



UNIVERSIDADE FEDERAL DO MARANHÃO
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

INOCÊNCIO SANCHES DOS SANTOS NETO

**OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE CATALISADORES SÓLIDOS DE NIÓBIO
MODIFICADOS COM METAIS ALCALINOS TERROSOS PARA REAÇÕES DE
TRANSESTERIFICAÇÃO E ESTERIFICAÇÃO**

São Luís
2013

INOCÊNCIO SANCHES DOS SANTOS NETO

**OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE CATALISADORES SÓLIDOS DE NÍOBIO
MODIFICADOS COM METAIS ALCALINOS TERROSOS PARA REAÇÕES DE
TRANSESTERIFICAÇÃO E ESTERIFICAÇÃO**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Maranhão como parte dos requisitos necessários para obtenção do título de Mestre em Química.

Orientador: Prof. Dr. Adeilton Pereira Maciel

São Luís
2013

Neto Santos, Inocência Sanches

Obtenção e caracterização de catalisadores sólidos de nióbio modificados com metais alcalinos terrosos para reações de transesterificação e esterificação/ Inocência Sanches dos Santos Neto. São Luís, 2013.

103f.

Orientador: Prof. Dr. Adeilton Pereira Maciel
Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal do Maranhão, 2013.

1. Catalisadores heterogêneos 2. Transesterificação
3. Esterificação 4. Biodiesel. I. Título.

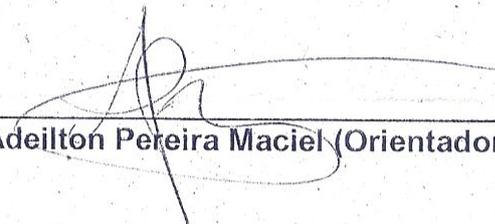
CDU 662.755.3

Título: "Obtenção e caracterização de catalisadores sólidos de nióbio modificados com metais alcalinos terrosos para reações de transesterificação e estereificação"

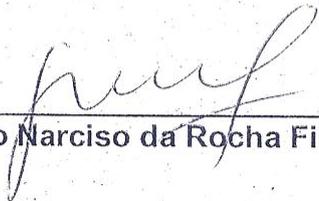
Inocêncio Sanches dos Santos Neto

Aprovado em 03 de abril de 2013

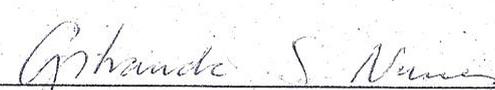
BANCA EXAMINADORA:



Prof. Dr. Adeilton Pereira Maciel (Orientador UFMA)



Prof. Dr. Geraldo Narciso da Rocha Filho (UFPA)



Prof.ª Dr.ª Gilvanda Silva Nunes (UFMA)

Ao meu Pai Santíssimo por estar sempre presente me acompanhando, ajudando e amparando na Sua Graça.

A meu pai Fernando Garcia, minha mãe Marilene Andrade, minha avó Raimunda Garcia (in memoriam), minha madrinha Tereza Garcia que se doaram inteiros e renunciaram aos seus sonhos, para que muitas vezes, pudessem realizar os meus.

A minha irmã Fernanda Santos pelo apoio nos momentos difíceis.

A minha namorada Giselle Cutrim, pelo apoio, carinho e amor dedicados a mim.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, por ser meu guia e minha fortaleza; pela proteção e por me carregar em Seus braços todos os dias.

Aprendemos a identificar as pessoas preciosas na nossa vida, quando a cada conquista alcançada nos pegamos agradecendo às mesmas pessoas. São essas pessoas que realmente fazem diferença na nossa vida, que nos ajudam nas maiores dificuldades e que desfrutam dos momentos verdadeiramente felizes.

Agradeço a toda minha família pela compreensão, admiração, apoio, motivação e fé que depositaram em mim para que eu pudesse estudar e chegar até aqui. Minha mãe Marilene Andrade, meu pai Fernando Garcia, minha irmã Fernanda Santos, minhas avós Raimunda Garcia (in memoriam) e Maria Andrade, minha madrinha Tereza Garcia, meus tios e tias e primos sem exceção, que me ensinaram a me manter firme e determinado em busca dos meus objetivos.

Agradeço a minha namorada Giselle Cutrim e toda sua família por todo amor que recebi até hoje, compreensão, carinho, respeito e admiração. E tenho certeza que ela sabe que tudo que faço é por nós e que a amo acima de tudo.

Agradeço ao meu orientador Doutor Adeilton Pereira Maciel por toda trajetória conquistada até hoje. Sem ele, eu não teria metade do conhecimento que adquirir nessa trajetória e acima de tudo do exemplo de profissional e pessoa que é para mim.

Ao Prof. Dr. Fernando Carvalho Silva, por incentivar a pesquisa científica e a continuação da formação dos alunos. Ao Prof. Dr. Sávio e Prof. Dr. Tomas Bonierbale pela ajuda e explicações quanto ao assunto estudado e pela disposição em sempre ajudar os alunos.

A todos os amigos do núcleo de combustível catálise e ambiental: Hilton, Sinara, Kiany, Cássio, Mauro, Luzenir, Aparecida, Ângela, Sérgio, João, Regina, Augusto, Rógenes, Jéssica (Princesa), Jaqueline, Gizele, Djavânia, Sandro, Darlan, Andrey, Beatriz (Corrupta), Maysa, Keila, Renato (Saf), Allyjones (AJ), Johardson, Mônica (Monicat) e Arthur, pelas risadas, troca de idéias, apoio, amizade e companheirismo. Em especial às pessoas que aprendi a admirar e respeitar: Renata (Truta), Rosane (Loira), Renilma (Branca ou White), Mitchell (o Chato) e Maya (Baby) pela convivência e auxílio na parte experimental deste trabalho, a ajuda e o apoio de vocês foi importante para a finalização desse trabalho.

Ao meu primo Saulo e aos amigos, Davi, Ivaldo, Guedes, Fábio e Leonardo pela amizade, apoio, palavras de incentivo e pelos bons momentos de descontração. Ao meu afilhado Paulo que sempre foi carinhoso em todos os momentos juntos.

À FAPEMA e ao CNPq pelos recursos financeiros.

E à todos que de alguma forma contribuíram para a execução deste trabalho, divido aqui minha alegria na concretização dessa importante etapa da minha vida.

“Talvez não tenha conseguido fazer o melhor,
mas lutei para que o melhor fosse feito.
Não sou o que deveria ser, mas Graças a Deus,
não sou o que era antes”.

Marthin Luther King

RESUMO

O biodiesel é obtido principalmente via catálise homogênea, entretanto esse processo apresenta desvantagens como saponificação dos ésteres e a dificuldade de separação do catalisador dos produtos formados. Neste trabalho, foram preparados catalisadores cerâmicos a partir da modificação da superfície da nióbia, com metais alcalinos terrosos (Ba e Ca) e metais de transição (Ni e Cu), no intuito de melhorar a atividade catalítica desses materiais na reação de transesterificação do sebo bovino e esterificação do ácido oléico. Os catalisadores foram obtidos pelo método dos precursores poliméricos (MPP). Para tanto, tais sistemas foram caracterizados por difração de raios X (DRX), espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), espectroscopia Raman, Microscopia eletrônica de transmissão (TEM) e Análise de adsorção de gás. Os resultados de DRX sugerem a modificação da superfície do nióbio, porém com fases secundárias. Os espectros Raman dos catalisadores exibem modos vibracionais próximos a 701 cm^{-1} corresponde à fase $T\text{-Nb}_2\text{O}_5$. As faixas compreendidas entre 311 cm^{-1} e 230 cm^{-1} , correspondem aos modos vibracionais das ligações O-Nb-O, Nb-O-Nb. Os espectros FTIR apresentaram modos vibracionais na região entre $500 - 850\text{ cm}^{-1}$ que pode se associado aos octaedros de NbO_6 , os modos vibrações em 635 cm^{-1} , 560 cm^{-1} e 500 cm^{-1} são associadas as ligações Nb-O em octaedros Nb-O_6 distorcidos. A análise superficial demonstrou que os catalisadores são materiais não porosos. Os catalisadores de nióbio modificados com bário e cobre, cálcio e cobre, bário e níquel e cálcio e níquel apresentaram atividade catalítica para transesterificação de sebo bovino e esterificação do ácido oléico. Os catalisadores modificados com o bário 5% e cobre, apresentaram melhor conversão para esterificação do ácido oléico e transesterificação do sebo bovino com 71% e 95%, respectivamente. Desta forma, esses catalisadores mostraram-se eficientes para reação de transesterificação do sebo bovino e esterificação do ácido oléico.

Palavras-chave: catalisador heterogêneo, transesterificação, esterificação, biodiesel

ABSTRACT

Biodiesel is obtained mainly by homogeneous catalysis, however this process has disadvantages as saponification of the esters and difficulty of separation of the catalyst from the products formed. In this work, ceramic catalysts were prepared from the surface modification of niobia with alkaline earth metals (Ba and Ca) and transition metals (Ni and Cu) in order to improve the catalytic activity in the transesterification reaction of beef tallow and esterification of oleic acid. The catalysts were obtained by the polymeric precursor method (PPM). Therefore, such systems were characterized by X-ray diffraction (XRD) and infrared spectroscopy in the Fourier transform (FTIR), Raman spectroscopy and transmission electron microscopy (TEM) analysis of gas adsorption. The XRD results suggest that the niobium surface modification, but with secondary phases. Raman spectra of the catalysts exhibit vibrational modes near 701 cm^{-1} corresponding to phase T-Nb₂O₅. The bands between 311 cm^{-1} and 230 cm^{-1} , corresponding to vibrational modes of the bonds O-Nb-O, Nb-O-Nb. FTIR spectra showed vibrational modes in the region between $500 - 850\text{ cm}^{-1}$ which may be associated with a NbO₆ octahedra, vibrations in modes 635 cm^{-1} , 560 cm^{-1} and 500 cm^{-1} are associated Nb-O bonds in Nb-O₆ octahedra distorted. A cursory analysis shows that the catalysts are non-porous materials. The catalysts of niobium modified barium and copper, calcium and copper, barium and calcium, and nickel and nickel exhibited catalytic activity for transesterification of beef tallow and oleic acid esterification. The catalysts modified with 5% barium and copper, showed better conversion to oleic acid esterification and transesterification beef with 71% to 95%, respectively. Thus, these catalysts were effective for the transesterification of beef tallow and oleic acid esterification.

Keywords: heterogeneous catalyst, transesterification, esterification, biodiesel

Lista de Figura

Figura 1 - Método dos precursores poliméricos.	25
Figura 2 - Matérias-primas utilizadas para produção de biodiesel entre janeiro de 2011 e novembro de 2012.....	32
Figura 3 - Isômeros geométricos do ácido oléico. (a) cis-9-ácido octadecanóico e ..	33
Figura 4 - Reação de esterificação.....	35
Figura 5 - Reação de transesterificação com álcool de cadeia curta.	36
Figura 6 - Processo de esterificação do ácido oléico utilizando os catalisadores CB5N7 e CC5N7.	48
Figura 7 - Processo de transesterificação do sebo bovino.	49
Figura 8 - Espectros de FTIR para os precursores poliméricos de bário (Ba), cálcio (Ca), cobre (Cu), nióbio (Nb) e níquel (Ni).....	54
Figura 9 - Espectros na região do infravermelho do catalisador NB5N tratado termicamente a de 500, 700 e 900 °C por duas horas.	56
Figura 10 - Espectros na região do infravermelho do catalisador NC5N tratado termicamente a de 500, 700 e 900°C por 2 h.....	56
Figura 11 - Espectros na região do infravermelho do catalisador NC5N tratado termicamente a de 500, 700 e 900°C por 2 h.....	57
Figura 12 - Espectros na região do infravermelho do catalisador CC5N tratado termicamente a de 500, 700 e 900°C por 2 h.....	57
Figura 13 - Espectros Raman dos compostos obtidos a) CB5N7 b) CC5N7 c) NB5N7 e d) NC5N7.	64
Figura 14 - Difrátogramas do catalisador CC5N (♦Nb ₂ O ₅ e ✓ CaO) tratados termicamente por 2 h.....	59
Figura 15 - Difrátogramas do catalisador CB5N (♦Nb ₂ O ₅ e ✓ BaO) tratados termicamente por 2 h.....	59
Figura 16 - Modelo proposto para o catalisador CC5N.	60
Figura 17 - Difrátogramas do catalisador NB5N (♦Nb ₂ O ₅ e †BaNb _{3,6} O ₁₀) tratados termicamente por 2 h.....	61
Figura 18 - Modelo proposto para o catalisador NB5N.	61
Figura 19 - Difrátogramas do catalisador NC5N (♦Nb ₂ O ₅ , ✓ 'CaO e ● NiCO ₃) tratados termicamente por 2 h.....	62
Figura 20 - Modelo proposto para o catalisador NC5N.	62

Figura 21 - Isotermas de adsorção dos catalisadores tratados termicamente a 700°C por 2 h.	66
Figura 22 - Microscopia eletrônica de transmissão dos catalisadores a) CB5N7, b) CC5N7, c) NB5N7 e d) NC5N7.	67
Figura 23 - Quantificação do sebo bovino bruto em sebo bovino comercial.	68
Figura 24 - Espectro de infravermelho de uma amostra de sebo bovino.	70
Figura 25 - Cromatograma do oleato de metila produzido via catálise homogênea. .	71
Figura 26 - Cromatografia em camada delgada das reações de esterificação: (a) Esterificação com CC5N7: (b) Esterificação com CB5N7 e (c) Esterificação sem a utilização de catalisador (d) ácido oléico.	72
Figura 27 - Evolução da concentração de oleato de metila em função do tempo de reação.	74
Figura 28 - Separação das fases glicerina e biodiesel da reação de transesterificação.	76
Figura 29 - Conversão do sebo bovino em ésteres metílicos.	77
Figura 30 - Cromatograma do biodiesel metílico de sebo utilizando como catalisador CB5N7 com 16 horas de reação.	81
Figura 31 - Variação da conversão da gordura em ésteres com o reuso dos catalisadores com tratamento prévio.	82
Figura 32 - Variação da conversão da gordura em ésteres com o reuso dos catalisadores sem tratamento prévio.	83

Lista de Tabela

Tabela 1 - Ácidos graxos presentes em óleos e gorduras.....	31
Tabela 2 - Produção Pecuária no Nordeste e no Brasil	31
Tabela 3 - Variação do teor de ácidos graxos no sebo bovino.....	33
Tabela 4 - Reagentes utilizados para síntese dos catalisadores.....	40
Tabela 5 - Reagentes utilizados nas caracterizações	41
Tabela 6 - Composição das amostras estudadas	43
Tabela 7 - Parâmetros físico-químicos e seus respectivos métodos para a especificação do sebo bovino	47
Tabela 8 - Condições cromatográficas para determinação	47
Tabela 9 - Parâmetros e métodos utilizados na caracterização do biodiesel	50
Tabela 10 - Resultados das gravimetria dos precursores poliméricos	52
Tabela 11 - Principais modos vibracionais encontrados nos precursores poliméricos	53
Tabela 12 - Modos vibracionais dos precursores poliméricos obtidos	54
Tabela 13 - Propriedades texturais dos catalisadores.....	65
Tabela 14 - Parâmetros físico-químicos do sebo bovino.....	69
Tabela 15 - Resultados da análise de variância da curva analítica por CG/DIC	73
Tabela 16 - Concentração de oleato de metila e viscosidade cinemática obtidos nas reações de esterificação de ácido oléico.....	75
Tabela 18 - Teor de ésteres dos biodieseis metílicos de sebo bovino	79
Tabela 19 - Parâmetros analisados para o biodiesel de sebo bovino sintetizado com o catalisador CB5N7.....	80

