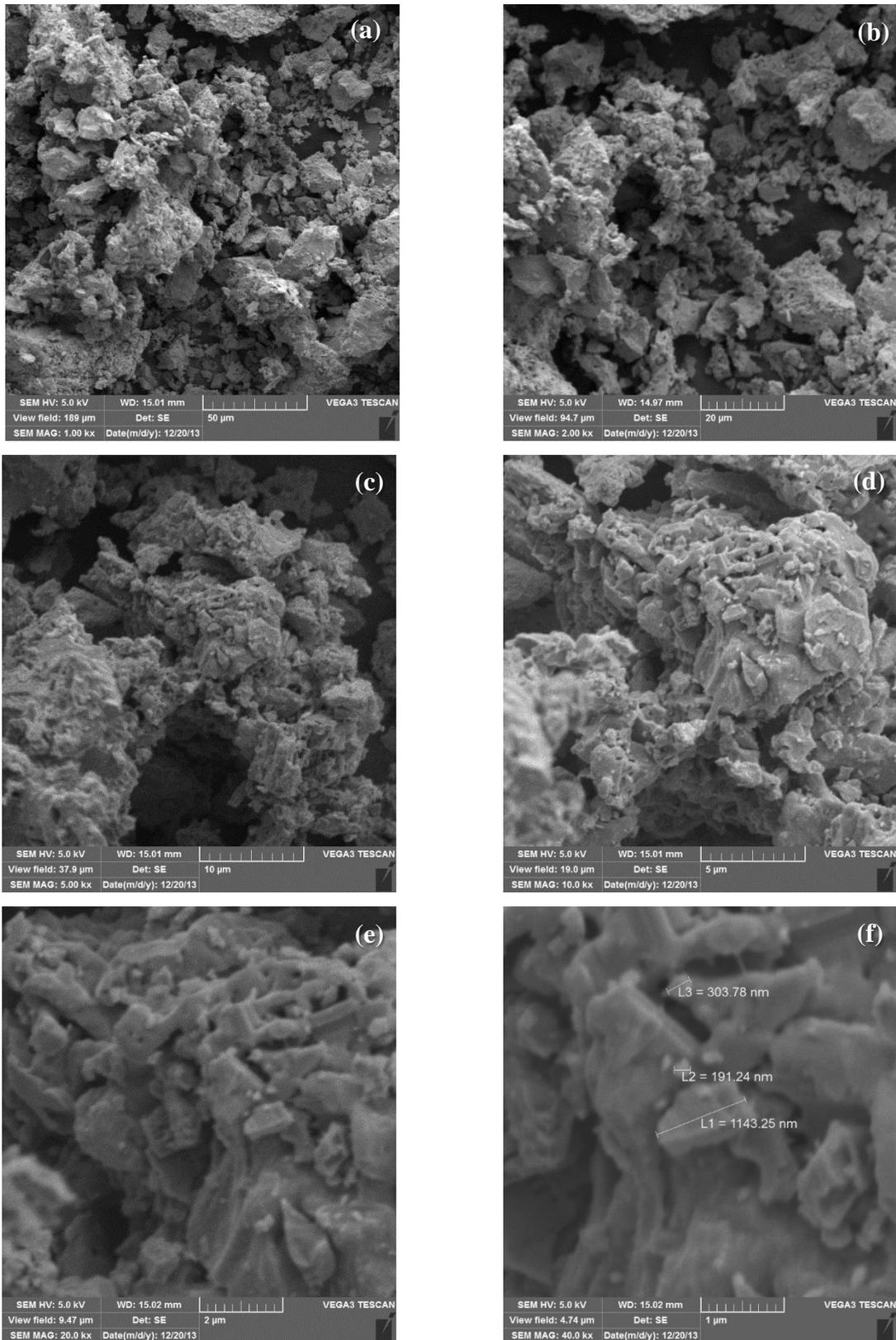
Tabela 4.4 – Composição elementar da Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS) do $(\text{NH}_4)_3[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]\cdot\text{H}_2\text{O}$

	C ^a	N ^a	Nb ^a	O ^a	Total ^a
Espectro 1	13,63	7,09	15,87	63,41	100,00
Espectro 2	4,39	4,07	47,67	43,86	100,00
Espectro 3	6,56	8,31	30,71	54,42	100,00
Espectro 4	15,84	5,71	13,93	64,51	100,00
Espectro 5	8,86	8,57	24,11	58,46	100,00
Média	9,86	6,75	26,46	56,93	100,00
Desvio Padrão	4,79	1,88	13,63	8,35	
Máximo	15,84	8,57	47,67	64,51	
Mínimo	4,39	4,07	13,93	43,86	

^a Todos os resultados estão em percentual mássico

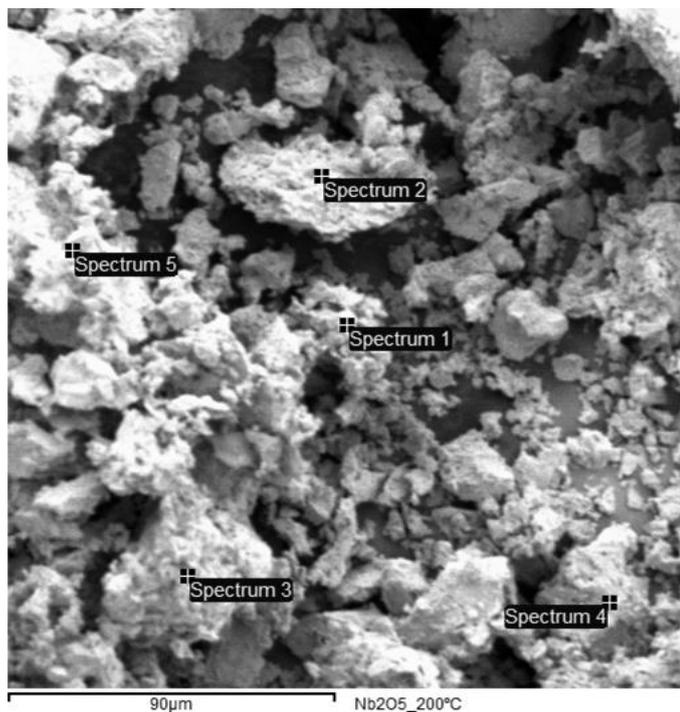
Fonte: Produção do próprio autor

Figura 4.27 – Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) do $(\text{NH}_4)_3[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]\cdot\text{H}_2\text{O}$ calcinado a 200°C , com ampliações de 1000x (a), 2000x (b), 5000x (c), 10000x (d), 20000x (e) e 40000x (f)



Fonte: Produção do próprio autor

Figura 4.28 – Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS) do $(\text{NH}_4)_3[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]\cdot\text{H}_2\text{O}$ calcinado a 200°C



Fonte: Produção do próprio autor

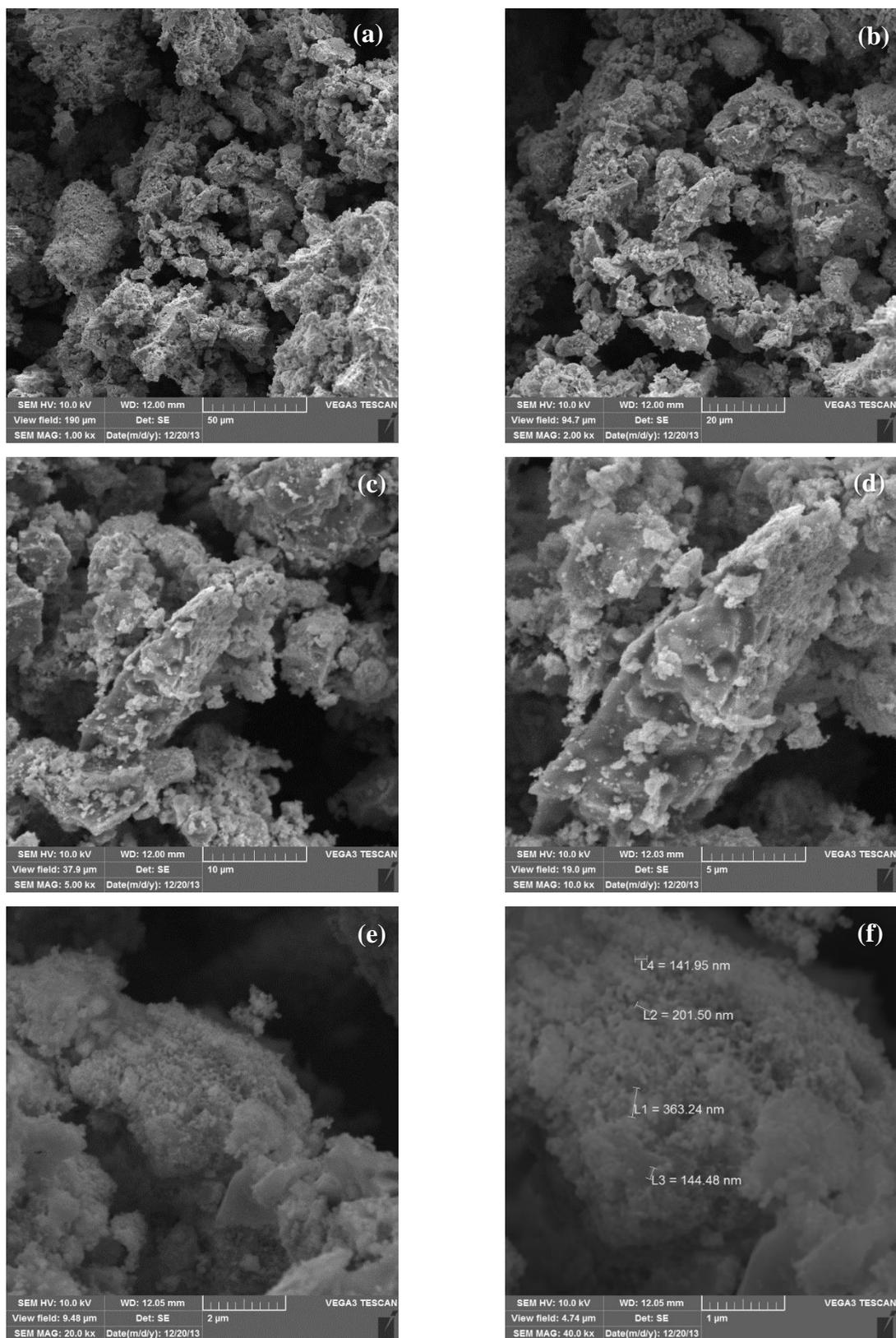
Tabela 4.5 – Composição elemental da Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS) do $(\text{NH}_4)_3[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]\cdot\text{H}_2\text{O}$ calcinado a 200°C

	Nb ^a	O ^a	Total ^a
Espectro 1	69,90	30,10	100,00
Espectro 2	69,90	30,10	100,00
Espectro 3	69,90	30,10	100,00
Espectro 4	69,90	30,10	100,00
Espectro 5	69,90	30,10	100,00
Média	69,90	30,10	100,00
Desvio Padrão	0,00	0,00	
Máximo	69,90	30,10	
Mínimo	69,90	30,10	

^a Todos os resultados estão em percentual mássico

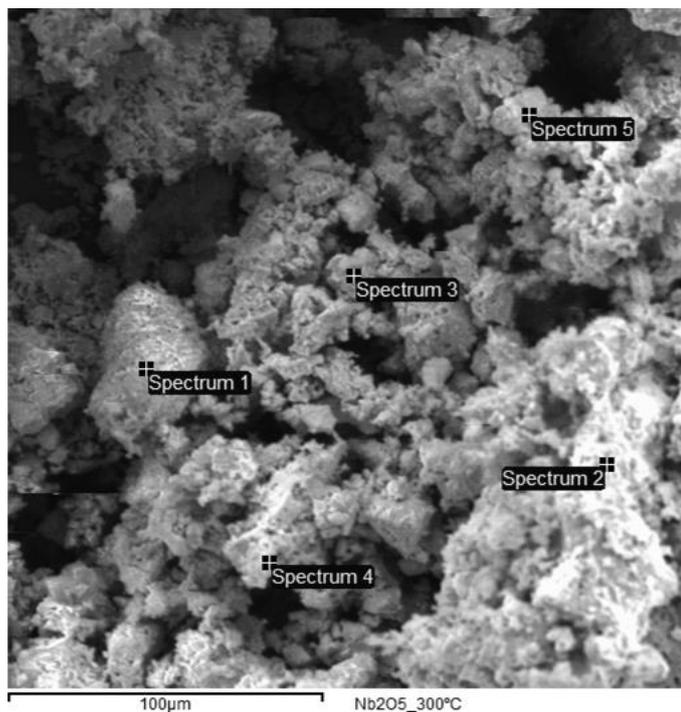
Fonte: Produção do próprio autor

Figura 4.29 – Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) do $(\text{NH}_4)_3[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]\cdot\text{H}_2\text{O}$ calcinado a 300°C , com ampliações de 1000x (a), 2000x (b), 5000x (c), 10000x (d), 20000x (e) e 40000x (f)



Fonte: Produção do próprio autor

Figura 4.30 – Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS) do $(\text{NH}_4)_3[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]\cdot\text{H}_2\text{O}$ calcinado a 300°C



Fonte: Produção do próprio autor

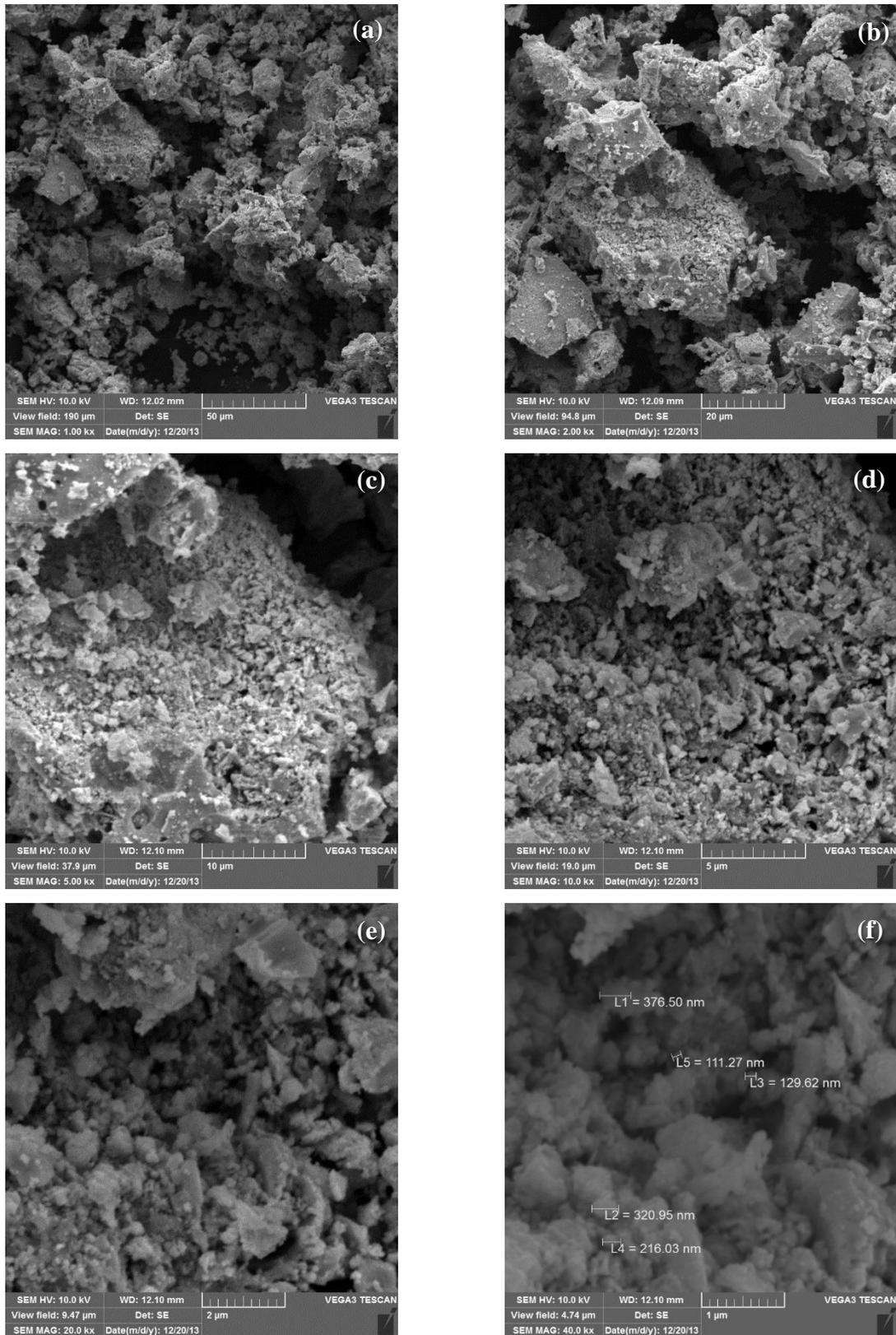
Tabela 4.6 – Composição elementar da Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS) do $(\text{NH}_4)_3[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]\cdot\text{H}_2\text{O}$ calcinado a 300°C

	Nb ^a	O ^a	Total ^a
Espectro 1	69,90	30,10	100,00
Espectro 2	69,90	30,10	100,00
Espectro 3	69,90	30,10	100,00
Espectro 4	69,90	30,10	100,00
Espectro 5	69,90	30,10	100,00
Média	69,90	30,10	100,00
Desvio Padrão	0,00	0,00	
Máximo	69,90	30,10	
Mínimo	69,90	30,10	

^a Todos os resultados estão em percentual mássico

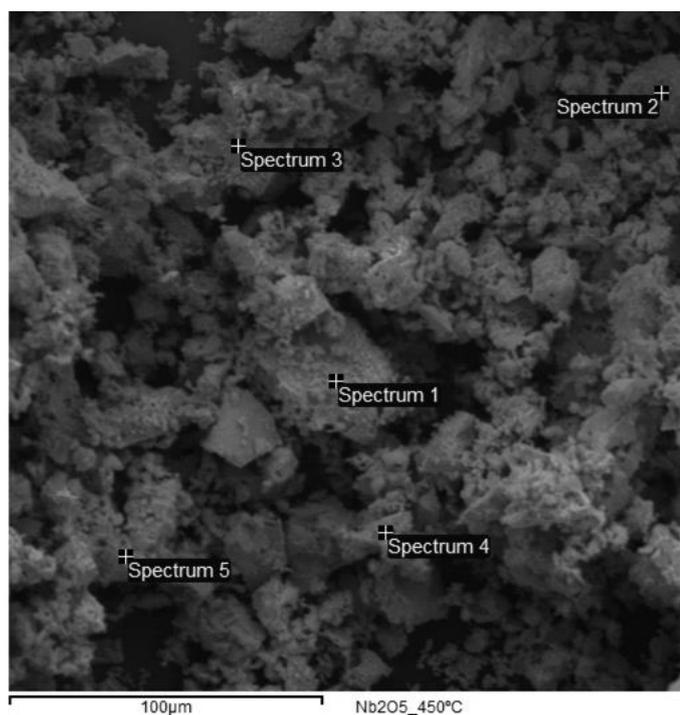
Fonte: Produção do próprio autor

Figura 4.31 – Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) do $(\text{NH}_4)_3[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]\cdot\text{H}_2\text{O}$ calcinado a 450°C , com ampliações de 1000x (a), 2000x (b), 5000x (c), 10000x (d), 20000x (e) e 40000x (f)



Fonte: Produção do próprio autor

Figura 4.32 – Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS) do $(\text{NH}_4)_3[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]\cdot\text{H}_2\text{O}$ calcinado a 450°C



Fonte: Produção do próprio autor

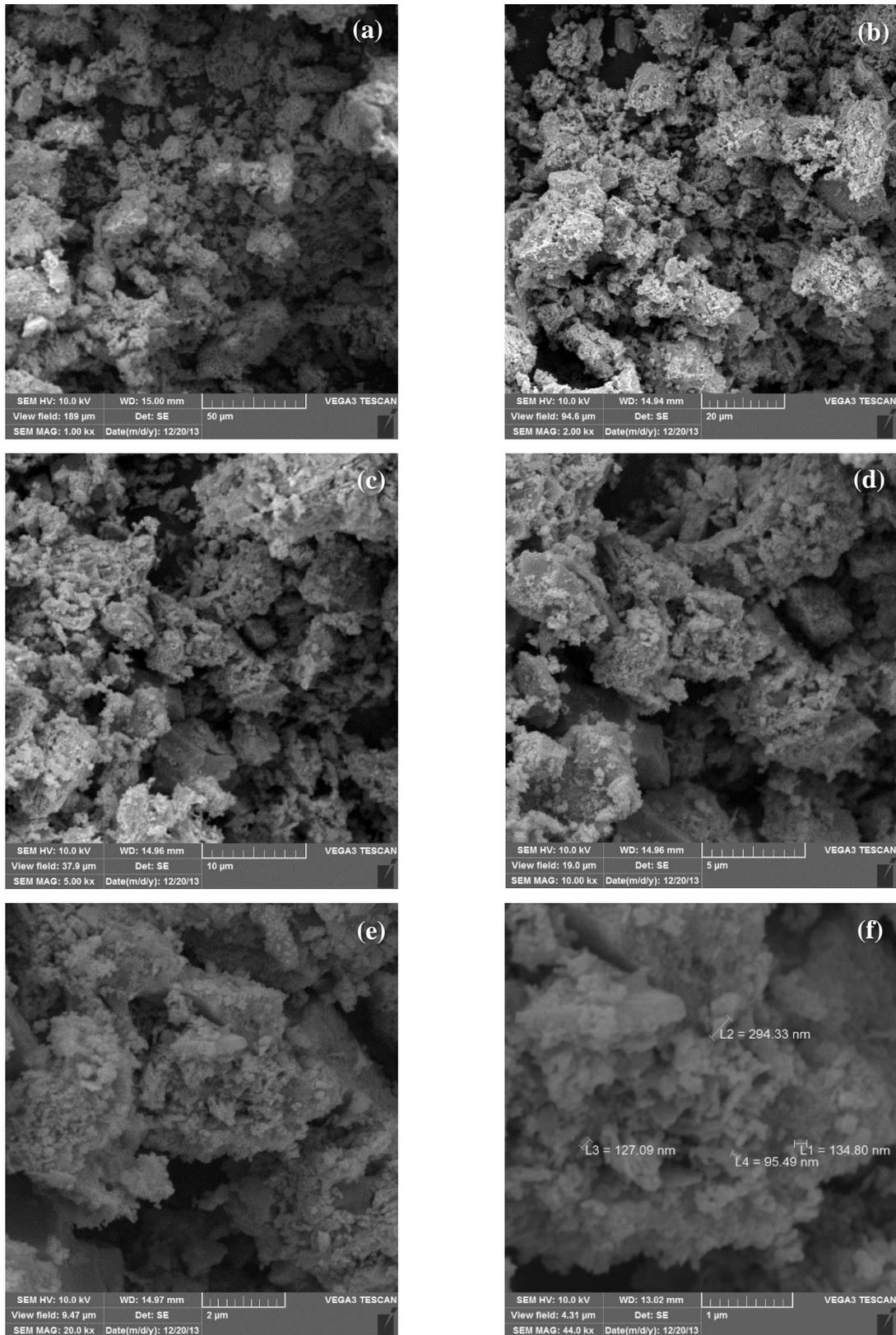
Tabela 4.7 – Composição elementar da Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS) do $(\text{NH}_4)_3[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]\cdot\text{H}_2\text{O}$ calcinado a 450°C

	Nb ^a	O ^a	Total ^a
Espectro 1	69,90	30,10	100,00
Espectro 2	69,90	30,10	100,00
Espectro 3	69,90	30,10	100,00
Espectro 4	69,90	30,10	100,00
Espectro 5	69,90	30,10	100,00
Média	69,90	30,10	100,00
Desvio Padrão	0,00	0,00	
Máximo	69,90	30,10	
Mínimo	69,90	30,10	