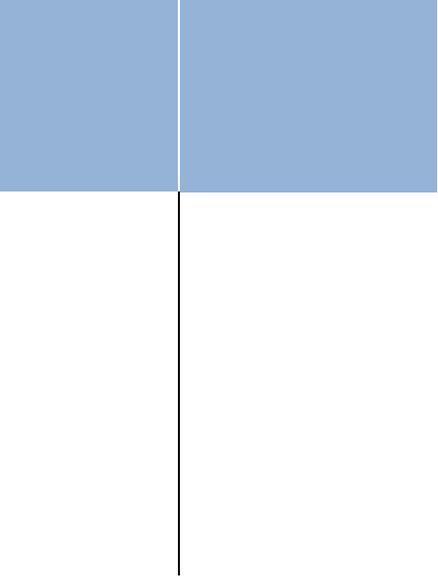
Lista de abreviatura e siglas

ANOVA – Análise de Variância
ANP – Agência *Nacional do Petróleo*, Gás Natural e Biocombustíveis
ASTM – American Society for Testing and Materials.
BET – Brunauer, Emmett, Teller
CB1N4 – $\text{CuBa}_{1\%}\text{Nb}_2\text{O}_5$ 400 °C
CB1N5 – $\text{CuBa}_{1\%}\text{Nb}_2\text{O}_5$ 500 °C
CB1N7 – $\text{CuBa}_{1\%}\text{Nb}_2\text{O}_5$ 700 °C
CB1N9 – $\text{CuBa}_{1\%}\text{Nb}_2\text{O}_5$ 900 °C
CB5N4 – $\text{CuBa}_{5\%}\text{Nb}_2\text{O}_5$ 400 °C
CB5N5 – $\text{CuBa}_{5\%}\text{Nb}_2\text{O}_5$ 500 °C
CB5N7 – $\text{CuBa}_{5\%}\text{Nb}_2\text{O}_5$ 700 °C
CB5N9 – $\text{CuBa}_{5\%}\text{Nb}_2\text{O}_5$ 900 °C
CC1N4 – $\text{CuCa}_{1\%}\text{Nb}_2\text{O}_5$ 400 °C
CC1N5 – $\text{CuCa}_{1\%}\text{Nb}_2\text{O}_5$ 500 °C
CC1N7 – $\text{CuCa}_{1\%}\text{Nb}_2\text{O}_5$ 700 °C
CC1N9 – $\text{CuCa}_{1\%}\text{Nb}_2\text{O}_5$ 900 °C
CC5N4 – $\text{CuCa}_{5\%}\text{Nb}_2\text{O}_5$ 400 °C
CC5N5 – $\text{CuCa}_{5\%}\text{Nb}_2\text{O}_5$ 500 °C
CC5N7 – $\text{CuCa}_{5\%}\text{Nb}_2\text{O}_5$ 700 °C
CC5N9 – $\text{CuCa}_{5\%}\text{Nb}_2\text{O}_5$ 900 °C
CCD – Cromatografia em Camada Delgada
CETENE – Centro de Tecnologias Estratégicas do Nordeste
CG-FID – Cromatógrafo a Gás com Detector por Ionização em Chama
DRX – Difração de Raios X
FTIR – Infravermelho com Transformada de Fourier
IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
IUPAC – União Internacional de Química Pura e Aplicada
JCPDS – Joint Committee on Powder Diffraction Standards
LEVI – Laboratório de Espectroscopia Vibracional e Impedância
MPP – Método dos Precursores Poliméricos
MQ_r – Média Quadrática Residual
MQ_{reg} – Média Quadrática da Regressão
NB1N4 – $\text{NiBa}_{1\%}\text{Nb}_2\text{O}_5$ 400 °C
NB1N5 – $\text{NiBa}_{1\%}\text{Nb}_2\text{O}_5$ 500 °C
NB1N7 – $\text{NiBa}_{1\%}\text{Nb}_2\text{O}_5$ 700 °C
NB1N9 – $\text{NiBa}_{1\%}\text{Nb}_2\text{O}_5$ 900 °C
NB5N4 – $\text{NiBa}_{5\%}\text{Nb}_2\text{O}_5$ 400 °C
NB5N5 – $\text{NiBa}_{5\%}\text{Nb}_2\text{O}_5$ 500 °C
NB5N7 – $\text{NiBa}_{5\%}\text{Nb}_2\text{O}_5$ 700 °C
NB5N9 – $\text{NiBa}_{5\%}\text{Nb}_2\text{O}_5$ 900 °C
NC1N4 – $\text{NiCa}_{1\%}\text{Nb}_2\text{O}_5$ 400 °C
NC1N5 – $\text{NiCa}_{1\%}\text{Nb}_2\text{O}_5$ 500 °C
NC1N7 – $\text{NiCa}_{1\%}\text{Nb}_2\text{O}_5$ 700 °C
NC1N9 – $\text{NiCa}_{1\%}\text{Nb}_2\text{O}_5$ 900 °C
NC5N4 – $\text{NiCa}_{5\%}\text{Nb}_2\text{O}_5$ 400 °C
NC5N5 – $\text{NiCa}_{5\%}\text{Nb}_2\text{O}_5$ 500 °C
NC5N7 – $\text{NiCa}_{5\%}\text{Nb}_2\text{O}_5$ 700 °C
NC5N9 – $\text{NiCa}_{5\%}\text{Nb}_2\text{O}_5$ 900 °C
NCCA – Núcleo de Catálise, Combustíveis e Ambiental
SMAOFD – Standard Methods for the Analysis of Oils, Fats and Derivatives
TEM – Microscopia Eletrônica de Transmissão
TPD-CO₂ – Temperatura Programada de Dessorção de Dióxido de Carbono

Sumário

1	INTRODUÇÃO.....	18
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	22
2.1	Catálise	22
2.2	Obtenção de Catalisadores Sólidos	22
2.3	Catalisador à Base de Nióbio.....	25
2.4	Reações de Transesterificação e Esterificação.....	27
2.5	Óleos e Gorduras para a Produção de biodiesel.....	30
2.5.1	Processos de Obtenção Biodiesel	34
3	OBJETIVOS.....	38
3.1	Geral	38
3.2	Específico.....	38
4	METODOLOGIA	40
4.1	Reagentes.....	40
4.2	Preparação e Caracterização dos Catalisadores	41
4.2.1	Obtenção do precursor de nióbio.....	41
4.2.2	Obtenção do precursor polimérico de cálcio.....	42
4.2.3	Obtenção dos precursores de bário, níquel e cobre	42
4.2.4	Caracterização dos precursores poliméricos	42
4.2.5	Obtenção dos catalisadores	43
4.2.6	Caracterização dos catalisadores.....	44
4.3	Análise das Matérias-Primas.....	46
4.3.1	Extração e quantificação da gordura	46
4.3.2	Massa molar média do sebo bovino	46
4.3.3	Caracterização físico-química do sebo bovino	46
4.3.4	Pureza do ácido oléico	47
4.4	Ensaio Catalítico.....	48
4.4.1	Esterificação do ácido oléico	48
4.4.2	Transesterificação do sebo bovino	48
4.4.3	Caracterização do biodiesel produzido na transesterificação e do produto da esterificação do ácido oléico.....	50
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	52
5.1	Caracterização dos Precursores Poliméricos.....	52

5.2	Caracterização dos Catalisadores.....	55
5.2.1	Espectroscopia na região do infravermelho dos catalisadores	55
5.2.2	Espectroscopia Raman.....	58
5.2.3	Difração de raios X	58
5.2.4	Análise da área específica.....	65
5.2.5	Microscopia eletrônica de transmissão	66
5.3	Caracterização da Matéria Prima	68
5.3.1	Análises físico-químicas do sebo bovino	68
5.3.2	Determinação da pureza do ácido oléico.....	70
5.4	Ensaio catalítico.....	71
5.4.1	Esterificação do ácido oléico	72
5.4.2	Transesterificação sebo bovino	76
6	CONCLUSÃO	85
	Referências	88
	ANEXO 1	99
	ANEXO 2	100



[INTRODUÇÃO]

1 INTRODUÇÃO

A preparação de catalisadores, eficientes e disponíveis em grande quantidade, figura como ponto crucial para que o país possa produzir insumos industriais de boa qualidade e até energia limpa de forma competitiva frente a outras fontes de energias. O desenvolvimento de novos catalisadores é uma das metas da chamada “Química verde”, que visa principalmente à redução de cargas poluidoras sobre o meio ambiente. Some-se, ainda, a necessidade de redução de tempo e energia nos processos industriais com consequente diminuição de custos de produção (ANASTAS, 2009).

O desenvolvimento de processos catalíticos industriais exige a pesquisa e incremento de novos catalisadores, mais ativos e seletivos, maior estabilidade, com determinação das suas propriedades catalíticas e mecânicas, estudo das suas características físico-químicas e, por fim, o estabelecimento de correlações que permitam o seu desenvolvimento e otimização (WACHS, 2005).

Um dado processo de transformação química é, normalmente, catalisado por um número muito restrito de catalisadores. Um catalisador real, adaptado a um dado processo, é normalmente um sólido de composição complexa. Para a catálise heterogênea os catalisadores podem ser mássicos ou suportados. No caso dos catalisadores mássicos toda a sua massa é constituída por substâncias ativas (TEIXEIRA, et al 2001). Como exemplo, tem-se o óxido de ferro, usado na reação de deslocamento de monóxido de carbono com vapor de água. Por outro lado, os catalisadores suportados são os de maior utilização industrial. Nestes sistemas a fase ativa é dispersa em um suporte de elevada porosidade e resistência mecânica, podendo ser ativo ou inativo do ponto de vista catalítico (TEIXEIRA, et al 2001). Como exemplo, tem-se a platina sobre a alumina clorada na reação de reforma de nafta.

O processo catalítico heterogêneo ocorre apenas na superfície ou interface. Sendo assim, uma forma interessante de desenvolver novos catalisadores é a modificação de superfície de substâncias pouco ativas e até inativas como catalisadores (DUPONT, 2002).

A modificação da superfície de alguns sólidos, que agem como suportes catalíticos, figura como um eficaz método de preparação de catalisadores heterogêneos para as mais diversas aplicações. O encapsulamento de zeólitas com

complexos metálicos de ftalocianinas, polipiridinas ou bases de Schiff, ou ainda, a substituição isomórfica são exemplos de modificações de superfície para preparação de novos catalisadores (LOPES, et al 2003) .

Compostos sólidos de nióbio figuram como excelentes catalisadores heterogêneos. Esses compostos são usados com finalidade catalítica em diversos processos químicos, dentre esses podemos destacar a oxidação de metanol (JEHNG e WACHS, 1993), a redução de NO (OKAZAKI e OKUYAMA, 1983) e a oxidação de olefinas (SOMMA e STRUKUL, 2006). Tanabe e Okazaki (1995) publicaram um artigo de revisão sobre a aplicação de compostos e materiais contendo nióbio para uma série de reações químicas. Além de todas essas aplicações de compostos de nióbio, some-se o fato do Brasil ser um dos maiores produtores de nióbio do mundo; sendo assim, o desenvolvimento de novos catalisadores à base de nióbio figura como ponto estratégico para transformação de matéria-prima mineral em compostos de alto valor agregado.

Em breve haverá uma grande necessidade de catalisadores eficientes principalmente para produção de biocombustíveis. O Brasil está numa posição privilegiada, pois é capaz de suprir a demanda de matéria-prima para produção de catalisadores em larga escala.

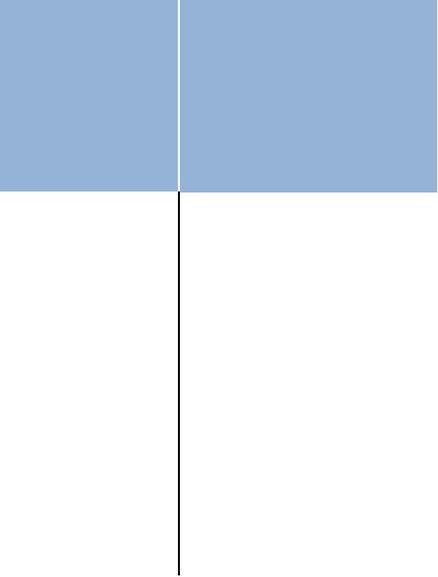
Comumente, para a transesterificação de glicerídeos são utilizados catalisadores homogêneos, os quais não são recuperados no final da reação. O interesse em substituir os catalisadores homogêneos por catalisadores heterogêneos surge pelo fato de que estes últimos poderão ser reutilizados no processo reduzindo os custos de produção (SEMWAL, et al 2011).

Diversos catalisadores heterogêneos para transesterificação de óleos e gorduras e esterificação de ácidos graxos têm sido relatados na literatura científica. Esses sólidos possuem característica alcalina ou ácida; dentre estes, destacam-se as sílicas e aluminas modificadas com metais alcalinos terrosos, zeólitas, óxidos e sais inorgânicos, compostos de coordenação, resinas de troca iônica e líquidos iônicos (PING, et al., 2012; SEMWAL, et al., 2011; ZAKARIA, et al., 2013).

Existem vários métodos para a modificação da superfície de sólidos; dentre estes, destaca-se o método de impregnação, co-precipitação, sol-gel, Pechini (PECHINI, 1967) e o método dos precursores poliméricos que é bastante utilizado na obtenção de soluções sólidas em escala nanométrica, esse método consiste na formação de quelatos entre os cátions metálicos com ácido carboxílico e,

posteriormente, a polimerização utilizando uma reação de poliesterificação com um poliálcool.

Os óxidos de metais alcalinos terrosos foram escolhidos para modificar a superfície da nióbia por apresentarem atividade catalítica em reações de transesterificação, esterificação e similares. Neste trabalho, foram preparados materiais a partir da modificação da superfície de partículas de nióbia com metais alcalinos terrosos, tendo níquel e cobre como promotores usando o método dos precursores poliméricos. Os catalisadores foram obtidos pela segregação dos metais que atuaram como solutos numa solução sólida supersaturada. A atividade catalítica dos sólidos foi avaliada frente à reação de transesterificação do sebo bovino para produção de biodiesel e foram realizados ensaios na reação de esterificação do ácido oléico para produção do oleato de metila, que através da hidroformilação, tem-se um excelente material de partida para a formação de numerosos compostos, com aplicação em diversas áreas, como lubrificantes, plastificantes, tintas e formação de uretanas.



[FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA]

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 Catálise

Catálise é um campo importante na química, com cerca de 90% de processos químicos envolvendo catalisadores em pelo menos uma de suas etapas. Atualmente, por causa de questões ambientais, a catálise tornou-se ainda, mas importante do que antes, e constitui uma das principais fontes de melhorias em nossa sociedade (SOMORJAI et al., 2005 ; FECHETE et al., 2012).

A União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC) definiu um catalisador como “um material estranho à estequiometria que, em pequenas quantidades, aumenta a velocidade de uma reação química, sem que este seja consumida ao longo do processo” (IUPAC, 1976).

Neste contexto, o catalisador é capaz de modificar a energia de ativação de uma reação química, sem que seja alterado o seu equilíbrio, uma vez que este acelera tanto a reação direta quanto a inversa. Para que um catalisador seja considerado adequado a um dado processo, este deve exibir, a priori, pronunciada seletividade e atividade química, boa resistência térmica, elevada área superficial, significativa porosidade e fácil acessibilidade aos seus sítios ativos (CARREÑO *et al.*, 2002; RANGEL *et al.*, 2011; HANKARE *et al.*, 2009).

Existem dois tipos genéricos de catálise: a catálise homogênea e a heterogênea. Na catálise homogênea, os reagentes e o catalisador encontram-se na mesma fase. Na heterogênea, os reagentes e o catalisador encontram-se em fases diferentes e começa com a adsorção de moléculas nos sítios ativos da superfície do catalisador, no caso de catalisador sólido. Essa adsorção pode ser relativamente fraca, fenômeno denominado de adsorção física ou de van der Waals, ou pode ser mais forte, denominada adsorção química ou quimissorção. A catálise enzimática é um tipo de catálise heterogênea, em que o catalisador é, necessariamente, uma enzima (PEREIRA, 2006).

2.2 Obtenção de Catalisadores Sólidos

Muitos dos avanços tecnológicos nas áreas da computação, tecnologia da informação, análise sensorial, cerâmica e automobilística, pode ser atribuídos ao desenvolvimento de novos materiais com características magnéticas, eletrônicas e

catalíticas específicas, obtidos por processos de estruturação micro- ou nanoquímicas (YASUDA *et al.*, 2007; COSTA 2011).