^a Todos os resultados estão em percentual mássico

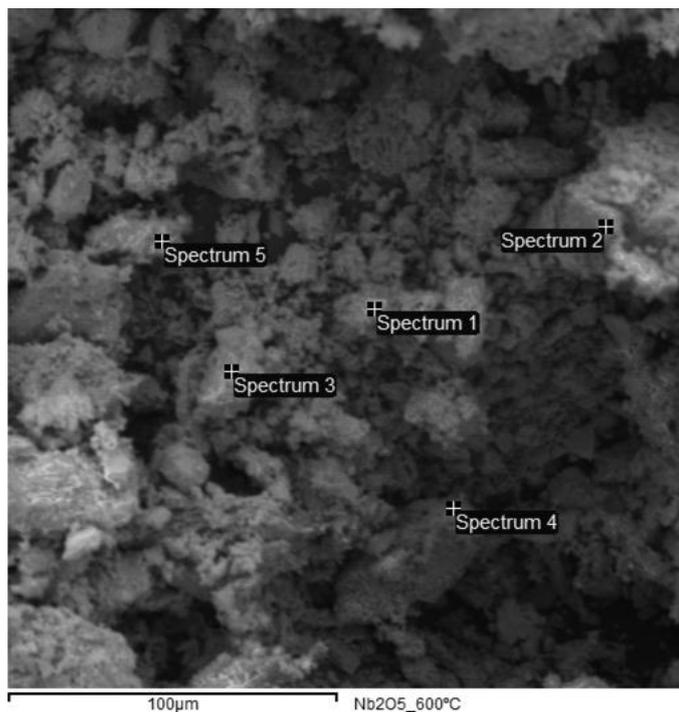
Fonte: Produção do próprio autor

Figura 4.33 – Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) do $(\text{NH}_4)_3[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]\cdot\text{H}_2\text{O}$ calcinado a 600°C , com ampliações de 1000x (a), 2000x (b), 5000x (c), 10000x (d), 20000x (e) e 40000x (f)



Fonte: Produção do próprio autor

Figura 4.34 – Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS) do $(\text{NH}_4)_3[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]\cdot\text{H}_2\text{O}$ calcinado a 600°C



Fonte: Produção do próprio autor

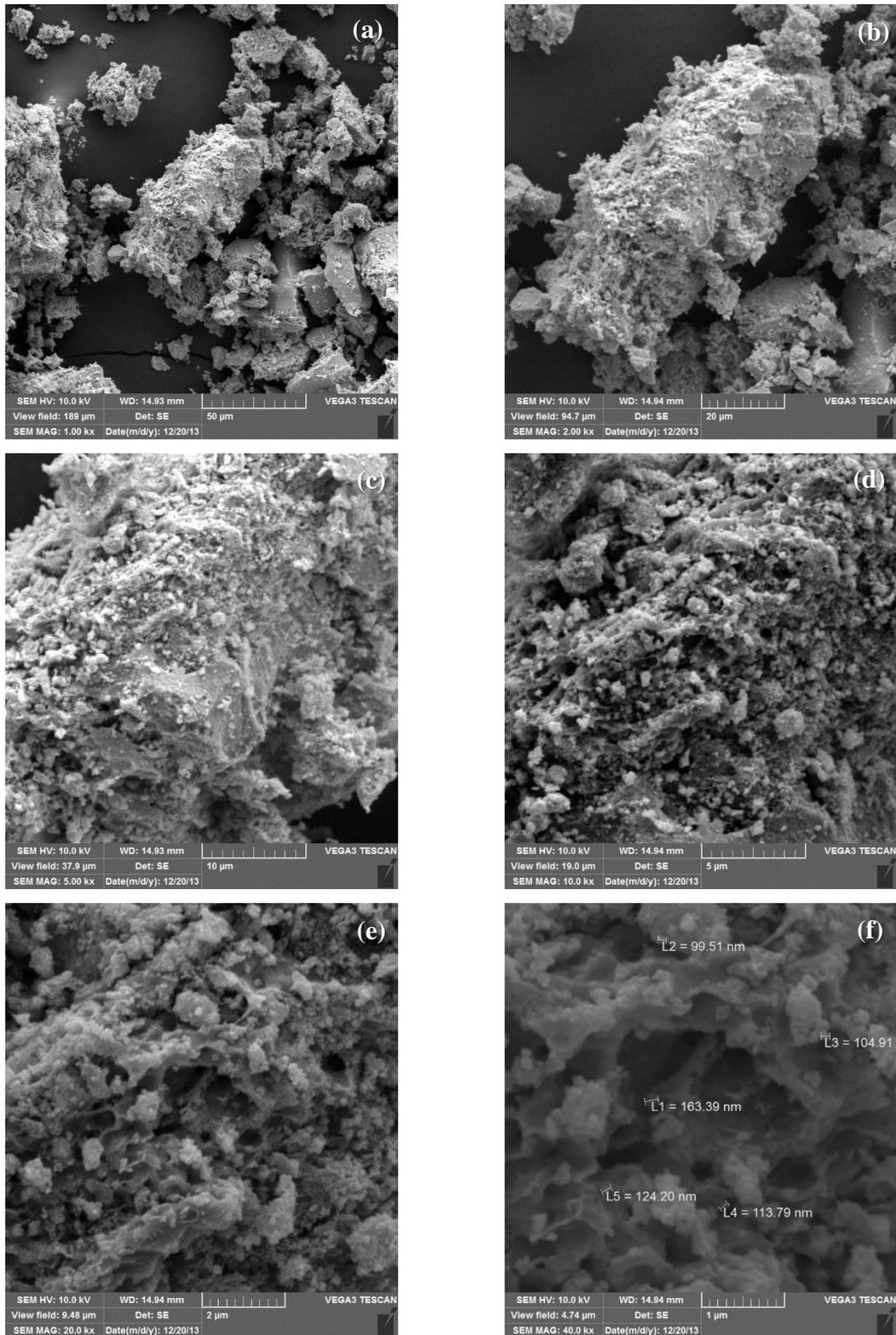
Tabela 4.8 – Composição elementar da Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS) do $(\text{NH}_4)_3[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]\cdot\text{H}_2\text{O}$ calcinado a 600°C

	Nb ^a	O ^a	Total ^a
Espectro 1	69,90	30,10	100,00
Espectro 2	69,90	30,10	100,00
Espectro 3	69,90	30,10	100,00
Espectro 4	69,90	30,10	100,00
Espectro 5	69,90	30,10	100,00
Média	69,90	30,10	100,00
Desvio Padrão	0,00	0,00	
Máximo	69,90	30,10	
Mínimo	69,90	30,10	

^a Todos os resultados estão em percentual mássico

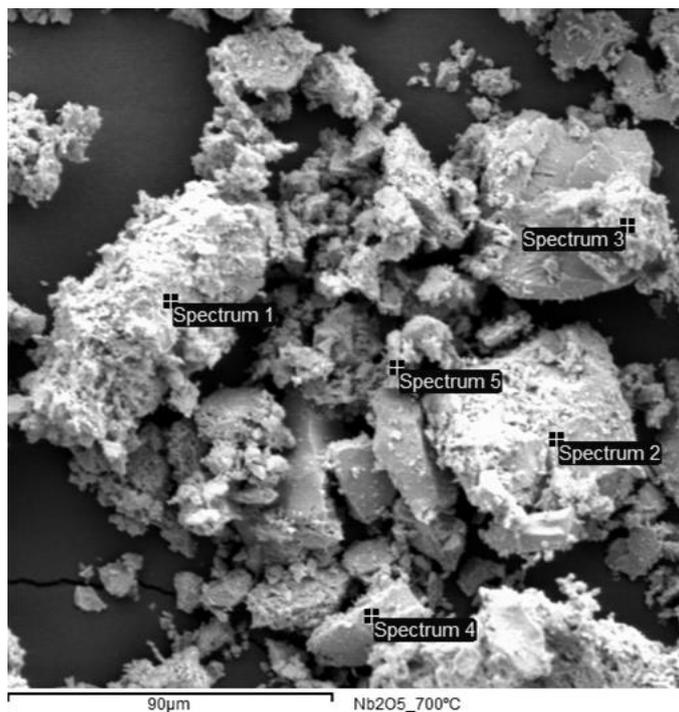
Fonte: Produção do próprio autor

Figura 4.35 – Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) do $(\text{NH}_4)_3[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]\cdot\text{H}_2\text{O}$ calcinado a 700°C , com ampliações de 1000x (a), 2000x (b), 5000x (c), 10000x (d), 20000x (e) e 40000x (f)



Fonte: Produção do próprio autor

Figura 4.36 – Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS) do $(\text{NH}_4)_3[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]\cdot\text{H}_2\text{O}$ calcinado a 700°C



Fonte: Produção do próprio autor

Tabela 4.9 – Composição elemental da Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS) do $(\text{NH}_4)_3[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]\cdot\text{H}_2\text{O}$ calcinado a 700°C

	Nb ^a	O ^a	Total ^a
Espectro 1	69,90	30,10	100,00
Espectro 2	69,90	30,10	100,00
Espectro 3	69,90	30,10	100,00
Espectro 4	69,90	30,10	100,00
Espectro 5	69,90	30,10	100,00
Média	69,90	30,10	100,00
Desvio Padrão	0,00	0,00	
Máximo	69,90	30,10	
Mínimo	69,90	30,10	

^a Todos os resultados estão em percentual mássico

Fonte: Produção do próprio autor

4.2. Avaliação catalítica

4.2.1. Modelagem empírica (Planejamento experimental)

A Tabela 4.10 apresenta os dados experimentais obtidos do planejamento fatorial 2^3 composto com ponto central, realizado para estudar o potencial catalítico do catalisador de nióbio. Da segunda à quinta coluna estão as condições experimentais utilizadas em cada reação. A sexta coluna da tabela apresenta a conversão do ácido oleico na reação de esterificação para cada experimento, com os seus respectivos valores de desvio padrão e erro, (sétima e oitava coluna respectivamente) calculado a partir das análises em triplicata de cada experimento.

Tabela 4.10 – Dados experimentais obtidos do planejamento fatorial 2^3 composto para a reação de esterificação do ácido oleico com metanol

Exp.	Temperatura de calcinação (°C)	Massa de ácido oleico (g)	Razão molar metanol/ácido oleico	Percentual mássico de catalisador (%)	Conversão (%)	Desvio padrão	Erro (%)
1	300	50,0087	2,0106	4,001	4,38	0,0056	0,33
2	600	50,0009	2,0014	4,001	12,67	0,0149	0,86
3	300	50,0190	2,9990	4,002	12,67	0,0149	0,86
4	600	50,0050	2,9987	4,002	5,02	0,0000	0,00
5	300	50,0090	2,0008	6,001	11,66	0,0164	0,95
6	600	50,0072	2,0005	8,000	15,85	0,0056	0,33
7	300	50,0221	3,0004	7,997	16,28	0,0086	0,50
8	600	50,0164	3,0007	7,998	22,44	0,0172	0,99
9	200	50,0020	2,5028	6,006	9,90	0,0065	0,38
10	700	50,0120	2,4998	6,005	14,58	0,0149	0,86
11	450	50,0100	1,6589	6,001	9,56	0,0164	0,95
12	450	50,0032	3,3408	6,002	17,98	0,0086	0,50
13	450	50,0598	2,4971	2,633	8,63	0,0065	0,38
14	450	50,0070	2,5004	9,367	8,16	0,0223	1,29
15	450	50,0077	2,5021	5,999	16,49	0,0098	0,56
16	450	50,0010	2,4999	6,004	18,40	0,0098	0,56
17	450	50,0152	2,5009	5,999	17,34	0,0086	0,50

Fonte: Produção do próprio autor

Observa-se que dentre os experimentos realizados nas condições experimentais propostas o maior valor de conversão obtido foi no experimento número oito (nº 8), nas condições de temperatura de calcinação do complexo em 600°C, razão molar de metanol/ácido oleico 3,0007/1 e percentual mássico de catalisador 7,998%, obtendo uma conversão de 22,44% do ácido oleico em oleato de metila para um tempo reacional de 60 minutos. Observa-se também que todos os experimentos obtiveram, em sua maioria, um erro experimental na análise menor que 1%, caracterizando uma boa reprodutibilidade do método analítico.

Com os dados experimentais do planejamento fatorial foi possível realizar uma regressão com vários modelos matemáticos, Tabelas 4.11 à 4.13 e Equações 32 à 34, com o objetivo de se compreender o comportamento empírico da reação. Para realizar essa regressão foi necessário dividir os três fatores em três duplas:

- Temperatura de calcinação do complexo e a razão álcool/ácido oleico;
- Temperatura de calcinação do complexo e a percentual mássico de catalisador;
- Razão álcool/ácido oleico e a percentual mássico de catalisador

Para todos os fatores estudados (Tabelas 4.11 à 4.13), o modelo linear e quadrático composto apresentou o menor valor da média de erro residual (MS Residual), ou seja, 15,5284, indicando o melhor modelo representativo da conversão em função das variáveis estudadas. Os parâmetros a, b, b', c, c', d para cada modelo foram definidos no capítulo anterior.

A Tabela 4.11 apresenta os parâmetros e a média de erro residual (MS Residual) dos modelos de regressão para a conversão do ácido oleico na reação de esterificação em função da temperatura de calcinação do complexo e da razão álcool/ácido oleico.

Tabela 4.11 – Parâmetros e MS Residual dos modelos de regressão para a conversão do ácido oleico na reação de esterificação em função da temperatura de calcinação do complexo (T) e a razão álcool/ácido oleico (R)

Modelo	Parâmetros						MS Residual
	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>b'</i>	<i>c</i>	<i>c'</i>	<i>d</i>	
Linear	- 7,3887	0,0093	–	3,8124	–	–	19,6221
Quadrático	- 65,7484	0,0697	- 0,0001	22,5636	- 3,7501	–	15,8579
Linear composto	- 2,7518	0,0431	–	6,3062	–	- 0,0232	20,5268
Linear e quadrático composto	- 61,2154	0,1038	- 0,0001	25,0562	- 3,7415	- 0,0233	15,5284

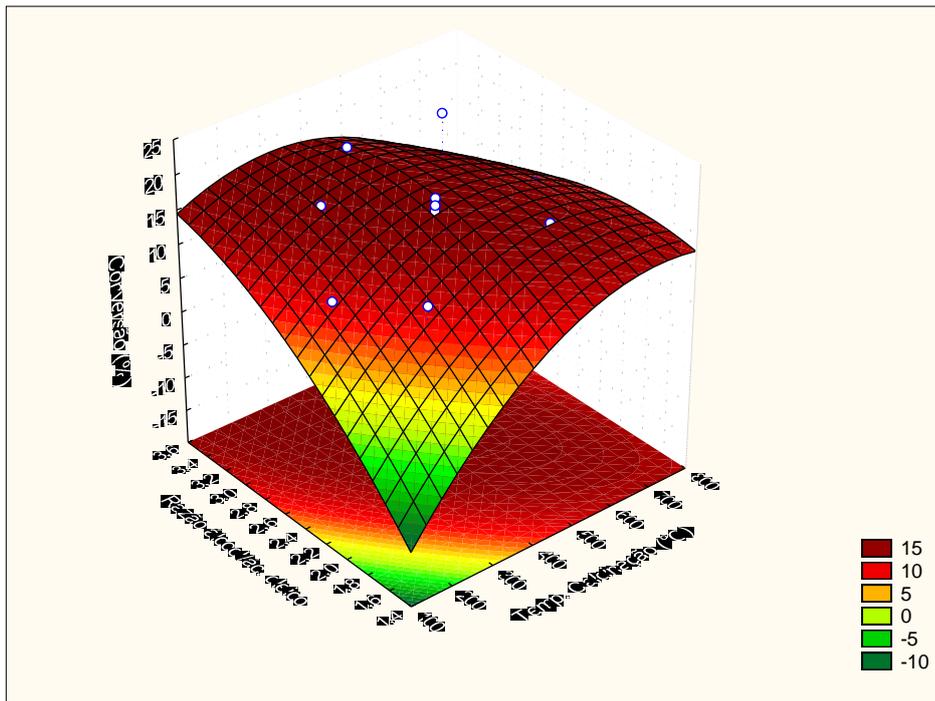
Fonte: Produção do próprio autor

De acordo com o valor do MS Residual o modelo linear e quadrático composto indica que este é o melhor modelo que representa a conversão do ácido oleico na reação em função da temperatura de calcinação do complexo (T) e a razão álcool/ácido oleico (R), que pode ser representada pela Equação (32).

$$\begin{aligned} \text{Conversão}(\%) = & -61,2154 + 0,1038.T - 0,0001.T^2 + 25,0562.R - 3,7415.R^2 \\ & - 0,0233.T.R \end{aligned} \quad (32)$$

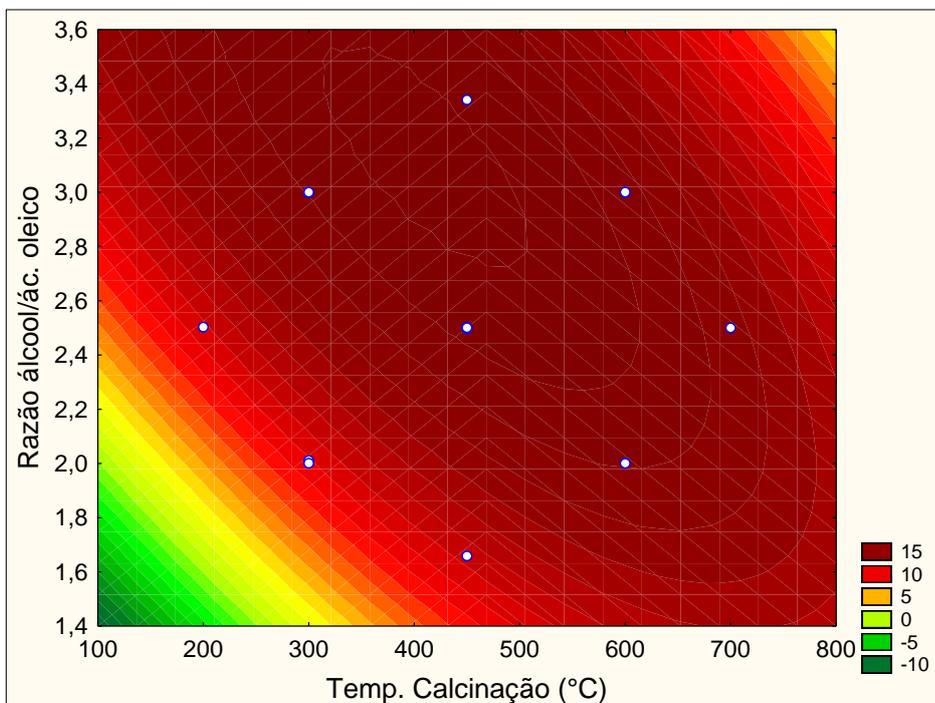
Com um modelo de regressão definido foi construído gráficos de superfície de resposta (Figura 4.37) e curvas de contorno (Figura 4.38), permitindo assim realizar uma inspeção visual, com o objetivo de se verificar qual a região que apresenta as melhores condições para aumentar a conversão.

Figura 4.37 – Superfície de resposta da conversão do ácido oleico na reação de esterificação em função da temperatura de calcinação do complexo e a razão álcool/ácido oleico



Fonte: Produção do próprio autor

Figura 4.38 – Curvas de contorno da conversão do ácido oleico na reação de esterificação em função da temperatura de calcinação do complexo e a razão álcool/ácido oleico



Fonte: Produção do próprio autor

Ao observar as Figuras 4.37 e 4.38 percebe-se que existe uma zona de maior conversão do ácido oleico na reação que se situa próximo à temperatura de calcinação de 450°C e com uma razão álcool/ácido oleico superior a 3,4/1. É notório que a zona de maior conversão se estende para além dos limites da razão álcool/ácido oleico estabelecidos, sugerindo que possam existir valores superiores aos estudados que permitam uma maior conversão do ácido oleico na reação.

A Tabela 4.12 apresenta os parâmetros e a média de erro residual (MS Residual) dos modelos de regressão para a conversão do ácido oleico na reação de esterificação em função da temperatura de calcinação do complexo e da percentual mássico de catalisador.

Tabela 4.12 – Parâmetros e MS Residual dos modelos de regressão para a conversão do ácido oleico na reação de esterificação em função da temperatura de calcinação do complexo (T) e da percentual mássico de catalisador (C)

Modelo	Parâmetros						MS Residual
	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>b'</i>	<i>c</i>	<i>c'</i>	<i>d</i>	
Linear	- 7,3887	0,0093	–	1,1240	–	–	19,6221
Quadrático	- 65,7484	0,0697	- 0,0001	9,6422	- 0,7097	–	15,8579
Linear composto	- 2,7518	0,0431	–	- 3,9988	–	0,0040	20,5268
Linear e quadrático composto	-61,2154	0,1038	- 0,0001	4,5301	- 0,7098	0,0040	15,5284

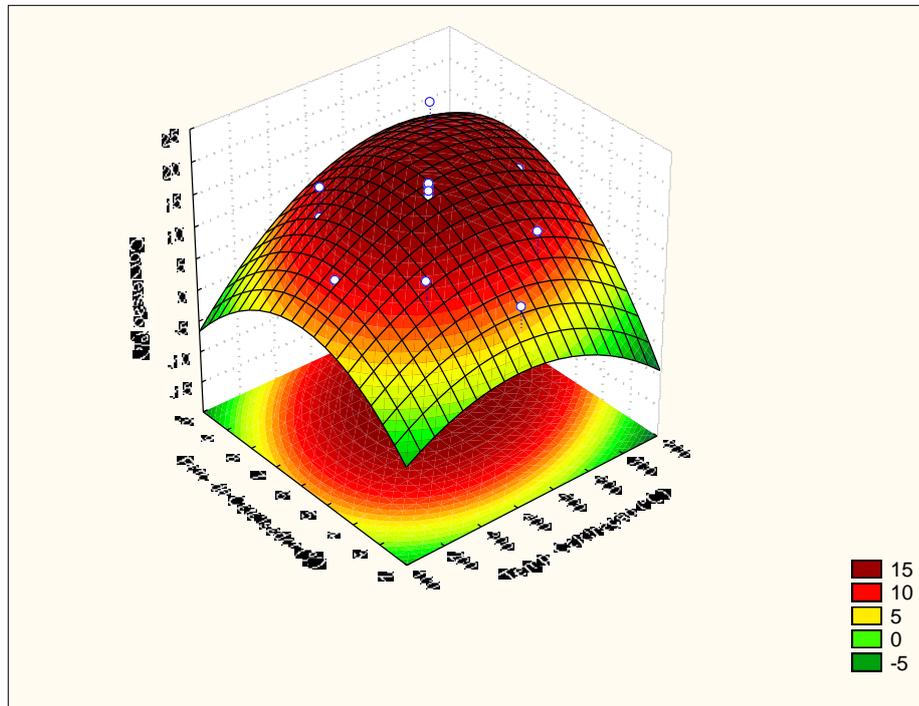
Fonte: Produção do próprio autor

Observa-se, de igual modo, que o modelo linear e quadrático composto apresentou o menor valor da média de erro residual (MS Residual) indicando que este é o melhor modelo que representa a conversão do ácido oleico na reação em função da temperatura de calcinação do complexo e da percentual mássico de catalisador, que pode ser representada pela Equação (33).

$$\begin{aligned} \text{Conversão}(\%) = & -61,2154 + 0,1038.T - 0,0001.T^2 + 4,5301.C - 0,7098.C^2 \\ & + 0,0040.T.C \end{aligned} \quad (33)$$

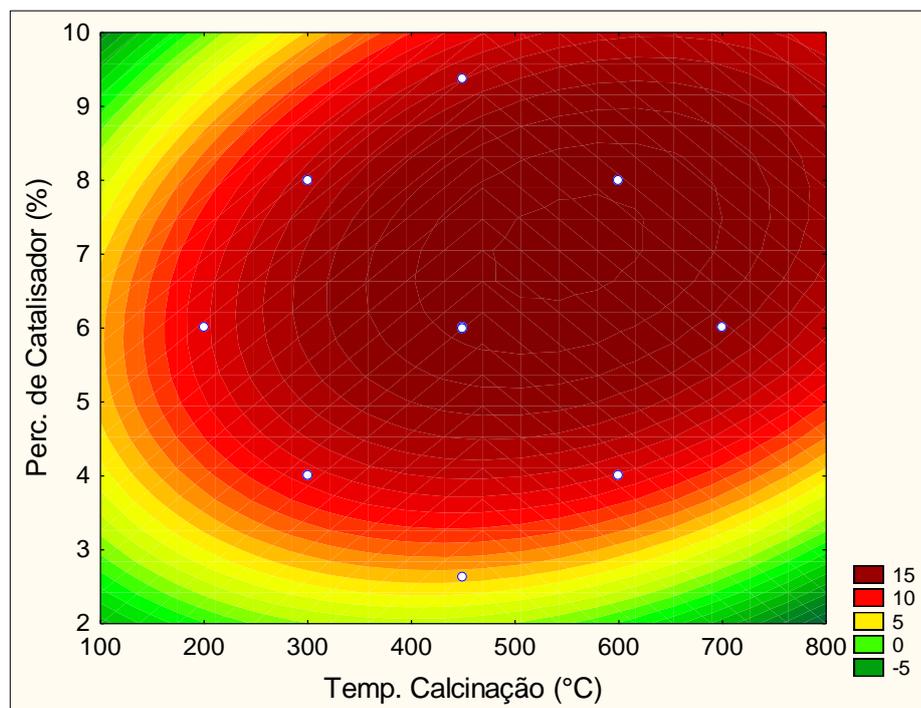
Da mesma maneira, com um modelo de regressão definido foram construídos gráficos de superfície de resposta (Figura 4.39) e curvas de contorno (Figura 4.40), permitindo, também, uma inspeção visual, com o objetivo de se verificar qual a região que apresenta as melhores condições para aumentar a conversão.