A modificação de superfície tem sido muito importante para obtenção de materiais com propriedades específicas melhoradas (CHEH, *et al.*, 2000). Na literatura, pode-se encontrar uma grande variedade de metodologias para modificação de superfícies (BOFFA *et al.*, 2007; GREMILLARD *et al.*, 2006; BAO *et al.*, 2006; WANG *et al.*, 2005; NIKOLIC *et al.*, 1997; MACIEL *et al.*, 2005).

A modificação da superfície de alguns sólidos que agem como suportes catalíticos figura como um eficaz método de preparação de catalisadores heterogêneos para as mais diversas aplicações. O encapsulamento de zeólitas com complexos metálicos de ftalocianinas, polipiridinas ou bases de Schiff, ou ainda, a substituição isomórfica são exemplos de modificações de superfície para preparação de novos catalisadores (FAJARDO *et al.*; 2012).

A aplicação de novas fases na superfície de sólidos tem sido muito importante para obtenção de materiais com propriedades específicas melhoradas, não apenas para obtenção de catalisadores (MOUZINHO, 2007). Weber e colaboradores (2002) demonstraram que a rota de síntese da solução sólida supersaturada influencia significativamente nas propriedades estruturais dos materiais obtidos. Sendo assim, as propriedades catalíticas para um determinado catalisador podem ser modificadas apenas usando-se rotas de síntese diferente, de tal forma que favorece um aumento da população de sítios ativos para determinada reação química.

Os métodos mais utilizados para a preparação de catalisadores são método de coprecipitação, mistura de óxidos, combustão química, método sol-gel, impregnação método Pechini e método dos precursores poliméricos (PEGORETTI, 2008; COSTA, 2009).

O método da coprecipitação se baseia na preparação de soluções homogêneas e na precipitação simultânea e estequiométrica de compostos metálicos em solução, na forma de hidróxidos, oxalatos, etc (LOPES, 2011, SANTOS, 2011). Neste método o controle do pH, a temperatura e as concentrações de reagentes utilizados são importante para uma boa obtenção de produtos de alta qualidade (TANABE, 2010). O método da coprecipitação possibilita uma lavagem das impurezas antes da etapa de tratamento térmico, sendo uma importante vantagem. No entanto tem como desvantagens a baixa homogeneidade quando

mais de uma espécie é precipitada e a dificuldade de obtenção de um material composto com dopantes de baixa concentração (JUNIOR *et al*, 2006; HECK *et al* , 2005).

O método de mistura de óxidos, caracterizado por seu baixo custo operacional e ampla aplicabilidade industrial, ocorre através do aquecimento direto (temperaturas superiores a 1000°C) de óxidos metálicos, carbonatos e outros sais adequados (SANTOS, 2007). Todavia, tal metodologia tem como desvantagens a geração de compostos heterogêneos.

O método de Combustão fundamenta-se numa reação exotérmica, frequentemente muito rápida, entre uma mistura redox contendo sais dos íons metálicos de interesse, e um combustível orgânico, como reagente redutor (VENKATACHARI, 1995, NEIVA *et al*, 2012). Dentre suas vantagens, podem ser destacadas a simplicidade reacional, baixo custo e adequada seletividade química - favorecida pela solubilidade dos seus sais precursores em meio aquoso e/ou solventes orgânicos.

O método sol-gel foi empregado pela primeira vez em 1939, em escala industrial, na deposição de camadas delgadas de óxidos metálicos sobre vidros (HIRATSUKA *et al.*, 1995, ROCHA, 2010). Hoje em dia, este método tem sido amplamente aplicado na preparação de pós, monólitos e filmes de alta pureza e homogeneidade, com a finalidade de controlar a estequiometria, o tamanho e a morfologia das partículas.

O método de impregnação (GONCALVES *et al*, 2007) figura como uma forma simples de se modificar a superfície de óxidos, a partir do material puro cristalino por adsorção do dopante, que está em solução. Porém, nesse caso ocorre uma modificação da superfície do material, mas não existe formação de uma fase uniformemente distribuída.

Um método bastante utilizado para obtenção de soluções sólidas em escala nanométrica e uma alternativa aos mecanismos de síntese tradicionais citados, anteriormente, é o Método de Pechini, que foi originalmente desenvolvido para preparação de óxidos multicomponentes com estequiometria controlada. Outras vantagens desta técnica são: (1) utilização de temperaturas de calcinações relativamente baixas; (2) controle direto da estequiometria de sistemas complexos; (3) obtenção de pós com partículas muito finas; (4) boa reprodutibilidade e flexibilidade de processamento (GONÇALVES *et al.*, 2006). Por outro lado, o mesmo

tem como desvantagem a utilização de grandes quantidades de matéria orgânica, que pode levar à formação de carbonato como fase secundária e de fortes aglomerados (MATTIELLO, 2011).

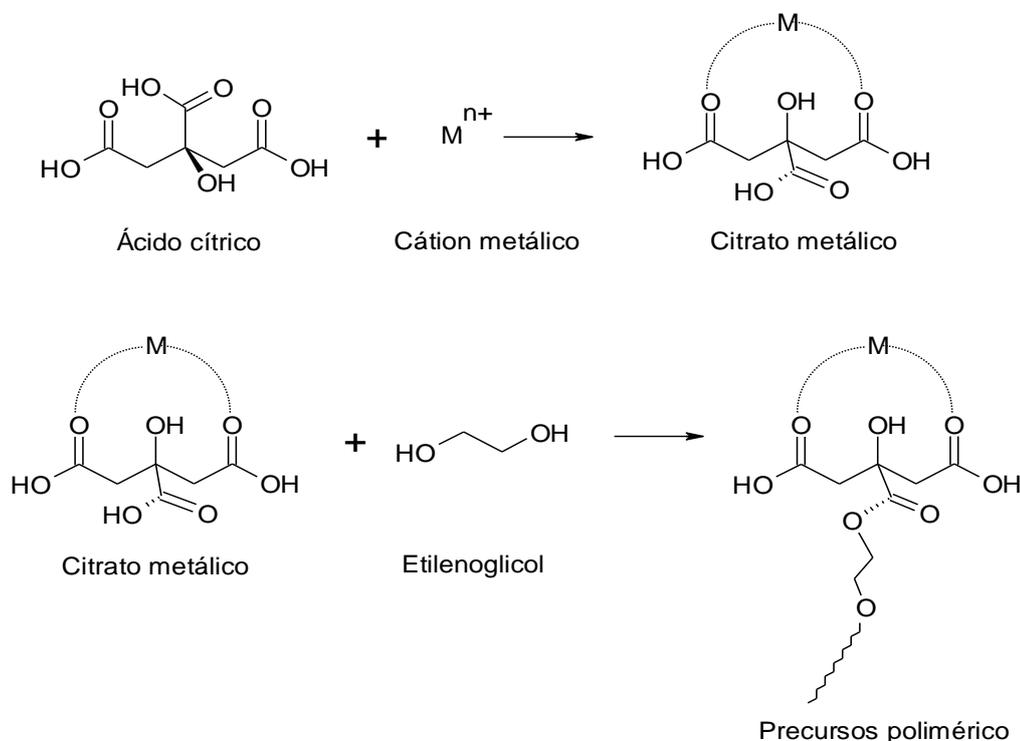


Figura 1 - Método dos precursores poliméricos (SILVA, 2012).

A Figura 1 ilustra o Método dos Precursores Poliméricos, baseado na metodologia proposta por Pechini, consiste na formação de quelatos entre cátions metálicos (dissolvidos como sais numa solução aquosa) e um ácido hidroxicarboxílico (geralmente o ácido cítrico), formando um citrato metálico. Posteriormente, o citrato metálico formado é polimerizado (reação de poliesterificação) empregando-se um poliálcool (geralmente etileno glicol) (DOMINGUES et al., 2007). Para tanto, são utilizados sais metálicos, tais como carbonatos, cloretos, hidróxidos, isopropóxidos e nitratos (GUASTALDI et al., 2010).

2.3 Catalisador à Base de Nióbio

O interesse em aplicações da nióbia na área catalítica vem crescendo consideravelmente devido à sua grande aplicabilidade nos mais diversos campos de pesquisa (NOWAK e ZIOLEK, 1999). A catálise heterogênea é um deles, sendo uma área grande para eventual aplicação desses compostos de nióbia.

O desenvolvimento de estudos em síntese, caracterização e aplicação de catalisadores contendo nióbia é possível, graças ao grande progresso das técnicas espectroscópicas, bem como das outras técnicas físicas que permitem a análise da nióbia nos sólidos (ZIOLEK et al., 2003).

O elemento químico nióbio exibe propriedades especiais que nenhum de seus vizinhos na tabela periódica possui tais como estabilidade e forte interação do suporte com o metal, características importantes para um catalisador. Isso ocorre apesar de existirem poucas diferenças na eletronegatividade e no raio iônico entre o nióbio e seus vizinhos (vanádio, zircônio, molibdênio) da tabela periódica (ZIOLEK, et al., 2003).

As funções de compostos de nióbio em catálise podem ser: promotor ou fase ativa; catalisador ácido sólido; material redox e suporte. A nióbia suportada tem sido utilizada como catalisador e como modificadora de propriedades metálicas. Vários estudos têm sido feitos visando a aplicação do nióbio na catálise heterogênea (TANABE, 1996). Óxidos de nióbio aumentam notavelmente a atividade catalítica e prolongam a vida dos catalisadores, quando são adicionados em pequenas quantidades como promotores (BURCH e SWARNAKAR, 1991).

Óxidos de nióbio têm sido utilizados como suporte, por apresentarem um pronunciado efeito como suporte de metais e de óxidos de metais de transição (WACHS et al., 2003). Os seguintes metais suportados em nióbio já foram descritos na literatura: ródio (ITO et al., 2000); platina (ARANDA et al., 1996); níquel (PEREIRA et al., 2000); tungstênio (JEHNG et al., 1992); vanádio (BAÑARES, et al., 2000) além de outros. As propriedades do nióbio são melhoradas através da adição de tais elementos, enquanto que a sua elevada seletividade é mantida.

O pentóxido de nióbio apresenta um considerável polimorfismo. As principais formas cristalinas de nióbia são hexagonal: TT (TT, do alemão *tief-tief*, que significa muito baixo) fase cristalina formada em temperaturas muito baixa, sendo constituída por octaedros distorcidos e bipirâmides pentagonais; fase ortorrômbica T (T, do alemão *tief*, que significa baixo) fase cristalina formada em baixa temperatura, sendo sua célula unitária formada por octaedros distorcidos e oito átomos de nióbio formando bipirâmides pentagonais; fase monoclinico M (M de *medium*) formada em temperaturas média, e a fase monoclinico H (H de *high*) formada em temperatura alta (NOWAK e ZIOLEK, 1999; BRAGA et al., 2008).

2.4 Reações de Transesterificação e Esterificação

Pesquisas sobre as fontes de energia renováveis estão se intensificando, principalmente energia proveniente de biomassa, tais como o etanol combustível e o biodiesel, este último ganhando cada vez mais destaque como um possível substituto do petróleo.

Biodiesel pode ser quimicamente definido como um combustível composto de monoalquil ésteres de ácidos graxos de cadeia longa derivados de fontes renováveis (MATH, et al., 2010). É obtido comumente pela transesterificação de óleos vegetais e gorduras animais com um álcool de cadeia curta na presença de um catalisador homogêneo ou heterogêneo.

Baseado na Lei nº 11.097, de 13 de janeiro de 2005, biodiesel é qualquer *“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 combustível de origem fóssil”*.

Industrialmente, o biodiesel ainda é em grande parte produzido por catálise homogênea em meio alcalino, utilizando alcóxidos metálicos como catalisadores e variando-se o tipo de matéria-prima gordurosa. Embora este processo proporcione altos rendimentos em monoésteres alquílicos, as etapas subsequentes de purificação são bastante dispendiosas, em função dos monoésteres e, principalmente, da glicerina obtida como coproduto no processo, apresentarem contaminação com sais e sabões. Além disso, não há recuperação do catalisador de forma trivial (CORDEIRO, et al., 2011; PUNA, et al., 2010).

A utilização dos catalisadores heterogêneos na reação de transesterificação apresenta algumas vantagens em relação aos catalisadores homogêneos. (SUPPES et al., 2004):

- Economicamente mais viáveis devido à sua reutilização;
- Simplificam o pós-tratamento dos produtos, evitando a produção de grandes quantidades de efluentes aquosos;
- Possibilitam o uso de álcoois de elevado peso molecular;
- Facilitam a separação da glicerina dos ésteres;
- Não produzem sabões por neutralização dos ácidos graxos livres e saponificação dos triglicerídeos.

Porém, os catalisadores heterogêneos apresentam alguns inconvenientes, tais como tempo reacional longo e temperaturas elevadas, devido à baixa atividade catalítica que esses materiais apresentam nas reações de transesterificação de óleos vegetais. Essas dificuldades estão associadas às etapas físicas de adsorção e dessorção (ABREU et al., 2005). A baixa atividade catalítica apresentada pela maioria dos catalisadores heterogêneos, frente à transesterificação dos óleos vegetais, não deve ser encarada como uma séria restrição à utilização desses sistemas catalíticos. Por exemplo, as zeólitas têm apresentado conversões de triglicerídeos em ésteres superiores a 90% num tempo de reação de 3 h (SUPPES, et al., 2004).

Alguns trabalhos envolvendo catálise heterogênea na transesterificação de gordura animal e esterificações de ácidos graxos estão citados a seguir, de modo a elucidar a importância desse processo, vantagens e desvantagens dos catalisadores utilizados até agora, e as perspectivas de utilização destes na produção de biodiesel.

Vishal e colaboradores (2011) utilizaram o óxido de magnésio (MgO) impregnado com hidróxido de potássio (KOH) como catalisador heterogêneo para transesterificação de sebo de carneiro com metanol. A razão molar utilizada foi de 1:22 gordura:metanol; a reação foi realizada a uma temperatura de 65°C com 4% de catalisador. Os autores obtiveram uma conversão de 98% da gordura.

Liu e colaboradores (2007) utilizaram catalisadores heterogêneos derivados de Mg-Al hidrotalcita para a transesterificação de gordura com metanol. As conversões foram superiores a 90%, sendo que reação ocorreu durante 8 h a 120°C, usando razão molar de 1:30 de gordura:metanol e 10% em peso de catalisador.

Venkat Reddy e colaboradores (2006) conseguiram uma conversão de aproximadamente 100%, utilizando o óxido de cálcio nanocristalino para a conversão de gordura em biodiesel. Nesse estudo, a temperatura da reação foi de cerca 25°C, 3 g de gordura e cerca de 1% em peso de catalisador foram utilizados, tendo sido a reação realizada durante até 7 h, usando elevada razão molar de gordura:metanol (cerca de 70:1).

Soldi e colaboradores (2009) utilizaram poliestireno sulfonado como catalisador heterogêneo para a transesterificação do sebo de bovino e óleo de soja com etanol e metanol. As razões molares gordura/óleo:metanol utilizadas foram 3:1,

6:1, 9:1 e 100:1, e as reações duraram entre 3 e 18 h. A conversão foi de 85 e 75% de óleo de soja refinado e sebo bovino, respectivamente. Houve um aumento na produção do éster de reações, com o aumento na razão molar metanol:gorgura/óleo, com produtos com 94% de conteúdo de ésteres metílicos.

Dias e colaboradores (2012) estudaram vários materiais com o objetivo de aplicá-los como catalisadores para a transesterificação de gordura animal. Carvão ativo/Zn, Ce, La; Aerogel/Na, Zn, La, Ag, Ce, Ni; Zeólitas/ Zn, La, Ni, Ce; Al_2O_3/Zn e óxidos metálicos não-suportados $CaMnO_x$, $BaMnO_x$, $CaFeO_x$, $BaFeO_x$, $CaZrO_x$, $CaCeO_x$ e CaO , foram empregados, e no entanto, a maioria mostrou-se inativa na reação de transesterificação de gordura animal. Entre os potenciais catalisadores heterogêneos propostos pelo grupo, para a transesterificação da gordura animal, destacou-se o óxido de cálcio e manganês, o óxido de cálcio e bário e o óxido de cálcio, que apresentaram os melhores resultados catalíticos.

No estudo desenvolvido por Karmakar e colaboradores (2010), foi realizada a transesterificação da banha refinada em metanol supercrítico. As condições operacionais foram as seguintes: temperatura entre 320-350°C; razões molares de óleo:metanol de:1:30-60; pressões de 15-25 Mpa; tempos de reação de 5-20 min e velocidade de agitação de 0-1000 rpm. O maior teor de ésteres metílico foi de 89,91%, o qual foi obtido a uma temperatura de 335°C, com uma razão molar de óleo:metanol de 1:45, pressão de 20 Mpa, tempo de reação de 15 min e uma velocidade de agitação de 500 rpm.

Para as reações de esterificação, destacam-se o trabalho de Sepúlveda e colaboradores (2011), que utilizaram heteropoliácidos e Amberlyst 35[®] como catalisador para a esterificação do ácido oléico. Com o catalisador $H_3PW_{12}O_{40}$, os autores obtiveram conversão de 77% com 10 h de reação, utilizando razão molar ácido oléico e metanol de 10:24,6, a 25°C. Quando utilizaram o $Cs_{2,5}H_{0,5}PW_{12}O_{40}$, na mesma razão molar e com temperatura de 110°C, obtiveram uma conversão de 45% e quando o catalisador utilizado foi o Amberlyst 35[®], a conversão foi de 30%.

Junior Melo e colaboradores (no prelo) avaliaram a atividade e estabilidade de catalisadores ácidos sólidos (óxido de nióbio e zircônia sulfatada) na esterificação de metílica do ácido oleico por microondas. Ambos os catalisadores produziram conversões semelhantes (68% de Nb_2O_5 e 68,7% para a zircônia sulfatada). As condições utilizadas no experimento foram: temperatura de 200°C, tempo de 20 min 5% de catalisador e razão molar de 1:10.

Afanador e colaboradores (2012) avaliaram a atividade catalítica dos sólidos (TiOSO_4 , TiO_2 , $\text{SO}_4^{2-}\text{-TiO}$), na esterificação de ácido oleico com etanol a 353 K, utilizando razão molar ácido oléico:etanol 1:10 com 7 h de reação. A maior conversão foi do catalisador TiOSO_4 , que foi de 88%.

Gonçalves e colaboradores (2010) estudaram a reatividade dos ácidos láurico, palmítico, esteárico, oléico, linoleico com metanol, utilizando ácido nióbio em pó como um catalisador heterogêneo. A conversão de ácido oléico em oleato de metila foi de aproximadamente 75%. As condições utilizadas no experimento foram: temperatura 150°C; razão molar metanol:ácido graxo 2:1 e 20% de catalisador.

2.5 Óleos e Gorduras para a Produção de biodiesel

Os óleos e gorduras são substâncias apolares, formadas predominantemente por triacilglicerídeos simples e mistos (a grande maioria é mista), além de pequenas quantidades de diacilglicerídeos e monoacilglicerídeos (TEIXEIRA et al., 2006). Possuem pequenas quantidades de ácidos graxos livres (geralmente 1 a 5%), responsáveis pela acidez dos óleos e gorduras, além de fosfolipídios, carotenos (responsáveis pela coloração dos óleos), glicolipídeos, esteróis, tocoferóis e traços de água (REDA et al., 2007).

À temperatura ambiente, os ácidos graxos saturados de 12 átomos de carbono e nenhuma insaturação (12:0) a 24 átomos de carbono e nenhuma insaturação (24:0) possuem consistência cerosa, enquanto os insaturados, de mesmo comprimento, são líquidos. Assim, os triacilglicerídeos líquidos à temperatura ambiente são denominados óleos, sendo o seu conteúdo de ácidos graxos insaturados elevados e os compostos sólidos ou pastosos à temperatura ambiente são chamados de gorduras, havendo a predominância de ácidos graxos saturados (MARCINIUK, 2007).

As gorduras animais são constituídas, em sua grande maioria, por ácidos graxos saturados, conferindo-lhe um alto ponto de fusão, devido ao pequeno número de duplas ligações em suas cadeias e alta massa molar. Na Tabela 1 são listados os principais ácidos graxos presentes em óleos e gorduras.

Tabela 1 - Ácidos graxos presentes em óleos e gorduras

Ácidos graxos saturados		Ácidos graxos insaturados	
Ácido graxo	Número de carbonos	Ácido graxo	Número de carbonos
Láurico	C 12:0	Palmitoléico	C 16:1
Mirístico	C 14:0	Oléico	C 18:1
Palmitico	C 16:0	Linoléico	C 18:2
Esteárico	C 18:0	Linolênico	C 18:3
Araquídico	C 20:0	Gadoléico	C 20:1
Behênico	C 20:0	Erúcico	C 22:1
Lignocérico	C 24:0		

Fonte: adaptado de COSTA NETO et. al. 2000.

Dentre as gorduras de origem animal, destaca-se o sebo bovino que, em condições ambiente, apresenta-se como um sólido pastoso. A sua composição química é essencialmente triacilgliceróis. As quantidades relativas de cada triacilglicerol dependem da origem do sebo e muitas vezes até da parte do animal cujo sebo foi retirado.

De acordo com o IBGE (2011), nos últimos anos a produção pecuária brasileira cresceu rapidamente, destacando-se principalmente na produção de rebanho bovino, que em 2011 atingiu um número considerável de 230 milhões de cabeças de gado. A Tabela 2 apresenta a produção pecuária, especificamente do Nordeste, e do Brasil.

Tabela 2 - Produção Pecuária no Nordeste e no Brasil

local	Bovino (Milhões de cabeça)	Caprino (Milhões de cabeça)	Avícola (Milhões de cabeça)
Nordeste	28,3	8,3	139,4
Brasil	205,3	9,2	1 234,2

Segundo o IBGE, no segundo trimestre de 2011 foram abatidas 8,587 milhões de cabeças de boi, o que representa um aumento de 7,2% em relação ao trimestre anterior e 10% em relação ao mesmo período do ano de 2010. Em se tratando de frangos, no segundo trimestre de 2011, 1,236 bilhões foram abatidos resultando em um aumento de 2,4% relacionado ao trimestre anterior e aumentando em 5,8% comparado ao mesmo período do ano de 2010.

O sebo bovino pode ser utilizado em diversas aplicações, sendo a mais tradicional a cosmética. Porém, podem ser utilizados na produção de ração, de lubrificantes, de conservantes, e na produção de biocombustíveis. Essa última

aplicação, nos últimos anos, tem sido a principal consumidora de sebo bovino no Brasil. Segundo a Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP, 2012), em novembro de 2012, o biodiesel de sebo bovino representou 20,88% da produção nacional. O demonstrativo por regiões mostrou que as regiões Sul, Sudeste e Norte vêm se destacando na produção de biodiesel utilizando o sebo bovino como matéria prima, nesse mesmo mês as regiões apresentaram percentual de 24,89%, 54,81% e 76,01%, respectivamente. Isso se deve ao fato das regiões Sul, Sudeste e Nordeste agruparem os maiores rebanhos bovinos do Brasil. Porém, esse percentual variou em torno de 20% nos anos de 2011 e 2012, vide Figura 2.

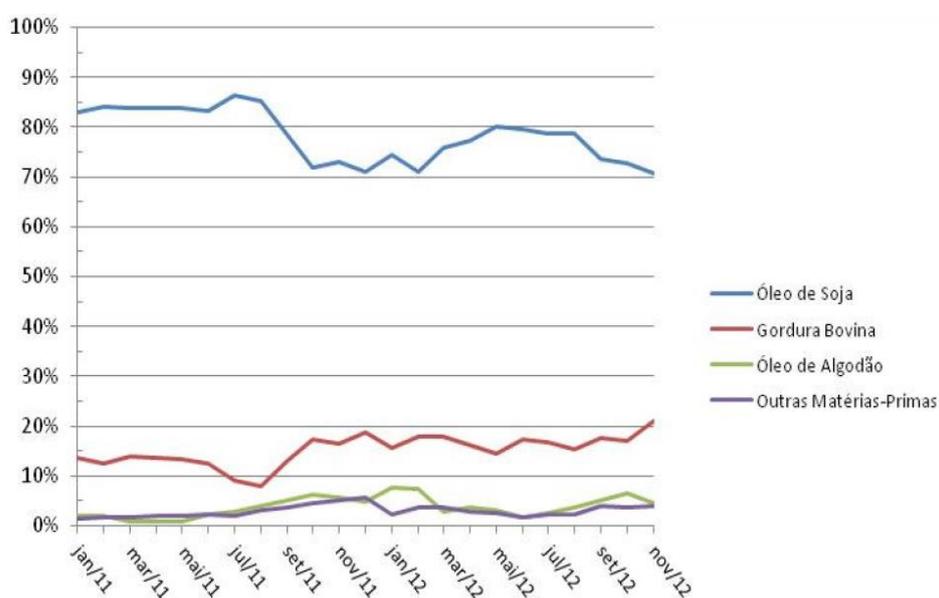


Figura 2 - Matérias-primas utilizadas para produção de biodiesel entre janeiro de 2011 e novembro de 2012.
Fonte: (ANP, 2012).

Diversos fatores foram importantes para que o sebo bovino fosse escolhido para esse trabalho, dentre eles destacam-se:

- Fonte de biomassa que está sendo bastante utilizada para síntese de biodiesel por via homogênea;
- O biodiesel a partir desse material apresenta propriedades comparáveis ao diesel, exceto pela viscosidade, ponto de entupimento a frio;
- Esta gordura é de fácil obtenção e apresentam um custo relativamente barato como subproduto;

- O Brasil se destaca mundialmente entre os maiores produtores de carne bovina; (MORAES, 2011)
- Aproveitamento de resíduos da indústria alimentícia que seriam descartados sem tratamento;
- A escassez de trabalhos científicos publicados em periódicos utilizando gorduras animais para a síntese de biodiesel com catalisadores heterogêneos.

O sebo bovino, um co-produto gorduroso constituído por triacilglicerídeos, foi analisado por cromatografia gasosa por ZHENG e HANNA (2002), que confirmaram os ácidos palmítico (30%), esteárico (20-25%) e oléico (45%) como seus constituintes majoritários, conforme a Tabela 3.

Tabela 3 - Variação do teor de ácidos graxos no sebo bovino

Ácidos graxos	Estrutura	(%)
Ácido Mirístico	14:0	1,0 – 6,0
Ácido Palmítico	16:0	20,0 – 37,0
Ácido Palmitoléico	16:1	1,0 – 9,0
Ácido Margárico	17:0	1,0 – 3,0
Ácido Esteárico	18:0	25,0 – 40,0
Ácido Oléico (Ômega 9)	18:1	31,0 – 50,0
Ácido Linoléico (Ômega 6)	18:2	1,0 – 5,0

Fonte: A.O.C.S = American Oil Chemists Society.

Os catalisadores sintetizados neste trabalho foram aplicados na reação de esterificação do ácido oléico ($C_{18}H_{34}O_2$), que é um ácido orgânico monocarboxílico de cadeia normal, 18 átomos de carbono, com uma insaturação na posição 9, vide Figura 3.

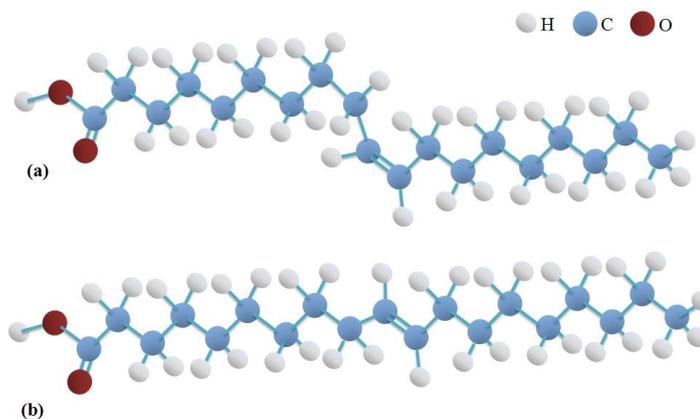


Figura 3 - Isômeros geométricos do ácido oléico. (a) cis-9-ácido octadecanóico e (b) trans-9-ácido octadecanóico.

O ácido oléico é comumente classificado como ácido graxo insaturado. Apresenta isomeria geométrica. Seus isômeros são o cis-9-ácido octadecanóico, também representado como 18:1 cis-9, Figura 2a, e o trans-9-ácido octadecanóico (18:1 trans-9), Figura 2b.

O ácido oléico, quando purificado e bi-distilado, apresenta-se na forma líquida na temperatura ambiente, sendo um líquido de coloração variando de incolor a levemente amarelado. O ácido oléico se solidifica com o abaixamento da temperatura, sendo que se torna sólido na temperatura de 14 a 16°C. Por possuir uma cadeia grande lipofílica, o ácido oléico é insolúvel em água e solúvel em solventes orgânicos e óleos vegetais. Quando exposto ao ar ou ao calor torna-se amarelo e rançoso, como em gorduras animais. No óleo de oliva (azeite), a sua concentração chega a ser a cima de 70%. Também está presente em alta concentração no óleo de sementes de uva, óleo de cânola, óleo de gergelim, óleo de girassol, óleo de soja, óleo de palma e em animais marinhos, como o tubarão e bacalhau. (ROSSET, 2010)

O ácido oléico é obtido a partir da hidrólise da gordura animal e de certos óleos vegetais (óleo de oliva, palma, uva, etc) onde, após a separação da glicerina, ele é submetido a uma destilação sob alto vácuo e separados por cristalização fracionada da estearina, através do abaixamento da temperatura.

O ácido oléico pode reagir com álcoois para produzir ésteres. Os ésteres de ácido oléico mais comuns são o oleato de metila (metil cis-9-octadecanoato), obtido da reação com o metanol, e oleato de etila (etil cis-9-octadecanoato), da reação com o etanol (COSTA NETO, et. al., 2000). Os ésteres de ácido oléico são utilizados como solventes, emulsificantes, agentes de lubrificação, aditivos de tintas, insumo para a perfumaria e farmacêutica, plastificante, dentre outras aplicações (MUILWIJK, et al., 1997).

2.5.1 Processos de obtenção do biodiesel

Existem diferentes processos de produção de biodiesel, transesterificação, hidrólise e esterificação de óleos e gorduras e craqueamento térmico (pirólise) de óleo vegetal, sendo que este último refere-se a uma alteração química causada pela aplicação de energia térmica, na presença de ar ou em atmosfera de nitrogênio, podendo, também ter a presença de um catalisador.

As reações de esterificação e transesterificação têm sido estudadas por vários pesquisadores. Esse interesse deve-se, principalmente, ao fato de que essas reações podem ser utilizadas na indústria de química fina e mais comumente, para obtenção de biocombustíveis (COSTA, et al., 2012).

Na reação de esterificação os ácidos carboxílicos reagem com um álcool produzindo éster e água. Vide Figura 4.

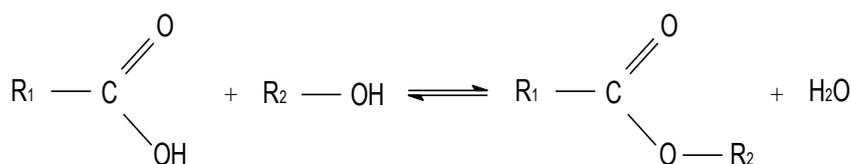


Figura 4 - Reação de esterificação.

Geralmente, a reação de esterificação é catalisada por ácidos inorgânicos. A reação é reversível e o ácido catalisa tanto a reação direta (esterificação), como a reação inversa (hidrólise). Assim, para deslocar o equilíbrio em favor dos produtos podem-se utilizar dois métodos: remoção de um dos produtos, geralmente a água; ou utilizar um excesso de um dos reagentes, comumente um álcool de baixo peso molecular (HÁJEK, et al., 2012 e BORGES, et al., 2012).

O mecanismo da reação de esterificação catalisada por ácido envolve inicialmente a protonação do ácido carboxílico, originando um carbocátion que, em seguida, é atacado por uma molécula de álcool, com consequente liberação do próton do grupo hidroxila do álcool, ligando-se ao grupo OH do ácido carboxílico. Em seguida, ocorre a liberação de H₂O e, um próton é liberado, regenerando o catalisador e produzindo o éster (FERNANDES, et al., 2012).