Figura 4.39 – Superfície de resposta da conversão do ácido oleico na reação de esterificação em função da temperatura de calcinação do complexo e a percentual mássico de catalisador



Fonte: Produção do próprio autor

Figura 4.40 – Curvas de contorno da conversão do ácido oleico na reação de esterificação em função da temperatura de calcinação do complexo e a percentual mássico de catalisador



Fonte: Produção do próprio autor

De maneira diferente das anteriores em termos dos fatores, esse modelo mostra que a zona de melhor conversão se situa em uma região entre 450 °C e 600 °C de temperatura de calcinação, com uma concentração de 6% a 8% que favorecer a conversão do ácido oleico na reação. Também é possível se concluir que a zona de melhor conversão está dentro das faixas de estudo dos fatores, necessitando apenas uma pesquisa mais refinada dentro desses valores.

A Tabela 4.13 apresenta os parâmetros e a média de erro residual (MS Residual) dos modelos de regressão para a conversão do ácido oleico na reação de esterificação em função da razão álcool/ácido oleico e a percentual mássico de catalisador.

Tabela 4.13 – Parâmetros e MS Residual dos modelos de regressão para a conversão do ácido oleico na reação de esterificação em função da razão álcool/ácido oleico (R) e a percentual mássico de catalisador (C)

Modelo	Parâmetros						MS Residual
	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>b'</i>	<i>c</i>	<i>c'</i>	<i>d</i>	
Linear	- 7,3887	3,8124	–	1,1240	–	–	19,6221
Quadrático	- 65,7484	22,5636	- 3,7501	9,6422	- 0,7097	–	15,8579
Linear composto	- 2,7518	6,3062	–	- 3,9988	–	1,3238	20,5268
Linear e quadrático composto	- 61,2154	25,0562	- 3,7415	4,5301	- 0,7098	1,3227	15,5284

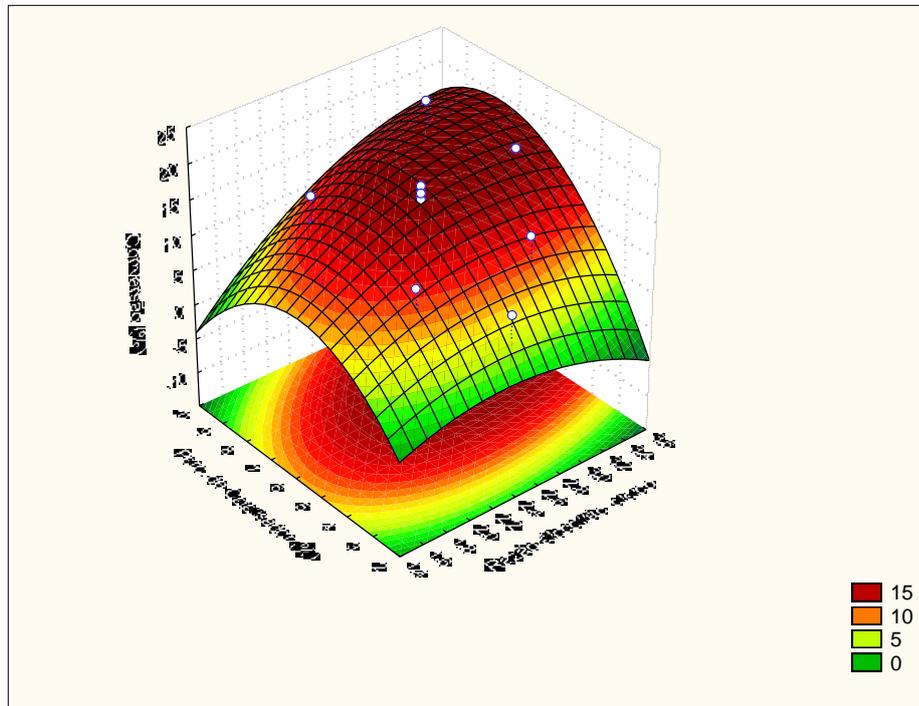
Fonte: Produção do próprio autor

Semelhante às composições de fatores anteriores, o modelo linear e quadrático composto apresentou o menor valor da média de erro residual (MS Residual), indicando que este é o melhor modelo que representa a conversão do ácido oleico na reação em função da razão álcool/ácido oleico e a percentual mássico de catalisador, que pode ser representada pela Equação (34).

$$\begin{aligned} \text{Conversão}(\%) = & -61,2154 + 25,0562.R - 3,7415.R^2 + 4,5301.C - 0,7098.C^2 \\ & + 1,3227.R.C \end{aligned} \quad (34)$$

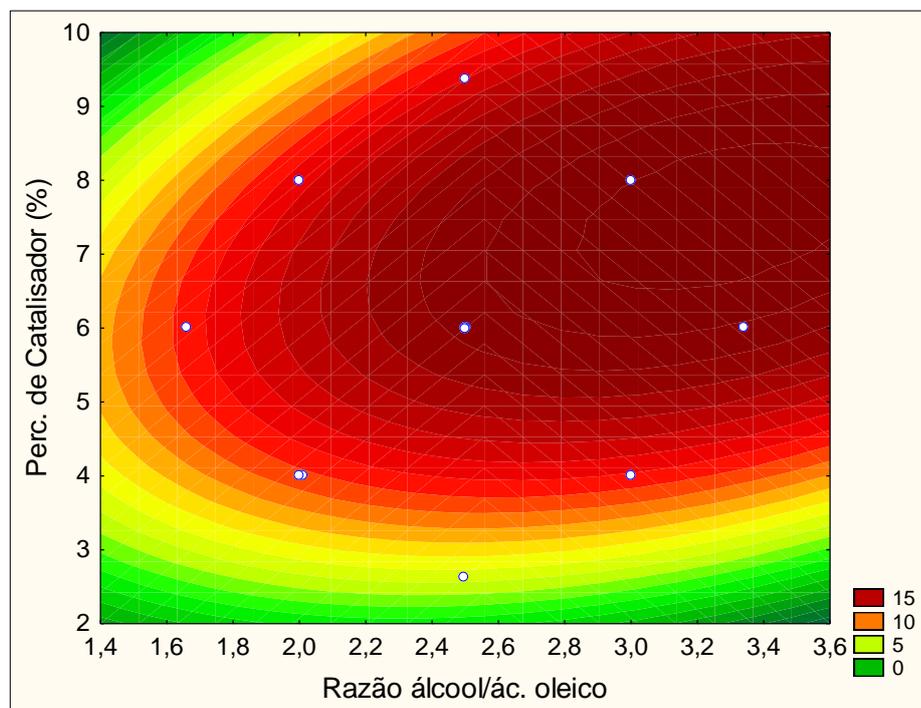
Da mesma maneira dos anteriores, com um modelo de regressão definido foram construídos gráficos de superfície de resposta (Figura 4.41) e curvas de contorno (Figura 4.42) permitindo, também, uma inspeção visual, com o objetivo de se verificar qual a região que apresenta as melhores condições para aumentar a conversão.

Figura 4.41 – Superfície de resposta da conversão do ácido oleico na reação de esterificação em função da razão álcool/ácido oleico e a percentual mássico de catalisador



Fonte: Produção do próprio autor

Figura 4.42 – Curvas de contorno da conversão do ácido oleico na reação de esterificação em função da razão álcool/ácido oleico e a percentual mássico de catalisador

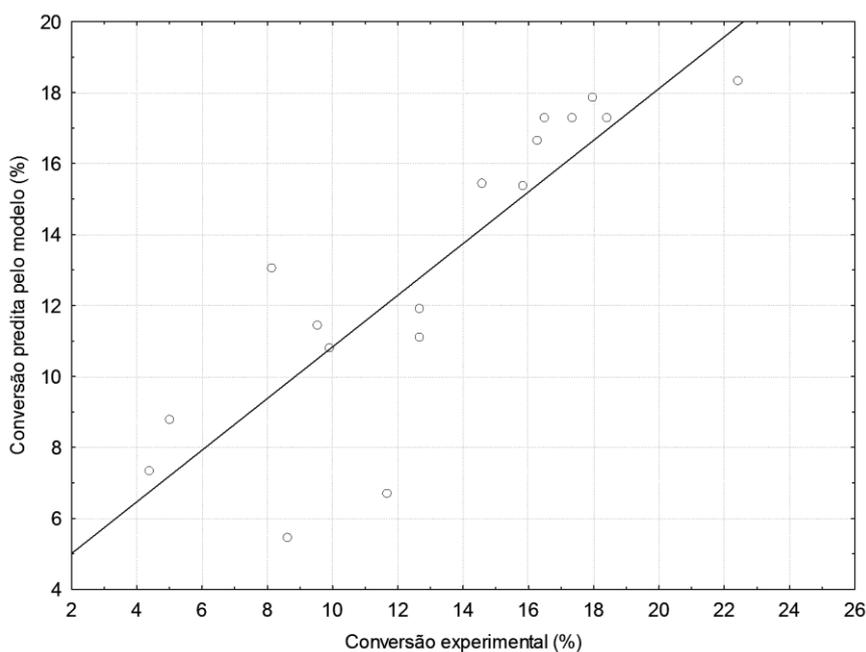


Fonte: Produção do próprio autor

Uma inspeção visual desses gráficos (Figuras 4.41 e 4.42) permite chegar a conclusões semelhantes às anteriores. A melhor zona de conversão situa-se nas regiões de 3,0/1 a 3,4/1 na razão de álcool/ácido oleico e na percentual mássico de catalisador de 6% a 8%. Também é visível que é possível se estudar principalmente além dos valores estabelecidos para a razão de álcool/ácido oleico.

A Figura 4.43 apresenta um gráfico da relação entre a conversão experimental e a conversão predita pelo modelo empírico escolhido, o linear e quadrático composto, onde pode-se observar que existe uma relativa previsibilidade o qual pode ser melhorada em estudos posteriores.

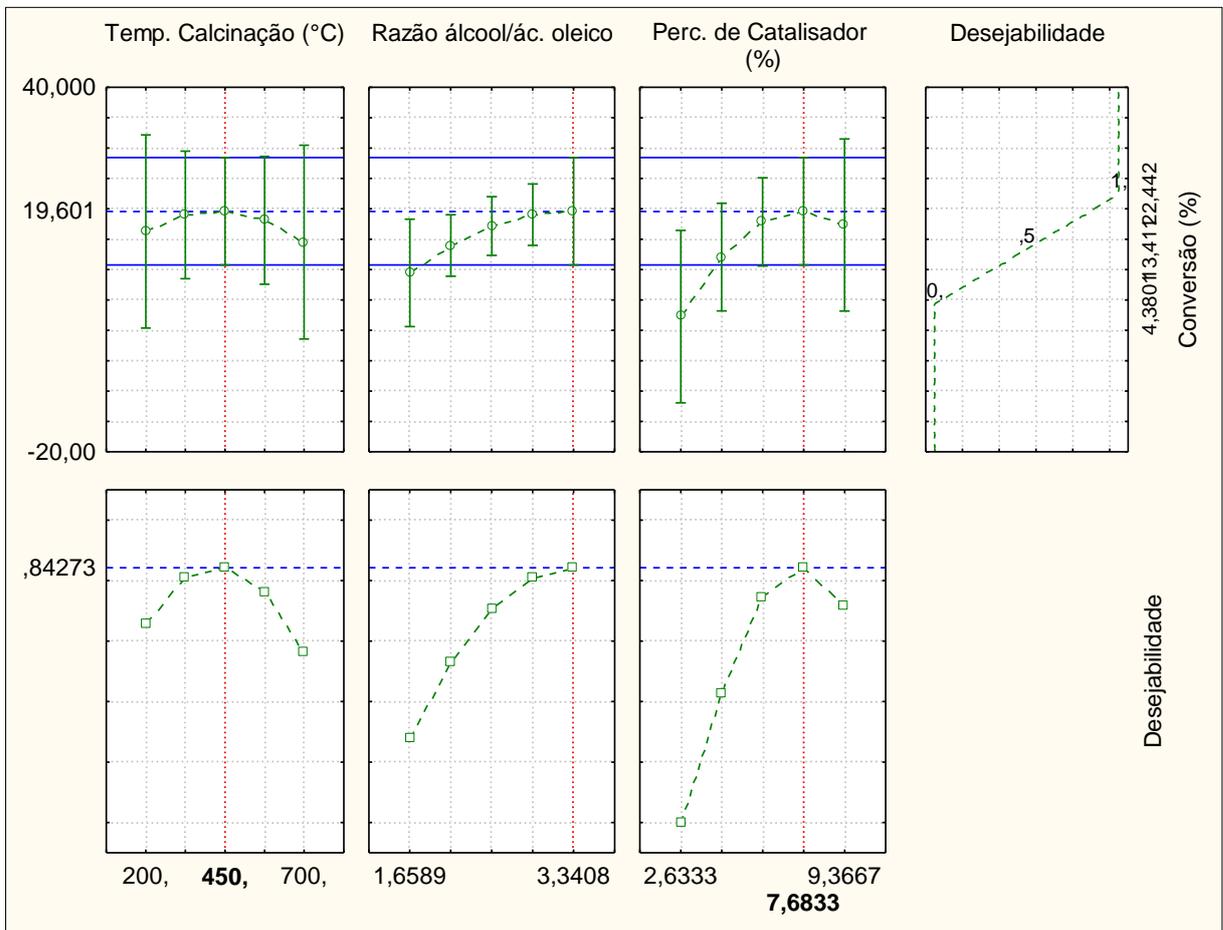
Figura 4.43 – Gráfico da relação entre a conversão experimental e a conversão predita pelo modelo empírico



Fonte: Produção do próprio autor

A Figura 4.44 apresenta uma série de gráficos construídos para se implementar uma busca estatística da desejabilidade para um ponto ótimo, usando o método de Derringer e Swich (BARROS NETO, 2003) que se baseia na definição de uma função de desejabilidade, com o auxílio do STATISCA 7.0, e utilizando o melhor modelo de regressão, o linear e quadrático composto e os três fatores estudados. Esse ponto ótimo seria o resultado das melhores condições entre os três fatores que tenderia a ter a melhor conversão do ácido oleico na reação de esterificação com o catalisador.

Figura 4.44 – Gráfico de desejabilidade das condições ótimas para a reação de esterificação com o catalisador



Fonte: Produção do próprio autor

A busca de desejabilidade das condições ótimas indica que a melhor combinação de fatores é uma temperatura de calcinação de 450°C, um razão de álcool/ácido oleico de 3,3408/1 e uma percentual mássico de catalisador de 7,6833%, com uma conversão estimada de 19,60%.

Esse ponto difere da melhor conversão encontrada no planejamento experimental, nas condições do experimento nº 8, assim como a conversão do ácido oleico na reação de esterificação. As duas situações podem ser melhor comparadas na Tabela 4.14.

Tabela 4.14 – Comparação entre o ponto ótimo experimental e o ponto ótimo estatístico

	Ponto ótimo experimental	Ponto ótimo estatístico
Temperatura de Calcinação (°C)	600	450
Razão de álcool/ácido oleico	3,007/1	3,3408/1
Percentual mássico de catalisador (%)	7,998	7,6833
Conversão (%)	22,44	19,60

Fonte: Produção do próprio autor

Ao observar as conversões obtidas tanto pelo ponto experimental e o ponto estatístico é perceptível que os melhores resultados correspondem aos dois tipos de catalisador que apresentaram maior área superficial, e visualizados pelo MEV com uma nanoestrutura, os produtos da calcinação do complexo a 450°C e 600°C. Mostrando que eles apresentaram uma boa atividade catalítica, como indicada por Medeiros, Silva e Souza (2002) e Fontes, Gomes, et. al., (2004).

Ambos, os catalisadores, segundo os dados obtidos pela Difração de Raios-X apresentavam a existência de Nb₂O₅ com estrutura cristalina ortorrômbica. Estudos posteriores poderão identificar se a estrutura tetragonal do Nb₂O₅ identificada pela Difração de Raios-X na calcinação do complexo na temperatura de 700°C diminuiu a atividade catalítica, ou a sua significância foi imperceptível nesse presente trabalho.

Também pode-se notar que diferença percentual entre o ponto ótimo experimental e o ponto ótimo estatístico é menor que 3%, com a razão de álcool/ácido oleico e o percentual mássico de catalisador também apresentando pequenas diferenças entre si. A diferença mais significativa foi na temperatura de calcinação, visto que a diferença entre as temperaturas de calcinação é de 150°C. Dessa maneira é possível concluir que devido ao ganho energético no preparo do catalisador, as condições no ponto ótimo estatístico corresponde a um conversão satisfatória.

Essa diferença também é atribuída ao fato que o algoritmo de busca estatística da desejabilidade do ponto ótimo leva em consideração a maximização conjunta das funções dos modelos desenvolvidos na etapa do planejamento experimental. Podendo assim procurar valores que se encontrem entre as condições fixas dos pontos experimentais, extrapolando-os para valores intermediários que permitam atingir a maior conversão em todos os modelos. Se for levado em consideração somente os valores experimentais como sendo o verdadeiro ponto

ótimo, este pode esconder áreas de busca que estão fora dos valores pré-estabelecidos no planejamento. Levando também em consideração, que as diferenças entre a conversão no ponto ótimo experimental e o ponto ótimo estatístico, existem devido possíveis erros experimentais.

A Tabela 4.15 apresenta uma série de pesquisas, encontradas na literatura, realizadas na esterificação do ácido oleico e outros ácidos graxos, que utilizaram o óxido de nióbio comercial ($\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) e compostos derivados dele como catalisadores nessas reações. Ao se comparar as melhores conversões encontradas pelos pesquisadores observa-se que as melhores conversões deste trabalho estão abaixo desses valores. Parte dessa diferença de conversão pode ser explicada por duas principais diferenças. A primeira está na estrutura do catalisador, muitos desses trabalhos foram realizados com catalisadores suportados, passivados ou com promotores que auxiliavam a atividade catalítica. A segunda está nas condições da reação de esterificação, onde todos os trabalhos pesquisados utilizaram reatores pressurizados, que trabalhavam bem acima da temperatura de ebulição do álcool (para o metanol em torno de 65°C), nessas condições isso favorecia a cinética reacional.

Em trabalhos futuros se poderá utilizar o catalisador nanoestruturado desenvolvido nesse trabalho com melhorias tanto no catalisador quanto no processo, com o objetivo melhorar a sua conversão.

Tabela 4.15 – Resultado de conversões na reação esterificação de ácidos graxos com catalisador de nióbio na literatura

Pesquisador	Reação	Catalisador	Temperatura	Tempo reacional	Melhores Conversões
Reguera, <i>et al.</i> (2004)	Esterificação do ácido oleico	NbOPO_4 Nb_2O_5 $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{Nb}_2\text{O}_5$	350°C	60 minutos	81,9% 32,4% 54%
Brandão, <i>et al.</i> (2009)	Esterificação de ácidos graxos	Nb_2O_5 $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{Nb}_2\text{O}_5$ $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{Nb}_2\text{O}_5$ $\text{HNO}_3/\text{Nb}_2\text{O}_5$	160°C	60 minutos	36% 57% 57% 40%
Leão (2009)	Esterificação de ácidos graxos	Nb_2O_5	150°C a 200°C	60 minutos	73,42% a 83,8%
Gonçalves, <i>et al.</i> (2011)	Esterificação de ácidos graxos	Nb_2O_5	150°C a 200°C	60 minutos	45 a 70%

Fonte: Produção do próprio autor

Para a próxima etapa do estudo da cinética de reação, as condições experimentais dos fatores estudados foram escolhidas utilizando os valores obtidos no ponto ótimo estatístico.

4.2.2. Estudo da cinética de reação

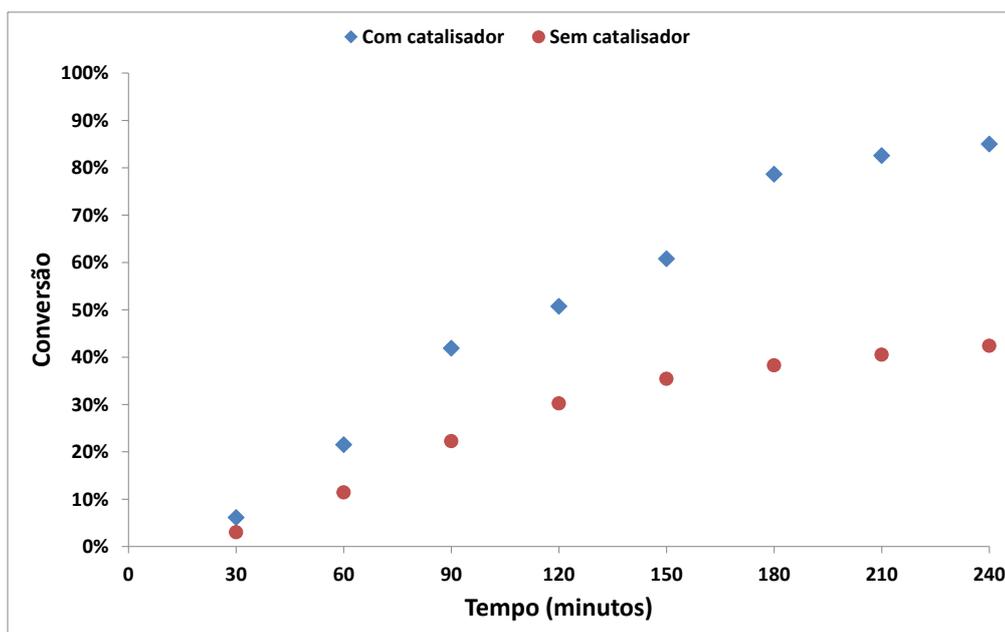
Após a identificação dos melhores valores para a temperatura de calcinação (450°C), razão de álcool/ácido oleico (3,3408/1) e percentual mássico de catalisador (7,6833), no ponto ótimo estatístico, e mantendo as mesmas condições do planejamento experimental (massa de ácido oleico de 50,0g, temperatura do meio reacional em 60°C, pressão atmosférica e agitação de 500 RPM) foi realizado uma nova corrida reacional de 240 minutos e amostragens a cada 30 minutos. Com o objetivo de se estudar a cinética da reação e construir um modelo cinético para o mesmo. A Tabela 4.16 apresenta os dados cinéticos da reação de esterificação metílica do ácido oleico com e sem a presença do catalisador e a Figura 4.45 é a representação gráfica dessa cinética reacional.

Tabela 4.16 – Dados cinéticos da reação de esterificação metílica do ácido oleico com e sem a presença do catalisador

Tempo (min)	Conversão com o catalisador (%)	Conversão sem o catalisador (%)
30	6,13	3,01
60	21,52	11,42
90	41,89	22,25
120	50,72	30,23
150	60,78	35,42
180	78,63	38,25
210	82,57	40,51
240	85,01	42,38

Fonte: Produção do próprio autor

Figura 4.45 – Cinética da reação de esterificação do ácido oleico com e sem o catalisador de nióbio



Fonte: Produção do próprio autor

Pode-se observar na Figura 4.45 que o catalisador proposto permitiu um ganho significativo na conversão do ácido oleico em oleato de metila. Ao comparar a conversão nesse experimento observa-se que o valor da conversão em 60 minutos (21,52%) se aproxima bem dos valores obtidos no ponto ótimo experimental (22,44%) e o ponto ótimo estatístico (19,60%). Essa pequena diferença pode ser atribuída mais uma vez aos erros experimentais inerentes ao processo. Também é observável que a curva de conversão tende a ficar constante com tempo de reação. Isto se justifica, provavelmente, devido ao fato dos testes terem sido conduzidos com o catalisador sem um suporte ou aditivo que permita incrementar a sua atividade catalítica, reduzindo a perda de atividade do catalisador, ou mesmo, um possível envenenamento.