A maior parte do biodiesel produzido no mundo é sintetizada pelo o processo de transesterificação, utilizando metanol e catalisadores alcalinos (FERRARI; OLIVEIRA; SCABIO, 2005). A reação de transesterificação consiste em reagir um éster com um álcool, de modo a produzir outro éster e álcool diferentes. Na reação de dupla troca os grupos alquilas representados pelos grupos genéricos R1, R2 e R3 permutam de grupo funcional, originando produtos distintos dos respectivos reagentes.

A transesterificação é feita em excesso de álcool, como ilustra a Figura 5, geralmente utiliza-se metanol e etanol. O metanol é preferido, devido ao seu menor

custo e às suas vantagens físicas e químicas (álcool de cadeia mais curta e polar) e na presença de um catalisador (HELWANI, et al., 2009). Note que a glicerina é um subproduto da reação de transesterificação de triglicerídeos, isso se deve ao fato de que os triglicerídeos podem ser obtidos a partir da glicerina (reação inversa). A catálise nesta reação é bem versátil, podendo ser utilizada a catálise homogênea, heterogênea e enzimática (LAM, et al., 2010).

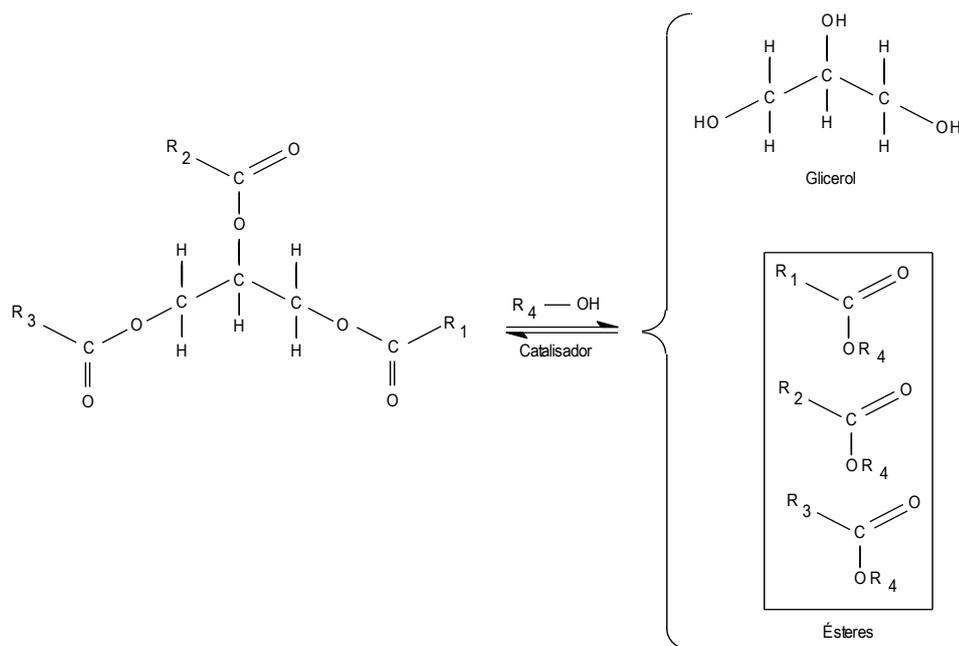
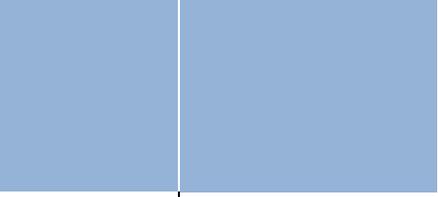


Figura 5 - Reação de transesterificação com álcool de cadeia curta.

Dentre os processos citados, sem dúvida, a transesterificação é o mais apropriado, já que os ésteres formados a partir desses óleos possuem propriedades muito semelhantes às do óleo diesel.



[OBJETIVOS]

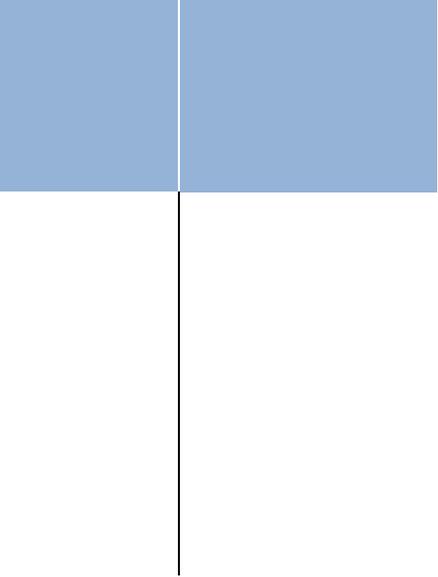
3 OBJETIVOS

3.1 Geral

Obter catalisadores heterogêneos a partir da modificação da superfície de partículas de nióbia com metais alcalinos terrosos, com morfologia controlada, obtidas pela segregação dos metais alcalinos terrosos que atuarão como solutos numa solução sólida supersaturada, para aplicação em reações de esterificação e transesterificação.

3.2 Específico

- I. Obter soluções sólidas supersaturadas contendo como soluto majoritário metais alcalinos terrosos, e pequenas quantidades de níquel e/ou cobre na matriz de compostos de nióbio;
- II. Caracterizar os catalisadores estrutural e morfologicamente;
- III. Realizar os testes catalíticos com os catalisadores obtidos nas reações de esterificação do ácido oléico e a transesterificação de sebo bovino;
- IV. Estudar o efeito do tipo do aditivo na atividade catalítica desses materiais na reação de transesterificação do sebo bovino e esterificação do ácido oléico;
- V. Avaliar a qualidade do biodiesel metílico de sebo bovino obtido por catálise heterogênea.



[METODOLOGIA]

4 METODOLOGIA

Neste capítulo estão relacionados os reagentes, equipamentos, acessórios, assim como a descrição dos procedimentos metodológicos executados. A caracterização por espectroscopia vibracional na região do Infravermelho com transformada de Fourier Médio (FTIR) foi realizada no NCCA; a espectroscopia RAMAN foi realizada no Laboratório de Espectroscopia Vibracional e Impedância (LEVI), ambos no Centro de Ciências Exatas e Tecnologia, Campus do Bacanga, UFMA. A caracterização por difração de raios X foi realizada no laboratório Multiusuário de raios X da Universidade Federal do Ceará (Campus do Pici, Fortaleza - CE). A caracterização da área superficial por adsorção de nitrogênio e micrografia eletrônica de transmissão foram realizadas no CETENE (Centro de Tecnologias Estratégicas do Nordeste). As análises físico-químicas da gordura animal (sebo bovino) e do biodiesel foram realizadas nos Núcleo de Catálise Combustível e Ambiental (NCCA), do Centro de Ciências Exatas e Tecnologia, Campus do Bacanga, UFMA.

4.1 Reagentes

A Tabela 4 apresenta os principais reagentes utilizados na síntese dos precursores poliméricos. O complexo amoniacal de nióbio ($(\text{NH}_4[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot n\text{H}_2\text{O})$) foi gentilmente cedido pela Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração (CBMM). Os reagentes utilizados na caracterizações físico - química da matéria prima, na reação de transesterificação do sebo bovino e na esterificação do ácido oléico, estão dispostos na Tabela 5.

Tabela 4 - Reagentes utilizados para síntese dos catalisadores

Reagentes	mm(mol.g ⁻¹)	Pureza (%)	Fabricante
Ácido Cítrico	192,13	99,5	Proquímico
Ácido Nítrico	62,997	65,0	Vetec
Citrato de Cálcio	570,5	99,5	Synth
Etilenoglicol	62,07	99,5	Merck
Hidróxido de Amônio	35,04	95,0	Isofar
Nitrato de Bário	256,41	99,8	Ecibra
Nitrato de Magnésio	256,41	98,0	Vetec
Oxalato Amoniacal de Nióbio	357,04	-	CBMM
Nitrato de Níquel	290,81	98	Ecibra
Nitrato de Cobre	241,60	98	Synth

Tabela 5 - Reagentes utilizados nas caracterizações

Reagentes	mm(mol.g ⁻¹)	Pureza (%)	Fabricante
Hidróxido de potássio	56,11	85	Vetec
2-Propanol	60,10	99,9	Merck
Tampão pH 4,0 e 6,86	-	-	Merck
Biftalato de Potássio	204,22	99,5	Vetec
Reagente Wijs	-	-	Vetec
Dicromato de Potássio	294,18	99,0	Vetec
Tiosulfato de Sódio	248,19	99,5	Vetec
Iodeto de Potássio	214,00	99,4	Vetec
Ciclo Hexano	84,16	99,0	Synth
Ácido Acético	60,05	99,7	Isofar
Metanol	32,04	99,8	Quimex
Sebo Bovino	861,653	-	-
Ácido Oléico	282,47	70,0*	Nuclear
Acetona	58,07	99,9	Vetec
n-Heptano	100,20	99,0	Synth

*Pureza obtida por GC-FID

Os experimentos foram desenvolvidos com gordura animal (sebo bovino) coletado três dias após o abate em frigoríficos localizados no comércio local.

4.2 Preparação e Caracterização dos Catalisadores

4.2.1 Obtenção do precursor de nióbio

Para obtenção do precursor de nióbio, utilizou-se o complexo amoniacal de nióbio com fórmula molecular $(\text{NH}_4[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2].n\text{H}_2\text{O})$ como fonte de Nb. Inicialmente, foi realizada a gravimetria do oxalato de nióbio, para determinar a quantidade de óxido presente. Ressaltando que este composto é solúvel em água, dissolveu-se 10 g de oxalato de nióbio em 50 mL de água destilada, sobre agitação e aquecimento. A etapa seguinte foi a precipitação do oxi-hidróxido de nióbio, que consiste num pó branco e fino, com a adição do hidróxido de amônio até atingir o pH=9. A etapa seguinte foi à filtração com funil de Buckner para a retenção do hidróxido de nióbio.

Após a lavagem, o oxalato de amônio foi eliminado, o oxi-hidróxido de nióbio foi misturado a uma solução de ácido cítrico na relação molar metal e ácido cítrico 1:3; esse sistema foi mantido sob agitação e aquecimento até uma temperatura de 60°C e por último foi adicionado o etilenoglicol, usando uma razão molar de ácido cítrico e etilenoglicol de 1:1. O aquecimento e agitação foram

mantidos até obtenção de um líquido viscoso, com a temperatura de 70°C. Em seguida, filtrou-se o material para eliminação de hidróxido de nióbio não dissolvido.

4.2.2 Obtenção do precursor polimérico de cálcio

Para a obtenção do precursor polimérico de cálcio, partiu-se do sal citrato de cálcio. Pesou-se 10 g de citrato de cálcio e dissolveu-se em 50 mL de água destilada. Usou-se a razão molar de metal e ácido cítrico 1:3. Adicionou-se um volume de 50 mL de uma solução aquosa de ácido cítrico à solução de citrato de cálcio previamente preparada. A mistura foi mantida sobre aquecimento a 60°C e agitação constante. Em seguida, foi adicionado etilenoglicol na proporção de 1:1 em relação ao ácido cítrico, em massa.

4.2.3 Obtenção dos precursores de bário, níquel e cobre

Na preparação dos precursores poliméricos de bário, níquel e cobre foram utilizados os nitratos dos metais. Os precursores poliméricos foram obtidos a partir da dissolução de 10 g dos sais de bário, níquel e cobre em 50 ml de água destilada. A relação molar usada para metal/ácido cítrico foi de 1:3. O ácido cítrico foi dissolvido em água e adicionado à solução dos sais, mantendo-se sob aquecimento até uma temperatura de 60°C e agitação constante. Em seguida, foi adicionado etilenoglicol na proporção 1:1 em relação ao ácido cítrico. O sistema foi mantido a 70°C até a evaporação da água.

4.2.4 Caracterização dos precursores poliméricos

Todos os precursores poliméricos obtidos foram submetidos à gravimetria, no intuito de se determinar a quantidade de óxido metálico por grama de precursor. A gravimetria foi realizada pesando-se três cadinhos com aproximadamente 1 g de precursor polimérico. Logo em seguida, o conjunto foi aquecido a 900°C em forno mufla EDG durante 1 h.

A caracterização química foi realizada por espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR PRESTIGE) em equipamento da SHIMADZU, (modelo FTIR Prestige) para confirmar a formação da resina. As medidas foram efetuadas na faixa de 4000 - 400 cm^{-1} em pastilha de KBr.

4.2.5 Obtenção dos catalisadores

Os catalisadores foram obtidos pela mistura dos precursores poliméricos (PECHINI, 1967), de tal forma que a composição de cobre e níquel permanecesse constante em 0,5%, sendo a composição de cálcio e bário variando de 1 a 5%. A Tabela 6 ilustra as combinações dos catalisadores obtidos, as temperaturas de tratamento térmico e os códigos das amostras.

Tabela 6 - Composição das amostras estudadas

Composição (%)	Temperatura (°C)	Amostra
Cu = 0,5; Ba = 1; Nb = 98,5	400	CB1N4
	500	CB1N5
	700	CB1N7
	900	CB1N9
Cu = 0,5; Ca = 1; Nb = 98,5	400	CC1N4
	500	CC1N5
	700	CC1N7
	900	CC1N9
Ni = 0,5; Ba = 1; Nb = 98,5	400	NB1N4
	500	NB1N5
	700	NB1N7
	900	NB1N9
Ni = 0,5; Ca = 1; Nb = 98,5	400	NC1N4
	500	NC1N5
	700	NC1N7
	900	NC1N9
Cu = 0,5; Ba = 5; Nb = 94,5	400	CB5N4
	500	CB5N5
	700	CB5N7
	900	CB5N9
Cu = 0,5; Ca = 5; Nb = 94,5	400	CC5N4
	500	CC5N5
	700	CC5N7
	900	CC5N9
Ni = 0,5; Ba = 5; Nb = 94,5	400	NB5N4
	500	NB5N5
	700	NB5N7
	900	NB5N9
Ni = 0,5; Ca = 5; Nb = 94,5	400	NC5N4
	500	NC5N5
	700	NC5N7
	900	NC5N9

Antes de se proceder às caracterizações dos sólidos inorgânicos obtidos, foram realizados testes catalíticos com todas as amostras sintetizadas para reação de esterificação do ácido oléico e transesterificação de sebo bovino, nas seguintes condições:

a) Esterificação de ácido oléico: 47 mL de álcool metílico, 30 mL de ácido oléico e 1,0 g de catalisador, por 16 h a 120°C;

b) Transesterificação de sebo bovino: 30 g de sebo bovino, 17 mL de álcool metílico e 1,0 g de catalisador, por 16 h a 150°C.

Para a obtenção dos catalisadores os precursores poliméricos foram misturados nas proporções desejadas e em seguida colocou-se em banho-maria para eliminação da água presente. Após a eliminação da maior parte da água, a mistura foi colocada num forno mufla EDG para os devidos tratamentos térmicos.

Inicialmente, ocorreu a pirólise do polímero, realizada em três etapas:

Etapa 1: Elevação da temperatura a 200°C com taxa de aquecimento de 10°C.min⁻¹ e permanência de 15 min em patamar;

Etapa 2: Elevação da temperatura a 300°C com taxa de aquecimento de 10°C.min⁻¹ e permanência de 15 min em patamar;

Etapa 2: Elevação da temperatura a 400°C com taxa de aquecimento de 10°C.min⁻¹ e permanência de 120 min em patamar.

A etapa seguinte foi o tratamento térmico; nesta etapa, os sólidos obtidos foram tratados em temperaturas que variaram de 500 a 900°C para obtenção dos catalisadores sólidos. Para isso, foi utilizado um forno mufla EDG com taxa de aquecimento controlada. Para a etapa de calcinação, as amostras foram tratadas em 3 níveis de temperaturas, 500°C com taxa de aquecimento de 10°C.min⁻¹ e permanência de 120 min; 700°C com taxa de aquecimento de 10°C.min⁻¹ e permanência de 120 min; e 900°C com taxa de aquecimento de 10°C.min⁻¹ e permanência de 120 min.

4.2.6 Caracterização dos catalisadores

4.2.6.1 Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier

Para o estudo de espectroscopia na região do infravermelho, utilizou-se um espectrômetro na região do infravermelho com transformada de Fourier SHIMADZU, (modelo FTIR Prestige). As amostras foram suportadas em pastilhas de brometo de potássio (KBr). Os catalisadores foram analisados na região de 2000 a 400 cm⁻¹.

A caracterização na região do infravermelho foi obtida em duas etapas:

Etapa 1: Na primeira etapa fez-se uma varredura na região completa do espectro, ou seja, na região de 4000 a 400 cm^{-1} , para averiguar a presença de fase orgânica;

Etapa 2: Na segunda etapa, a região de varredura de espectral foi limitada entre 1800 a 400 cm^{-1} , para uma melhor resolução da região característica das ligações M-O.

4.2.6.2 *Espectroscopia vibracional Raman*

A espectroscopia vibracional Raman é resultado da interação de movimentos moleculares rotacionais e/ou vibracionais com a radiação eletromagnética (BARBOSA, 2012).

Os espectros vibracionais Raman foram obtidos num espectrofotômetro Jobin-Yvon LABRAM-HR, equipado com um microscópio confocal Olympus, empregando objetiva de 10x (resolução lateral de 1,0 mm). Para tanto, foi utilizado um laser He₂/Ne resfriado a ar, na faixa de 632,8 nm, resolução espectral de 1 cm^{-1} e potência de 12.5 mW.

4.2.6.3 *Difração de raios X*

O estudo cristalográfico dos materiais foi realizado em equipamento PANanalytical, com geometria espelho monocromador, utilizando-se fonte de radiação de CoK_α ($\lambda = 1,78896 \text{ \AA}$); na faixa 2 θ de 10 - 100°, tempo de 79,05; fenda de 1/4. Todos os difratogramas foram avaliados mediante comparação com banco de dados cristalográficos (fichas JCPDS) do programa X'Pert High Score Plus 2.0.1 da PANanalytical.

4.2.6.4 *Área superficial*

As amostras foram analisadas usando um equipamento Micrometrics ASAP 2010, o qual é composto por um sistema de adsorção física automatizado que fornece dados de equilíbrio de adsorção e dessorção. As amostras mesoporosas puras foram desgaseificadas por 2 h a 200°C, antes de cada ensaio.

4.2.6.5 Microscopia eletrônica de transmissão

Utilizou-se um microscópio eletrônico de transmissão FEI, Morgagni 268D, voltagem de aceleração de 40 até 100 kv, resolução de ponto de 0,45nm e de linha de 0,34 nm, magnificação de até 180.000x, câmera CCD.

4.3 Análise das Matérias-Primas

4.3.1 Extração e quantificação da gordura

Para evitar a fermentação e o aumento de acidez, foi feita a retirada das impurezas (pedaços de carne, mucosas, sangue e osso). Em seguida, o sebo foi triturado, derretido em banho-maria a uma temperatura de 70°C, sendo imediatamente filtrado para eliminar material particulado e lavado três vezes com água quente a uma temperatura de 70°C para diminuir a acidez da gordura. Para a quantificação, pesou-se, em um Becker, uma massa de 300,0 g de sebo bovino bruto e em seguida, colocou-se em um banho-maria a uma temperatura de 70°C por 8h. Após esse tempo, o material foi imediatamente filtrado. As frações obtidas foram separadas e pesadas para o cálculo de rendimento.

4.3.2 Massa molar média do sebo bovino

A massa molar média do sebo bovino foi determinada por um componente do grupo de pesquisa em um trabalho recente (MOURA, 2008). O método consistiu na metanólise de triglicerídeos em meio alcalino, e os ésteres obtidos foram analisados por um método cromatográfico (CG-FID). O teor de ácidos graxos que compõem o sebo foi determinado a partir da conversão dos teores dos ésteres, conforme a Equação 1.

$$MM_{Gordura} = \frac{\sum(\%_{molar\ de\ ac.graxo}) \times MM_{(ac.graxo)}}{\sum\%_{molar\ de\ ac.graxo}} \times 3 + 38,04 \quad \text{Equação 1}$$

4.3.3 Caracterização físico-química do sebo bovino

Foram determinados os índices de acidez, de iodo e de saponificação, além da densidade e da viscosidade cinemática do sebo bovino. As análises foram realizadas de acordo com os métodos apresentados na Tabela 7.

Tabela 7 - Parâmetros físico-químicos e seus respectivos métodos para a especificação do sebo bovino

Ensaio	Métodos
Índice de acidez (mgKOH/g da amostra)	ASTM D 664
Índice de iodo (gI ₂ /100g da amostra)	ADOLF LUTZ
Índice de saponificação (mg KOH/g da amostra)	ADOLF LUTZ
Impurezas/Umidade (%)	SMAOFD 2.602
Viscosidade a 60 °C (mm ² /s)	ASTM D 445

*SMAOFD - Standard Methods for the Analysis of Oils, Fats and Derivatives.;** ASTM - American Society for Testing and Materials.

4.3.4 Pureza do ácido oléico

O ácido oléico foi obtido no comércio especializado em vendas de reagentes químicos e sua pureza foi determinada por cromatografia a gás. Realizou-se a reação de esterificação do ácido oléico por catálise homogênea, utilizando-se como catalisador o H₂SO₄ nas seguintes condições reacionais: razão molar metanol/ácido oléico de 4:1, concentração do catalisador 1% em mol de H₂SO₄ com um tempo de reação de 60 min. A reação foi realizada em sistema de refluxo. O produto foi destilado para retirada do excesso de álcool e seco em estufa a 100°C e analisado por cromatografia a gás com detector de ionização por chama, para identificar sua pureza. Utilizou-se o padrão de metil *cis*-9-octadecanoato com pureza de 99,9%. Foram utilizadas as condições cromatográficas relacionadas na Tabela 8.

Para a determinação da pureza do ácido oléico adquirido, utilizou-se a Equação 2.

Tabela 8 - Condições cromatográficas para determinação

Parâmetros	Condições
Coluna	Fase estacionária polietilenoglicol, (Zebron ZB-WAX-Plus Cap. GC) comprimento 30 m, ID 0,32 mm, 0,25 µm
Injetor/	Split
Razão de divisão de fluxo	50:1
Fluxo	20 mL/min até 100mL /min com temperatura de 250 °C
Gás de arraste	Hélio
Fluxo	1 mL/min até 2 mL/min
Forno	210 °C por 25 min
Velocidade linear	45 cm/s
Detector	DIC: temperatura 250 °C

$$\text{Pureza do ácido oléico} = \frac{\text{Área do éster} + \text{Área do ácido}}{\text{Área total}} \times 100$$

Equação 2

4.4 Ensaios Catalíticos

4.4.1 Esterificação do ácido oléico

Para as reações de esterificação do ácido oléico, as seguintes condições foram utilizadas: razão molar de 12:1 metanol/ácido oléico, porcentagem de catalisador 5% m/m, temperatura de 150°C e os tempos de reação de 2, 4, 8 e 16 h. Foram misturados 47 mL de metanol e 30 mL de ácido oléico, em seguida foram adicionados os catalisadores (CC5N7 e CB5N7). a mistura foi colocada em um reator PARR de 300 mL, Série 4561 e controlador PARR 4842, com controle de temperatura e agitação. Após o término da reação, filtrou-se o produto da reação para a recuperação do catalisador. A mistura reacional final foi destilada para a retirada do excesso de metanol e seca a 100°C por 4 h em estufa, para a retirada da água co-produto da reação de esterificação. Vide esquema geral do processo na Figura 6.



Figura 6 - Processo de esterificação do ácido oléico utilizando os catalisadores CB5N7 e CC5N7.

4.4.2 Transesterificação do sebo bovino

Inicialmente, o sebo bovino bruto adquirido no comércio local foi fracionado e purificado para a transesterificação com o álcool metílico via catálise

heterogênea. Os testes catalíticos foram conduzidos, utilizando-se os catalisadores de nióbio modificados com bário e cálcio e dopados com cobre e níquel tratados a 700°C. Foram adotadas as seguintes condições operacionais: 30 g de sebo bovino, 10% m/m de catalisador, razão sebo e álcool metílico de 1:50; nos tempos de reação de 1, 2, 4, 8, 16 e 20 h, temperatura reacional de 200°C; com uma agitação a 600 rpm. Todas as reações foram conduzidas no reator PARR de 300 mL, Série 4561 e controlador PARR 4842, com controle de temperatura e agitação. Filtrou-se o produto para a recuperação do catalisador; em seguida, o catalisador foi lavado com acetona e água destilada e seco em estufa a uma temperatura de 100°C. Posteriormente, foi calcinado em forno mufla EDG a uma temperatura de 400°C por 2 h para reutilização. O produto da reação foi destilado para retirada do excesso de metanol e separaram-se as duas fases, como ilustrado na Figura 7.



Figura 7 - Processo de transesterificação do sebo bovino.

4.4.3 Caracterização do biodiesel produzido na transesterificação e do produto da esterificação do ácido oléico

A cromatografia a gás foi utilizada para a quantificação dos ésteres de ácidos graxos produzidos tanto por reação de esterificação do ácido oléico quanto por transesterificação do sebo bovino.

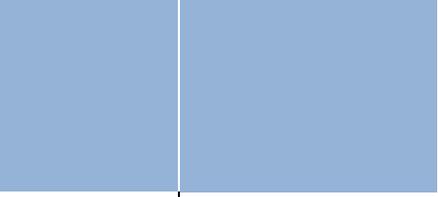
Para a determinação do teor de ésteres produzidos na reação de transesterificação, utilizou-se o método oficial EN14103.

Para a quantificação dos produtos obtidos na esterificação do ácido oléico foi construída uma curva de calibração com o padrão do metil *cis*-9-octadecanoato. As condições cromatográficas para a quantificação do oleato de metila produzida na esterificação foram às mesmas utilizadas para a determinação da pureza do ácido oléico, conforme descrita no item 4.2.4. Em seguida foi construída uma curva analítica, mediante a injeção, em triplicatas, de concentrações crescentes de soluções padrões de 0,1; 1; 8; 20 mg/mL, totalizando 4 pontos. Desse modo, foi feita a correlação linear entre as áreas dos picos e as concentrações padrões.

O produto da transesterificação do sebo bovino com o maior rendimento de ésteres foi analisado pelo os seguintes parâmetros descritos na Tabela 9, juntamente com os métodos de análise utilizados.

Tabela 9 - Parâmetros e métodos utilizados na caracterização do biodiesel

Parâmetros	Métodos
Viscosidade cinemática a 40 °C ($\text{mm}^2/\text{s}^{-1}$)	ASTM D 445
Índice de acidez (mgKOH/g da amostra)	ASTM D 664
Teor de ésteres (%)	EN14103
Teor de água (mg/Kg)	ASTM 6304
Massa específica 20 °C (Kg/m^3)	ASTM 1298



[RESULTADOS E DISCUSSÃO]

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A exposição dos resultados foi dividida em tópicos, iniciando com a preparação e a caracterização dos catalisadores sintetizados; caracterização das matérias prima; aplicação dos catalisadores nas reações de esterificação do ácido oléico; transesterificação do sebo bovino e, por fim, caracterização dos produtos da reação de esterificação metílica do ácido oléico e da transesterificação metílica do sebo bovino.

5.1 Caracterização dos Precursores Poliméricos

A caracterização dos precursores poliméricos foi realizada por gravimetria, com o objetivo de determinar a quantidade óxido de metal alcalino-terroso obtido por grama do precursor, como ilustrado na Tabela 10 Os resultados foram expressos em gramas do óxido dos metais por 100 g do precursor polimérico, tendo sido utilizados para determinar a quantidade de precursor polimérico de cada cátion para a obtenção dos compostos com estequiometrias desejadas conforme condições apresentadas na Tabela 6.

Tabela 10 - Resultados das gravimetria dos precursores poliméricos

Precursor	% Óxido	Coefficiente de Variação (%)
Nióbio	3,67	0,72
Cálcio	1,28	0,42
Bário	3,58	1,62
Cobre	3,17	0,27
Níquel	3,65	0,36

A porcentagem de óxido dos metais por 100 g dos precursores ficou abaixo de 5%, uma vez que valores acima de 5% contribuem para a precipitação do precursor.

Observa-se na Tabela 10 que o valor do coeficiente de variação do precursor de bário ficou elevado em relação aos outros precursores; durante a preparação desse precursor, foi necessário adicionar algumas gotas de HNO₃ concentrado, devido à precipitação do precursor de bário. Logo após a síntese do precursor polimérico, notou-se a formação de duas fases, sendo uma dessas fases um precipitado cristalino, que deve ter contribuído para esse alto valor do coeficiente

de variação. Outro fato que favoreceu a precipitação desses cristais foi a solubilidade do bário que é menor em relação à solubilidade dos outros precursores sintetizados.

Os espectros na região do infravermelho dos precursores poliméricos foram feitos a fim de verificar a formação do precursor poliéster. Na Tabela 11 estão listadas as principais frequências vibracionais para os poliésteres.

Tabela 11 - Principais modos vibracionais encontrados nos precursores poliméricos

Número de onda (cm⁻¹)	Tipo de vibração
3.500 e 3.350	Estiramento O-H
2.930 e 2.870	Estiramento C-H
1.720 -1750	Deformação axial assimétrica C=O
1630	Vibração C=O (éster)
1.310	Estiramento assimétrico C-H
1450	Estiramento assimétrico COO
1040	Estiramento simétrico C-O-C
1200 a 859	Vibrações axiais C-C
880	Estiramento C-O
500 – 900	Ligação metal/oxigênio

Na Figura 8 estão ilustrados os espectros de infravermelho para os precursores poliméricos de Ba, Ca, Cu, Nb e Ni. Os espectros na região do infravermelho dos precursores são muito semelhantes. Em todos os espectros podemos observar dois modos vibracionais característicos dos poliésteres, correspondendo, respectivamente, ao estiramento assimétrico do ácido carboxílico e à vibração do C=O de um éster, em torno de 1720 e 1630 cm⁻¹. Observa-se também o aparecimento de um modo vibracional em 3450 cm⁻¹, que pode ser atribuída ao estiramento O-H.

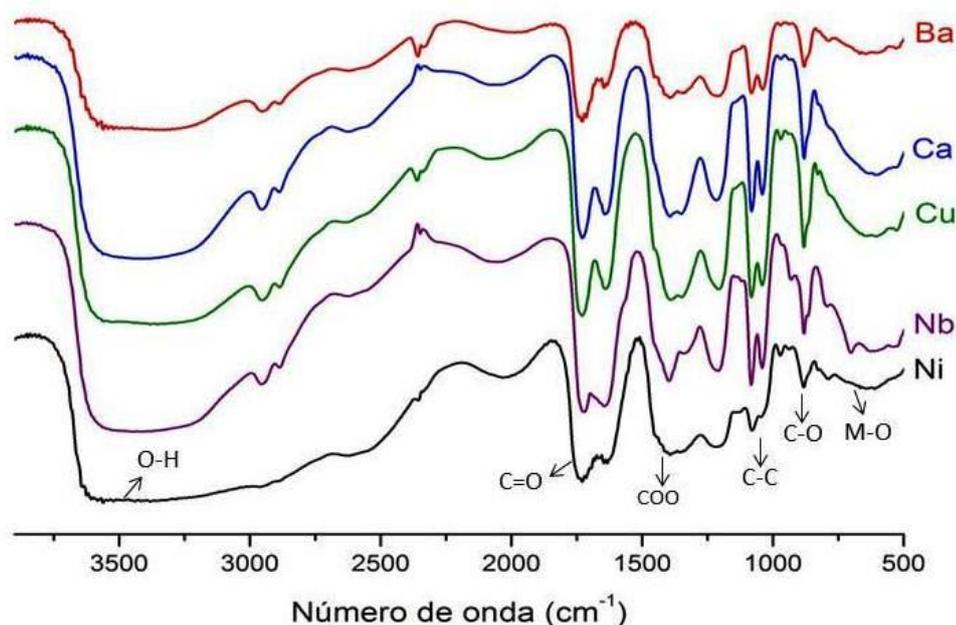


Figura 8 - Espectros de FTIR para os precursores poliméricos de bário (Ba), cálcio (Ca), cobre (Cu), nióbio (Nb) e níquel (Ni).