Com os dados cinéticos obtidos foram estimados os parâmetros cinéticos (Tabela 4.17) que permita o uso da Equação (31) para representar o modelo cinético da reação de esterificação metílica do ácido oleico com o catalisador estudado.

Tabela 4.17 – Estimação de parâmetros para as constantes do modelo cinético para a reação de esterificação do ácido oleico com o catalisador

Constante cinética	Valor	Valor obtido por Monteiro, Santos, <i>et. al.</i> , (2005)
K ₁	0,5761	10,624
K ₂	0,3511	- 253,55
K ₃	0,8675	0,0304
K ₄	0,6769	1,9549
K ₅	0,7300	0,1491
K ₆	0,2992	4,6394
K ₇	1,9332	0,0082

Fonte: Produção do próprio autor

Após os parâmetros cinéticos terem sido estimados, utilizou-os no próprio modelo cinético proposto, Equação 31, a fim de se comparar a conversão do modelo com a conversão experimental. A Tabela 4.18 mostram os valores de conversão obtidos com o modelo cinético e comparados com os dados experimentais, e a Figura 4.46 apresenta o modelo cinético ajustado aos parâmetros estimados.

Monteiro, Santos, *et. al.*, (2005) também aplicou esse mesmo modelo cinético com o objetivo de se obter as constantes cinéticas para a esterificação do ácido oleico com metanol e catalisador de óxido de nióbio comercial ($\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$). Pode-se observar que existe uma significativa diferença entre as constantes cinéticas, contudo nesse trabalho as condições de processo usadas foram razão álcool/ácido oleico de 3,4/1, concentração de catalisador 2% em massa, em um reator pressurizado com temperatura reacional de 130°C.

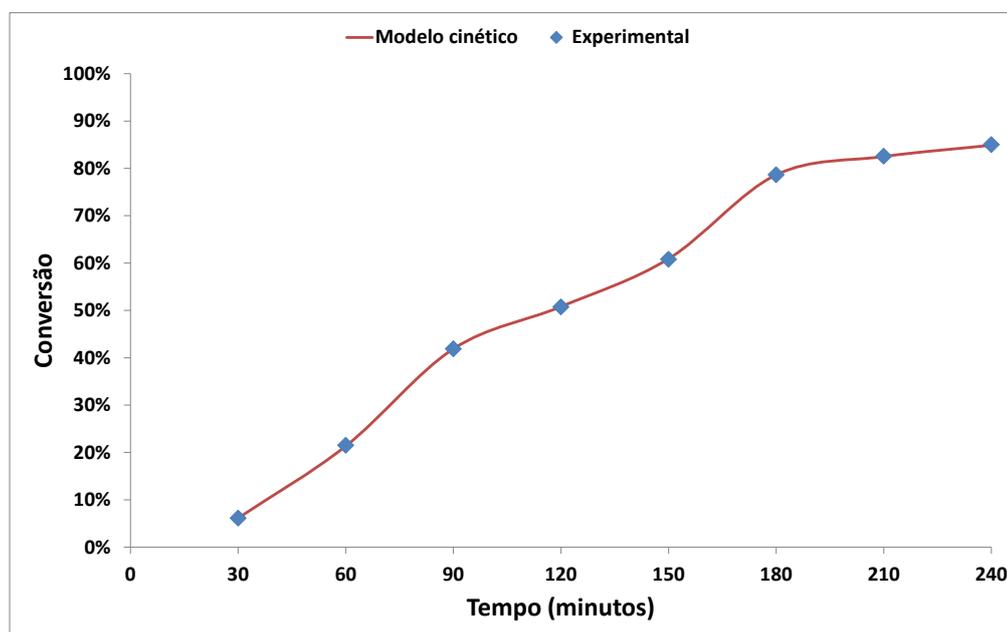
As constantes na Tabela 4.17 estão associadas com as constantes de adsorção dos reagentes no catalisador, produção do oleato e água e dessorção dos produtos do catalisador. Quanto maior o valor da constante mais forte é a interação entre o constituinte e o catalisador. Porém vale observar que, a constante K₇ é uma combinação de diversas outras constantes que é formulada pela resolução da equação diferencial da cinética reacional. Por isso podemos analisar que a constante K₃ é a que possui o maior valor obtido e o mesmo está associado às constantes de adsorção do ácido oleico e do metanol, mostrando que existe uma adsorção forte para esses elementos com o catalisador. Em resumo nota-se que a adsorção é mais forte que a dessorção, pois K₃ está associado a K_A e K_B que por sua vez são diretamente proporcionais a k_A e k_B, que são as constantes de adsorção dos reagentes.

Tabela 4.18 – Conversão estimada e erro residual usando o modelo cinético para a reação de esterificação do ácido oleico com o catalisador

Tempo (min)	Conversão com o catalisador (%) Experimental	Conversão com o catalisador (%) Modelo cinético	Erro residual (%)
30	6,13	6,13	0,00
60	21,52	21,34	0,82
90	41,89	41,88	0,03
120	50,72	50,79	0,15
150	60,78	60,90	0,20
180	78,63	78,63	0,00
210	82,57	82,50	0,08
240	85,01	84,89	0,14

Fonte: Produção do próprio autor

Figura 4.46 – Modelo cinético da reação de esterificação do ácido oleico com catalisador de nióbio



Fonte: Produção do próprio autor

Observou-se que os parâmetros estimados e usados no modelo experimental permitiram valores de conversão muito próximos dos valores experimentais com erros residuais muito baixos, menores que 1%, concluindo assim, que o modelo cinético proposto se ajustou satisfatoriamente aos dados experimentais.

Capítulo 5

Conclusão

5. Conclusão

As atividades desenvolvidas nesta dissertação referente a síntese e avaliação do potencial catalítico do Nb_2O_5 originado de complexo de nióbio $(\text{NH}_4)_3[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]\cdot\text{H}_2\text{O}$, na reação de esterificação de uma molécula modelo para formação do biodiesel, com elaboração de um planejamento experimental bem como uma cinética da reação com proposta de modelo e avaliação de parâmetros de adsorção/produção/dessorção, baseada nas condições ótimas desse planejamento, permitem concluir:

1. Os resultados mostram que o complexo de nióbio, $(\text{NH}_4)_3[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]\cdot\text{H}_2\text{O}$ responsável pela formação do catalisador Nb_2O_5 após o processo de calcinação é decomposto cuja perda de massa é justificada pela formação de gases, gerando um óxido de nióbio ativo, com uma estabilização térmica em uma temperatura superior a 710°C .
2. A análise da área superficial do óxido de nióbio obtido pela calcinação do complexo $(\text{NH}_4)_3[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]\cdot\text{H}_2\text{O}$ apresentou um incremento considerável em relação a área superficial do óxido de nióbio comercial. O que pode ser também observado na microscopia eletrônica de varredura (MEV), que apresentou que o aumento na temperatura de calcinação do complexo gerava cristais menores e mais porosos que o óxido de nióbio comercial.
3. A difração de Raios-X revelou que o óxido de nióbio gerado pela calcinação do complexo a 200°C , gerou cristais inicialmente com estrutura monoclinica, e com o aumento da temperatura de calcinação ocorria uma transição para uma estrutura ortorrômbica (300°C , 450°C e 600°C) e posteriormente para uma estrutura tetragonal na temperatura de calcinação de 700°C .
4. Dentre os três fatores pesquisados, temperatura de calcinação do complexo, razão molar álcool/ácido oléico e percentual mássico do catalisador verificou-se um ponto ótimo experimental com a temperatura de calcinação do complexo em 600°C , razão molar de álcool/ácido oleico de 3/1 e percentual mássico de catalisador de 8% apresentou o melhor resultado de conversão, com 22,44% do

ácido oleico em oleato de metila no período reacional de 60 minutos, na temperatura de 60°C e pressão atmosférica.

5. A análise estatística do conjunto de dados do planejamento experimental em uma regressão linear e quadrática composta permitiu realizar uma otimização dos fatores, com o objetivo de se determinar um ponto ótimo estatístico, sendo esta a temperatura de calcinação do complexo em 450°C, razão molar de álcool/ácido oleico de 3,3408/1 e percentual mássico de catalisador de 7,6833%, com uma conversão estimada de 19,60%.
6. Nas condições do ponto ótimo estatístico em um período reacional de até 240 minutos, com e sem a presença do catalisador, atingindo uma conversão de 85,01% com catalisador em comparação de 42,38% de conversão sem o catalisador. Praticamente duplicando a conversão de ácido oleico na reação de esterificação metílica.
7. Na análise e modelagem cinética observou-se que na estimação dos parâmetros para a reação de esterificação metílica do ácido oleico com um catalisador de Nb_2O_5 , as constantes de adsorção dos reagentes na superfície do catalisador foram as que apresentaram maior força de interação.
8. Dessa maneira, conclui-se que o catalisador estudado possui potencial catalítico para ser utilizado na produção de biodiesel. Contudo ainda é necessário melhorar tanto o catalisador quanto o processo usado na pesquisa.

Para isso podemos sugerir como continuidade dessa pesquisa.

- Melhorar as condições de síntese do catalisador principalmente visando aumentar a área superficial do mesmo.
- Estudar métodos alternativos que permitam aumentar a área superficial do catalisador, como por exemplo a inserção de nano tubos de carbono.
- Suportar e/ou aditivar o catalisador com outros materiais com o objetivo de melhorar a sua atividade catalítica.

- Investigar o uso de outros equipamentos que permitam avaliar o comportamento do catalisador em temperatura e pressões mais elevadas a título de aumentar a conversão do ácido oleico em menor tempo de reação.
- Após ativação, avaliar a atividade do complexo Nb_2O_5 comercial, caracterizá-lo e comparar os resultados do catalisador sintetizado do complexo $(\text{NH}_4)_3[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]\cdot\text{H}_2\text{O}$.
- Avaliar a concentração do metanol e do oleato na reação de esterificação na presença do catalisador.
- Verificar a atividade catalítica do catalisador sintetizado do complexo $(\text{NH}_4)_3[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]\cdot\text{H}_2\text{O}$ na reação de transesterificação de óleos vegetais.
- Verificar a seletividade e reuso do catalisador sintetizado do complexo $(\text{NH}_4)_3[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]\cdot\text{H}_2\text{O}$ na reação de transesterificação de óleos vegetais.

Capítulo 6

Referências Bibliográficas

6. Referências Bibliográficas

ANP. Resolução ANP nº 14, de 11 de maio de 2012 - Estabelece a especificação do biodiesel e as obrigações quanto ao controle da qualidade a serem atendidas em território nacional. Brasília. 2012.

BALAT, M.; BALAT, H. Progress in biodiesel processing. *Applied Energy*, v. 87, 2010. 1815-1835.

BARROS NETO, B. D. *Como fazer experimentos: pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria*. 2ª. ed. Campinas: Editora da UNICAMP, 2003.

BASSAN, I. A. L. et al. Esterification of fatty acids with alcohols over niobium phosphate. *Fuel Processing Technology*, v. 106, p. 619 – 624, 2013.

BIODIESELBR.COM. Expedito Parente: Combustível para o social. Disponível em: <<http://www.biodieselbr.com/noticias/em-foco/combustivel-social-expedito-parente-25-09-07.htm>>. Acesso em: 01 dez. 2012.

BOYLE, G. *Renewable Energy: Power for a sustainable future*. New York: Oxford University Press Inc., 2004. 452 p. ISBN 0-19-926178-4.

BRANDÃO, R. F. et al. Synthesis, Characterization and use of Nb₂O₅ based Catalysts in Producing Biofuels by Transesterification, Esterification and Pyrolysis. *Journal Brazilian Chemical Society*, v. 20, n. 5, 2009. 954-966.