Analisando o espectro na região do infravermelho ilustrado na Figura 8, foi possível identificar os modos vibracionais que caracterizam as estruturas presentes nos precursores poliméricos. Em torno de 880 cm^{-1} e 690 cm^{-1} , tem-se o modo vibracional do CO; a vibração em 1400 cm^{-1} refere-se ao quelato dos íons metálicos (Ba, Ca, Cu, Nb e Ni), produto da reação de complexação do metal com o ácido cítrico (TONIOLO, 2010); o modo vibracional em torno de 1720 cm^{-1} pode ser atribuído aos poliésteres provenientes da reação de esterificação do etilenoglicol com o citrato metálico, o modo vibracional característico da ligação C-C encontra-se em torno de 1220 e 1030 cm^{-1} .

Tabela 12 - Modos vibracionais dos precursores poliméricos obtidos

Precursor	Defor. Axial OH (cm^{-1})	Defor. Axial C=O assimétrica (cm^{-1})	Defor. axial simétrica C=O (cm^{-1})	Defor. Axial assimétrico COO (cm^{-1})	Vibração axial C-C (cm^{-1})	Vibração C-O (cm^{-1})	Ligação M-O (cm^{-1})
Bário	3340	1733	1641	1401	1212 e 1039	880	788
Cálcio	3340	1733	1600	1396	1217 e 1039	880	609
Cobre	3340	1733	1641	1392	1199 e 1033	880	530
Níquel	3340	1721	1641	1395	1205 e 1039	880	702
Nióbio	3340	1733	1629	1401	1212 e 1080	880	788

Observa-se no espectro do precursor de nióbio, Figura 8 e Tabela 12 modo vibracional em torno de 3340, que é atribuído ao estiramento OH e o modo vibracional em 1640 cm^{-1} correspondendo ao modo vibracional simétrico C=O; o modo vibracional na região de 1400 cm^{-1} foi atribuído ao estiramento simétrico da ligação COO, e os modos vibracionais em 1210 e 1070 cm^{-1} são referentes ao estiramento axial da ligação C-C. Além disso, observa-se o modo vibracional da ligação Nb-O-Nb em torno de 702 cm^{-1} . Modos vibracionais semelhantes foram encontrados por CAVALCANTE, (2011).

A espectroscopia na região do infravermelho confirmou a formação dos precursores poliméricos; todos os precursores obtidos apresentaram-se límpidos, transparentes no caso do precursor de cálcio, bário e nióbio, viscosos e com porcentagem de óxidos por 100 g do precursor inferior a 5% o que impediu a precipitação do precursor e a realização de gravimetrias.

5.2 Caracterização dos Catalisadores

5.2.1 Espectroscopia na região do infravermelho dos catalisadores

Nas Figuras 9 e 10, estão ilustrados os espectros na região do infravermelho dos compostos de nióbio modificados. Neles podem ser observados modos vibracionais na região entre 500 e 850 cm^{-1} que podem estar associados aos octaedros de NbO_6 distorcidos com ligações Nb=O; o modo vibracional em 725 cm^{-1} pode ser atribuído às mudanças ocorridas nas ligações terminais de Nb=O e Nb-O, formando as ligações Nb-O-Nb; os modos vibracionais em 635 cm^{-1} , 560 cm^{-1} e 500 cm^{-1} são associadas as ligações Nb-O em octaedros NbO_6 distorcidos (BELGHITI, et. al., 2002; BRAGA, 2007).

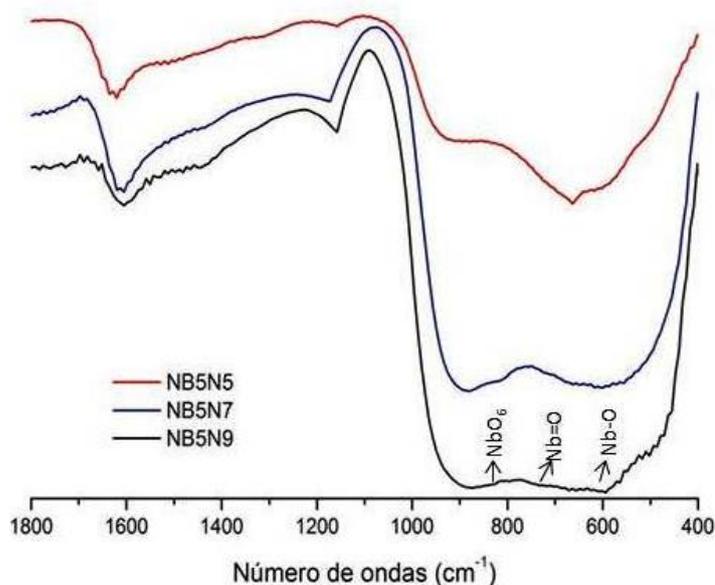


Figura 9 - Espectros na região do infravermelho do catalisador NB5N tratado termicamente a de 500, 700 e 900 °C por duas horas.

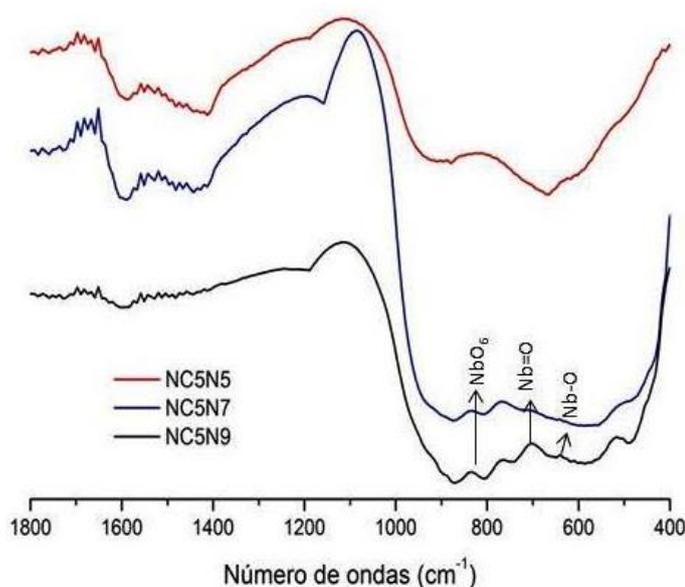


Figura 10 - Espectros na região do infravermelho do catalisador NC5N tratado termicamente a de 500, 700 e 900°C por 2 h.

Não foi possível identificar vibrações correspondentes aos metais bário e cálcio, o que pode ser explicado pelo fato da faixa do bário e cálcio serem compatíveis à larga banda 600 - 800 cm^{-1} que é atribuída ao nióbio e suas interações (BRAGA, V. S. 2007; MARZON, T. 1997).

Em todos os espectros na região do infravermelho, foram observadas absorções características de carbonatos por volta de 1590 cm^{-1} . A formação de

carbonato deve-se às condições reacionais em atmosfera pouco oxidante no interior do forno mufla. No entanto, à medida que a temperatura de tratamento foi elevada, observou-se uma diminuição na intensidade do modo vibracional característico do carbonato; esse efeito foi pronunciado para a amostra modificada com cálcio e níquel, como ilustrados nas Figuras 11 e 12.

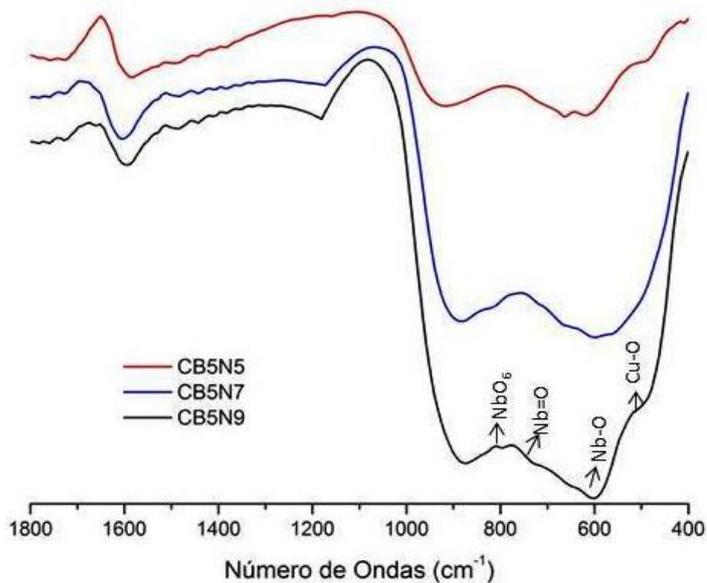


Figura 11 - Espectros na região do infravermelho do catalisador NC5N tratado termicamente a de 500, 700 e 900°C por 2 h.

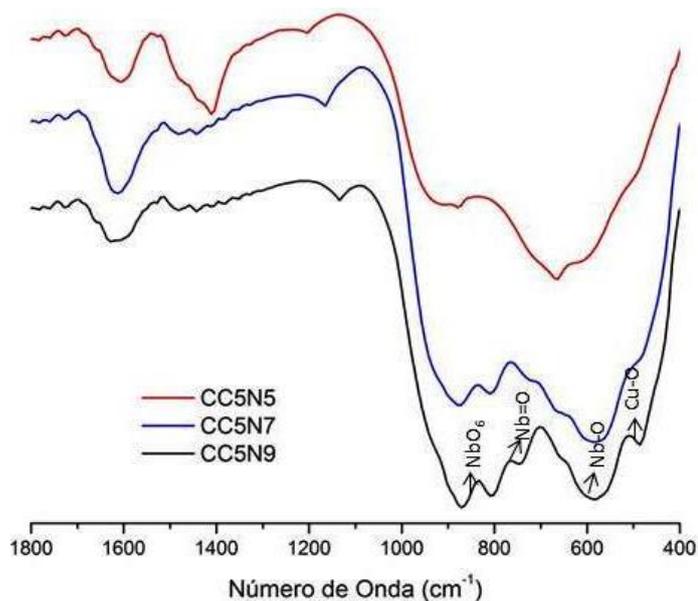


Figura 12 - Espectros na região do infravermelho do catalisador CC5N tratado termicamente a de 500, 700 e 900°C por 2 h.

A Figura 12 ilustra os modos vibracionais em 476, 537, 588 cm^{-1} que estão associados às ligações Cu-O (BRAGA, 2007).

Observa-se que a intensidade das absorções na região entre 480 e 876 cm^{-1} aumentam à medida em que a temperatura de tratamento térmico das amostras aumenta. Isso deve estar relacionado ao método de preparação dos compostos, que parte de estruturas amorfas, pouco organizadas, para estruturas cristalinas mais organizadas.

Os espectros na região do infravermelho dos catalisadores que foram aplicados nas reações de esterificação do ácido oléico e na transesterificação do sebo bovino foram submetidos à técnica de deconvolução (Anexos 1 e 2). Os modos vibracionais encontram-se posicionados nos seguintes números de onda: 476, 549, 629, 715, e 830 cm^{-1} , atribuídos às ligações Nb-O (LANFREDI, 2012). Os modos vibracionais de absorção intensas posicionadas em torno de 572 e 456 cm^{-1} , e o modo vibracional centrado, de 744 cm^{-1} , foram atribuídos ao o estiramento Nb-O. O modo vibracional de absorção a 850 cm^{-1} foi atribuído ao estiramento Nb-O do octaedro NbO_6 , que envolve a ligação do nióbio com o oxigênio axial e exibe alto grau de distorção (ZIOLEK, et al., 2003).

Com a caracterização por espectroscopia na região do infravermelho, foi possível observar modos vibracionais correspondentes as ligações presentes nos catalisadores; além disso, foi possível observar que em temperatura abaixo de 500°C temos a presença de modos vibracionais referentes às estruturas orgânicas ainda presentes na matriz do catalisador.

5.2.2 Difração de raios X

Na análise do difratogramas do composto CC5N e CB5N, ilustrados nas Figuras 14 e 15, nota-se que os sólidos que foram tratados termicamente a 400°C por 2 h têm estrutura amorfa. Quando o tratamento térmico foi de 500°C por 2 h observa-se o início da cristalização com o aparecimento de alguns picos de defração. Segundo BRAGA (2007), o Nb_2O_5 apresenta baixa cristalinidade em temperaturas próximas a 500°C.

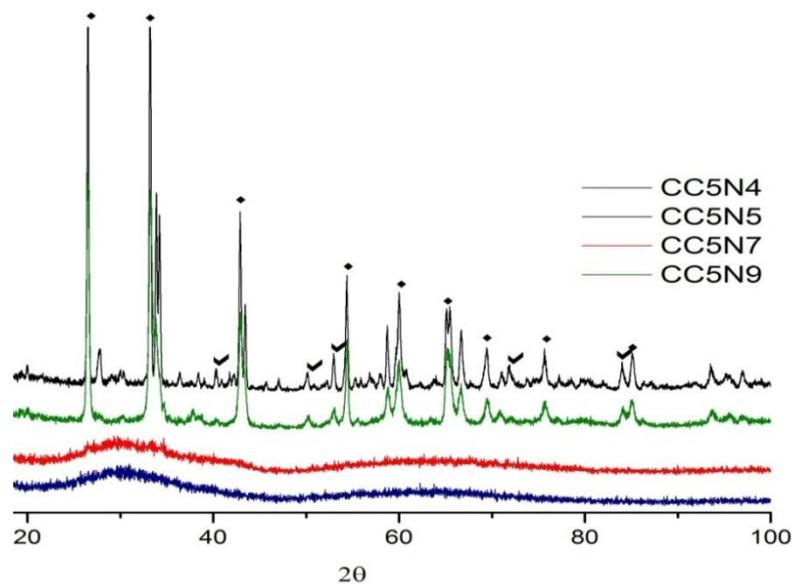


Figura 13 - Difratomogramas do catalisador CC5N (\blacklozenge Nb₂O₅ e \blacktriangledown CaO) tratados termicamente por 2 h.

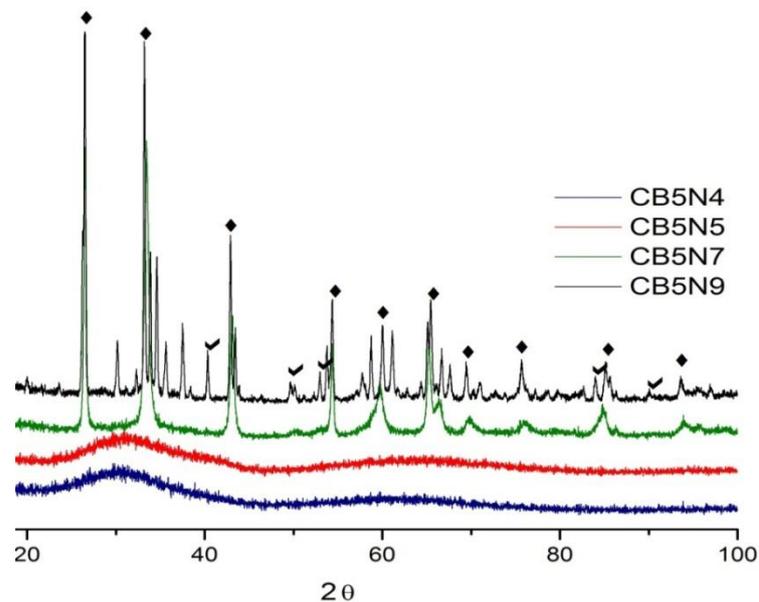


Figura 14 - Difratomogramas do catalisador CB5N (\blacklozenge Nb₂O₅ e \blacktriangledown BaO) tratados termicamente por 2 h.

Portanto, a formação de fases cristalinas ficou evidenciada com o aumento da temperatura de calcinação observado nas amostras tratadas termicamente a 700 e 900°C por 2 h.

A fase cristalina de Nb₂O₅ (ficha padrão JCPDS 030-0873), que possui sistema cristalino ortorrômbico e grupo espacial (mmm), foi identificada nos compostos CC5N7 e CB5N9 Figura 14 e 15. ZIOLEK e colaboradores (1999)

estudaram as principais fases cristalinas do pentóxido de nióbio formados em diferentes temperaturas de tratamento térmico. Nesse estudo, os autores observaram que em temperaturas entre 300°C e próximo a 500°C a fase TT com estrutura hexagonal foi formada e quando a temperatura de calcinação foi de 600 a 900°C observou-se a fase T-Nb₂O₅ com estrutura ortorrômbica formada. Essa situação também foi observada por BRAYNER e BOZON-VERDURAZ (2003).