BRASIL. Lei nº 11097, de 13 de janeiro de 2005 - Dispõe sobre a introdução do biodiesel na matriz energética brasileira. Brasília. 2005.

CARVALHO, C. E. G. et al. Avaliação das propriedades texturais, ácidas e catalíticas de materiais a base de nióbio. 17º CBECIMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais. Foz do Iguaçu. 2006. p. 2521-2531.

CHOI, J.-G.; KIM, J.-S. Synthesis and Catalytic Properties of Niobium Carbides. *Journal of Industrial and Engineering Chemical*, v. 7, n. 5, 2001. 332-336.

CHORKENDORFF, I.; NIEMANTSVERDIET, J. W. *Concepts of Modern Catalysis and Kinetics*. Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2003.

CHOUHAN, A. P. S.; SARMA, A. K. Modern heterogeneous catalysts for biodiesel production: A comprehensive review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 15, 2011. 4378-4399.

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

CORTEZ, L. A. B.; LORA, E. E. S.; GÓMEZ, E. O. *Biomassa para energia*. Campinas: UNICAMP, 2008. 736 p. ISBN 978-85-268-0783-9.

DABDOUB, M. J.; BRONZEL, J. L. Biodiesel: Visão crítica do status atual e perspectivas na academia e na indústria. *Química Nova*, v. 32, n. 3, 2009. 776-792.

DEMIRBAS, A. Biodiesel production from vegetable oils via catalytic and non-catalytic supercritical methanol transesterification methods. *Progress in Energy and Combustion Science*, v. 31, 2005. 466-487.

DEPARTAMENTO NACIONAL DE PRODUÇÃO MINERAL. *Economia Mineral do Brasil*. Brasília: DNPM, 2009.

EDELSTEIN, A. S.; CAMMARATA, R. C. *Nanomaterials: syntheis, properties and aplications*. London: Physics Publishing, 1996.

ERTL, G. et al. *Handbook of Heterogeneous Catalysis*. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2008.

FONTES, F. A. O. et al. Niobium carbide synthesis by solid-gas reaction using a rotating cylinder reactor. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, v. 21, n. 03, 2004. 393-403.

FUKUDA, H.; KONDO, A.; NODA, H. Biodiesel fuel production by transesterification of oils. *Journal of Bioscience and Bioengineering*, v. 92, n. 5, 2001. 405-416.

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

GONÇALVES, J. D. A. et al. Niobium oxide solid catalyst: esterification of fatty acids and modeling for biodiesel production. *Journal of Physical Organic Chemistry*, v. 24, 2011. 54-64.

HAGEN, J. *Industrial Catalysis - A Practical Approach*. Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2006.

HELWANI, Z. et al. Solid heterogeneous catalysts for transesterification of triglycerides with Solid heterogeneous catalysts for transesterification of triglycerides with. *Applied Catalysis A: General*, v. 363, 2009. 1-10.

KNOTHE, G. et al. *Manual de Biodiesel*. Tradução de Luiz Pereira Ramos. São Paulo: Edgard Blüncher, 2006.

LEÃO, L. S. *Estudo empírico e cinético da esterificação de ácidos graxos saturados sobre o ácido nióbico*. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) – Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ, Escola de Química – EQ. Rio de Janeiro, p. f. 84. 2009.

LEE, J.-S.; SAKA, S. Biodiesel production by heterogeneous catalysts and supercritical technologies. *Bioresource Technology*, v. 101, n. 19, 2010. 7191-7200.

- LEUNG, D. Y. C.; WU, X.; LEUNG, M. K. H. A review on biodiesel production using catalyzed transesterification. *Applied Energy*, v. 87, 2010. 1083-1095.
- LEVENSPIEL, O. *Engenharia das reações químicas*. Tradução de Verônica M. A. Calado. 3ª (edição americana). ed. São Paulo: Edgard Blücher LTDA, 2000.
- MA, F.; HANNA, M. A. Biodiesel production: a review. *Bioresource Technology*, n. v. 70, 1999. 1-15.
- MARCHETTI, J. M.; ERRAZU, A. F. Comparison of different heterogeneous catalysts and different alcohols for the esterification reaction of oleic acid. *Fuel*, v. 87, 2008. 3477-3480.
- MARTA, L.; ZAHARESCU, M.; MACAROVICI, C. G. Thermal and structural investigation of some oxalato-niobium complexes. *Journal of Thermal Analysis*, v. 26, p. 87 - 94, 1983.
- MEDEIROS, F. F. P. et al. The thermal decomposition of monohydrated ammonium oxotris (oxalate) niobate. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, v. 23, n. 04, p. 531 - 538, 2006.
- MEDEIROS, F. F. P.; SILVA, A. G. P.; SOUZA, C. P. Synthesis of niobium carbide at low temperature and its use in hardmetal. *Powder Technology*, n. 126, 2002. 155-160.
- MEHER, L. C.; SAGAR, D. V.; NAIK, S. N. Technical aspects of biodiesel production by transesterification - a review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 10, 2006. 248-268.
- MONTEIRO, R. S. et al. *Biodiesel metílico e etílico de palma sobre ácido nióbio*. 3º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás. Salvador. 2005.
- MORAIS, J. F. *Estudo da acidez superficial de catalisadores de óxido de nióbio*. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal, f. 84. 1991.
- NOWAK, I.; ZIOLEK, M. Niobium Compounds: Preparation, Characterization, and Application in Heterogeneous Catalysis. *Chemical Review*, 99, 1999. 3603-3624.
- PINTO, A. C. et al. Biodiesel: An Overview. *Journal Brazilian Chemical Society*, v. 16, n. 6B, 2005. 1313-1330.
- RAMOS, L. P. et al. Tecnologias de Produção de Biodiesel. *Revista Virtual de Química*, v. 3, n. 5, 2011. 385-405.
- REGUERA, F. M. et al. The Use of Niobium Based Catalysts for Liquid Fuel Production. *Materials Research*, v. 7, n. 2, 2004. 343-348.
- ROTHENBERG, G. *Catalysis: Concepts and Green Applications*. Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2008.
- SCHMAL, M. *Catálise Heterogênea*. Rio de Janeiro: Synergia, 2011.

SEM WAL, S. et al. Biodiesel production using heterogeneous catalysts. *Bioresource Technology*, v. 102, 2011. 2151-2161.

SHARMA, Y. C.; SINGH, B. Development of biodiesel: Current scenario. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 13, 2009. 1646-1651.

TANABE, K. Catalytic application of niobium compounds. *Catalysis Today*, v. 78, 2003. 65-77.

TANABE, K.; OKAZAKI, S. Various reactions catalyzed by niobium compounds. *Applied Catalysis A: General*, v. 133, 1995. 191-218.

VASUDEVAN, P. T.; BRIGGS, M. Biodiesel production - current state of the art and challenges. *Journal of Industrial Microbiology & biotechnology*, v. 35, 2008. 421-430.

YAN, S. et al. Advancements in Heterogeneous Catalysis for Biodiesel Synthesis. *Topics in Catalysis*, V. 53, 2010. 721-736.

ZABETI, M.; DAUD, W. M. A. W.; AROUA, M. K. Activity of solid catalysts for biodiesel production: A review. *Fuel Processing Technology*, v. 90, 2009. 770-777.

ZIOLEK, M. Niobium-containing catalysts - the state of the art. *Catalysis Today*, v. 78, 2003. 47-64.

Capítulo 7

Anexos

7. Anexos

Tabela 7.1. Especificações do Biodiesel

Característica	Unidade	Limite	Método		
			ABNT NBR	ASTM D	EN/ISO
Aspecto	-	LII (1)	-	-	-
Massa específica a 20 °C	kg/m ³	850 a 900	7148 14065	1298 4052	EN ISO 3675 EN ISO 12185
Viscosidade Cinemática a 40 °C	mm ² /s	3,0 a 6,0	10441	445	EN ISO 3104
Teor de água, máx.	mg/kg	(2)	-	6304	EM ISO 12937
Contaminação Total, máx.	mg/kg	24	-	-	EN ISO 12662 NBR 15995
Ponto de fulgor, mín. (3)	°C	100	14598	93	EN ISO 3679
Teor de éster, mín.	massa	96,5	15764	-	EN 14103
Resíduo de carbono, máx. (4)	massa	0,050	15586	4530	-
Cinzas sulfatadas, máx.	massa	0,020	6294	874	EN ISO 3987
Enxofre total, máx.	mg/kg	10	15867	5453	EN ISO 20846 EN ISO 20884
Sódio + Potássio, máx.	mg/kg	5	15554 15555 15553 15556	-	EN 14108 EN 14109 EN 14538
Cálcio + Magnésio, máx.	mg/kg	5	15553 15556	-	EN 14538
Fósforo, máx.	mg/kg	10	15553	4951	EN 14107

Corrosividade ao cobre, 3h a 50 °C, máx.	-	1	14359	130	EN ISO 2160
Número Cetano (5)	-	Anotar	-	613 6890 (6)	EN ISO 5165
Ponto de entupimento de filtro a frio, máx.	°C	(7)	14747	6371	EN 116
Índice de acidez, máx.	mg KOH/g	0,50	14448	664	EN 14104 (8)
Glicerol livre, máx.	massa	0,02	15341 (8) 15771	6584 (8)	EN 14105 (8) EN 14106 (8)
Glicerol total, máx. (9)	massa	0,25	15344 15908	6584 (8)	EN 14105 (8)
Monoacilglicerol, máx.	massa	0,80	15342 (8) 15344 15908	6584 (8)	EN 14105 (8)
Diacilglicerol, máx.	massa	0,20	15342 (8) 15344 15908	6584 (8)	EN 14105 (8)
Triacilglicerol, máx.	massa	0,20	15342 (8) 15344 15908	6584 (8)	EN 14105 (8)
Metanol e/ou Etanol, máx.	massa	0,20	15343	-	EN 14110 (8)
Índice de Iodo	g/100g	Anotar	-	-	EN 14111 (8)
Estabilidade à oxidação a 110°C, mín. (10)	h	6	-	-	EN 14112 EN 15751 (8)

Nota:

- (1) Límpido e isento de impurezas, com anotação da temperatura de ensaio.
- (2) Será admitido o limite de 380 mg/kg 60 dias após a publicação da Resolução. A partir de 1º de janeiro de 2013 até 31 de dezembro de 2013 será admitido o limite máximo de 350 mg/kg e a partir de 1º de janeiro de 2014, o limite máximo será de 200 mg/kg.
- (3) Quando a análise de ponto de fulgor resultar em valor superior a 130° C, fica dispensada a análise de teor de metanol ou etanol.
- (4) O resíduo deve ser avaliado em 100 da amostra.

(5) Estas características devem ser analisadas em conjunto com as demais constantes da Tabela de especificação a cada trimestre civil. Os resultados devem ser enviados à ANP pelo Produtor de biodiesel, tomando uma amostra do biodiesel comercializado no trimestre e, em caso de neste período haver mudança de tipo de material graxo, o Produtor deverá analisar número de amostras correspondente ao número de tipos de materiais graxos utilizados.

(6) O método ASTM D6890 poderá ser utilizado como método alternativo para determinação do número de cetano.

(7) Limites conforme Tabela 7.2. Para os estados da Federação não contemplados na Tabela o ponto de entupimento a frio permanecerá 19°C.

(8) Os métodos referenciados demandam validação para os materiais graxos não previstos no método e rota de produção etílica.

(9) Poderá ser determinado pelos métodos ABNT NBR 15908, ABNT NBR 15344, ASTM D6584 ou EN14105, sendo aplicável o limite de 0,25 em massa. Para biodiesel oriundo de material graxo predominantemente láurico, deve ser utilizado método ABNT NBR 15908 ou ABNT NBR 15344, sendo aplicável o limite de 0,30 em massa.

(10) O limite estabelecido deverá ser atendido em toda a cadeia de abastecimento do combustível.

Tabela 7.2. Ponto de Entupimento de Filtro a Frio

Unidades da Federação	Limite Máximo											
	JAN	FEV	MAR	ABR	MAI	JUN	JUL	AGO	SET	OUT	NOV	DEZ
SP - MG - MS	14	14	14	12	8	8	8	8	8	12	14	14
GO/DF - MT - ES - RJ	14	14	14	14	10	10	10	10	10	14	14	14
PR - SC - RS	14	14	14	10	5	5	5	5	5	10	14	14