Segundo JENHG e WACHS (1992), a fase T-Nb₂O₅ possui célula unitária ortorrômbica e bipirâmide pentagonal ou tetragonal distorcidas com seis ou sete átomos de oxigênio coordenados com de nióbio. Isso corrobora com a espectroscopia Raman avaliada nesse trabalho, onde se observou um modo vibracional em torno de 680 a 700 cm⁻¹ a qual pode ser associada à fase T- Nb₂O₅.

A fase BaO (ficha padrão JCPDS 073-2175), que tem estrutura cristalina tetragonal e grupo espacial (F4/mmm), foi identificada no compostos CB5N7 Figura 14. Na Figura 15, está ilustrado o composto CC5N7, tendo sido identificado o CaO (ficha padrão JCPDS 002-0623) com sistema cristalino romboédrico e o grupo espacial R-3C foi identificado também a fase de CuO (ficha padrão JCPDS 035-1091).

A partir dos resultados de caracterização estrutural, observa-se que o CC5N7, obtido pelo método precursores poliméricos, comporta-se como uma solução sólida. Porém, após tratamento térmico em forno mufla a 700°C por 2h,, ocorre a segregação de nova fase cristalina, composta de CaO. Isso é um indicativo que o composto CC5N7 antes do tratamento térmico, nas condições indicadas acima, assemelha-se a uma solução sólida saturada. Na Figura 16, há um modelo que representa esse processo de segregação e formação de nova fase. O mesmo modelo serve para representar o catalisador CB5N7.

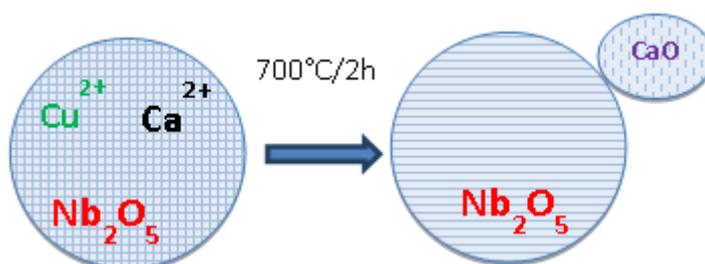


Figura 15 - Modelo proposto para o catalisador CC5N.

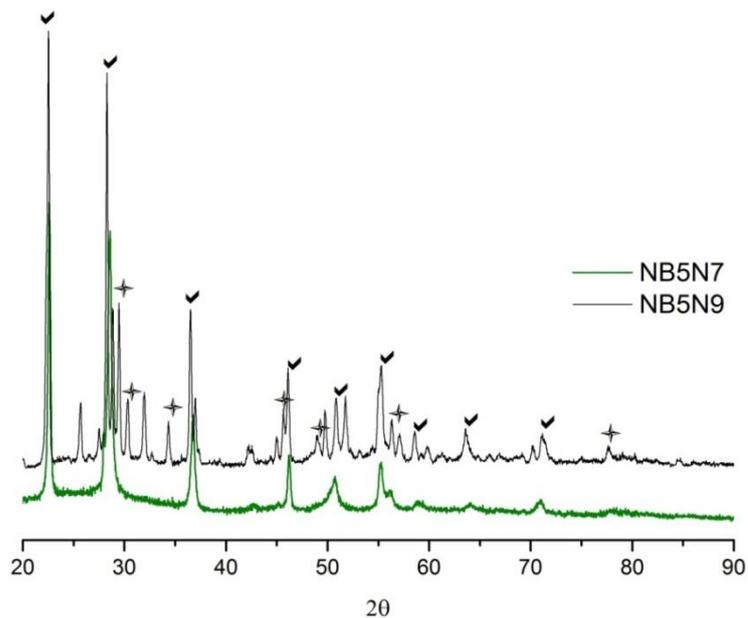


Figura 16 - Difractogramas do catalisador NB5N (\blacklozenge Nb_2O_5 e \blacktriangle $\text{BaNb}_{3,6}\text{O}_{10}$) tratados termicamente por 2 h.

Mediante dos resultados de caracterização estrutural, observa-se que o NB5N7, obtido pelo método dos precursores poliméricos, comporta-se como uma solução sólida. Porém, após tratamento térmico em forno mufla a 900°C por 2h, ocorre a segregação de um óxido composto de bário e nióbio que é nova fase cristalina. Isso pode está relacionada com a facilidade do bário formar niobatos. Na Figura 17, há um modelo que representa esse processo de segregação e formação de nova fase.

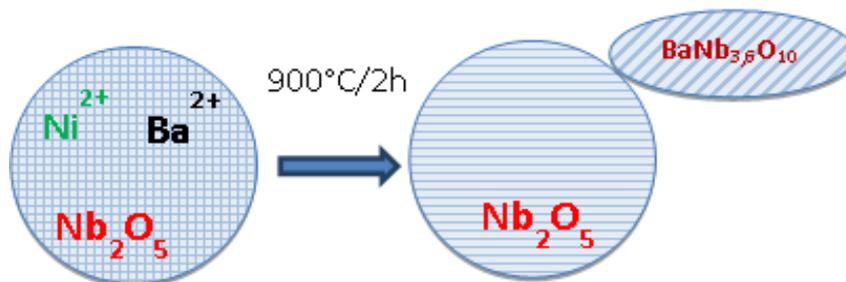


Figura 17 - Modelo proposto para o catalisador NB5N.

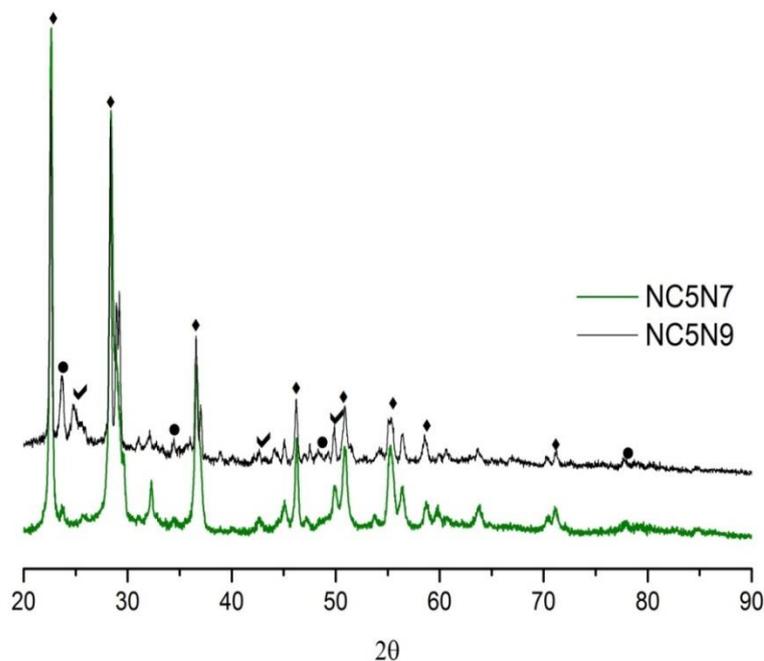


Figura 18 - Difratogramas do catalisador NC5N (♦ Nb_2O_5 , ✓ CaO e ● NiCO_3) tratados termicamente por 2 h.

Para o nióbio modificado com bário e níquel a 900°C por 2h Figura 17, identificou-se a fase niobato de bário $\text{BaNb}_{3,6}\text{O}_{10}$ (ficha padrão JCPDS 46-0942) com sistema cristalino tetragonal, e também apresentou o Nb_2O_5 como fase secundária (ficha padrão JCPDS 027-1313) com sistema cristalino ortorrômbico.

Nos resultados de caracterização estrutural, observa-se que o CC5N7, obtido pelo método precursores poliméricos, comporta-se como uma solução sólida. Porém, após tratamento térmico em forno mufla a 700°C por 2 h, ocorre a segregação de duas novas fases cristalina, composta de CaO e NiCO_3 . Na Figura 20, há um modelo que representa esse processo de segregação e formação de nova fase. O mesmo modelo serve para representar o catalisador CB5N7.

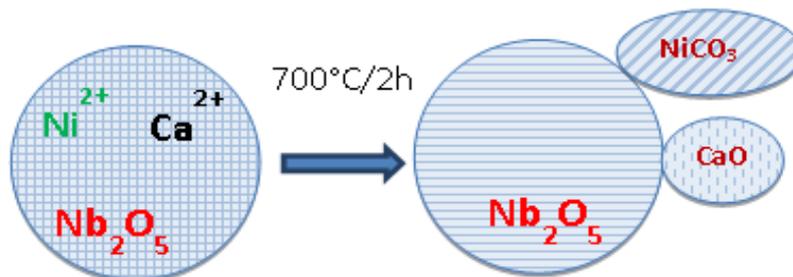


Figura 19 - Modelo proposto para o catalisador NC5N.

5.2.3 Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman foi utilizada nesse trabalho como uma técnica de análise complementar em relação à espectroscopia na região do infravermelho. É uma técnica que tem sido amplamente utilizada para se obter informações estruturais de materiais semicondutores, sólidos inorgânicos e outros, na avaliação e evolução de fases observadas (BARBOSA, 2012).

A Figura 13 ilustra os espectros Raman dos compostos obtidos pelo método dos precursores poliméricos. O modo vibracional a 701 cm^{-1} corresponde à fase $\text{T-Nb}_2\text{O}_5$. Segundo JENHG e WACHS (1992), o aumento desse modo vibracional Raman em 701 cm^{-1} deve-se à estrutura mais ordenada da fase $\text{T-Nb}_2\text{O}_5$. Para temperaturas inferiores a 700°C , o principal modo vibracional aparece entre $685\text{-}701\text{ cm}^{-1}$, sendo atribuído às vibrações de poliedros de nióbio na fase ortorrômbica.

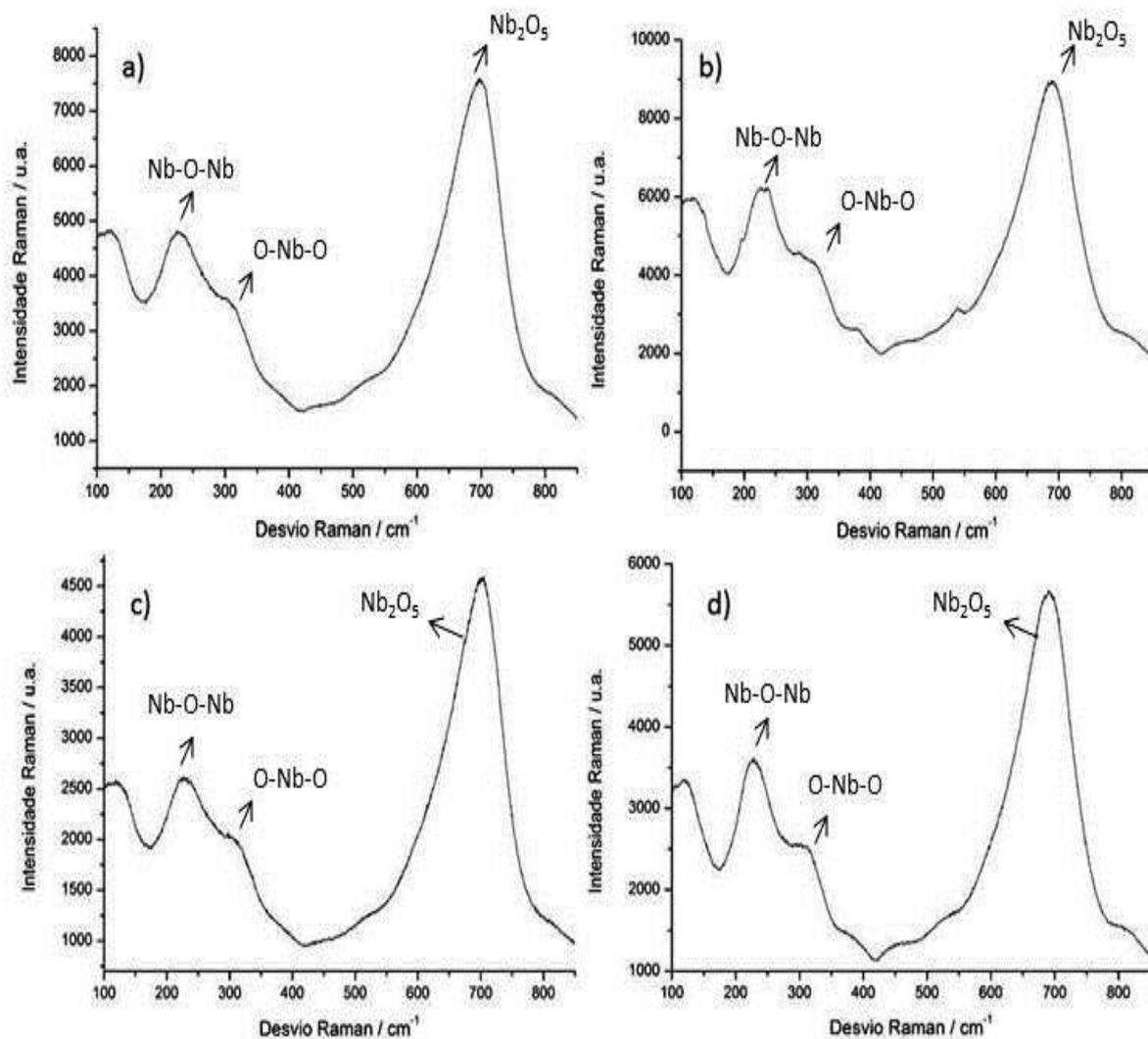


Figura 20 - Espectros Raman dos compostos obtidos a) CB5N7 b) CC5N7 c) NB5N7 e d) NC5N7.

As faixas compreendidas entre 311 cm^{-1} e 230 cm^{-1} correspondem aos modos vibracionais das ligações O-Nb-O e Nb-O-Nb, que são características da fase ortorrômbica; o modo correspondente a 121 cm^{-1} está associado à ligação Nb-Nb, segundo MCCONNELL *et al.* (1976) e JENHG e WACHS (1992).

Após a análise de difração de raios X, foram identificadas as fases pelo banco de dados JCPDS. A fase pentóxido de nióbio (Nb_2O_5), que se assemelha à ficha cristalográfica JCPDS 030-0873, e que possui estrutura ortorrômbica, grupo espacial (**mmm**) e grupo pontual (**D_{2h}**) foi identificada, em todos os catalisadores sintetizados.

Os modos **g** (*gerade*) são os modos ativos no Raman, enquanto que os modos **u** (*ungerade*) são ativos no infravermelho (BEZERRA, 2012). Com o auxílio da tabela de caracteres, foi feita a identificação dos modos vibracionais que possuem atividade no Raman e no infravermelho, tendo sido identificados quatro modos ativos no Raman (**A_{1g}**, **B_{1g}**, **B_{2g}**, **B_{3g}**) 3 modos ativos na região do infravermelho (**B_{1u}**, **B_{2u}**, **B_{3u}**) e um Modo silencioso (**A_u**).

O modo vibracional em torno de 814 cm⁻¹, na temperatura de 900°C, está relacionada ao modo **A_{1g}** (deslocamento simétrico do octaedro NbO₆) (DIAS et al., 2008). Considerando a calcinação de 700°C, este modo desloca-se para uma menor frequência (700 cm⁻¹) devido à fase T-NB₂O₅ formada durante o tratamento térmico, visto que em temperaturas elevadas a fase H-NB₂O₅ é formada.

5.2.4 Análise da área específica

A técnica de adsorção de nitrogênio foi usada para avaliar as propriedades texturais dos compostos. A Tabela 13 ilustra as propriedades texturais dos compostos sintetizados. É uma técnica fundamental para se compreender a atividade catalítica de uma determinada espécie. Portanto, determinar a área específica, o volume específico dos poros e o tamanho dos poros, faz-se necessário para compreender a ação de um determinado catalisador.

Tabela 13 - Propriedades texturais dos catalisadores

Composto	Área superficial (m ² /g)	Volume de poros (cm ³ /g)	Área de microporos (m ² /g)
NB5N7	20,6	0,000639	1,7986
NC5N7	12,2	0,000201	0,7231
CC5N7	11,7	-0,000450	ND*
CB5N7	22,5	-0,000191	0,1689

*Não determinado

Os catalisadores contendo 5% de bário apresentaram um volume pequeno de microporos. A presença de microporos pode favorecer reações catalíticas envolvendo moléculas pequenas que não reagiriam em materiais mesoporosos (MACIEL et al.; 2005).

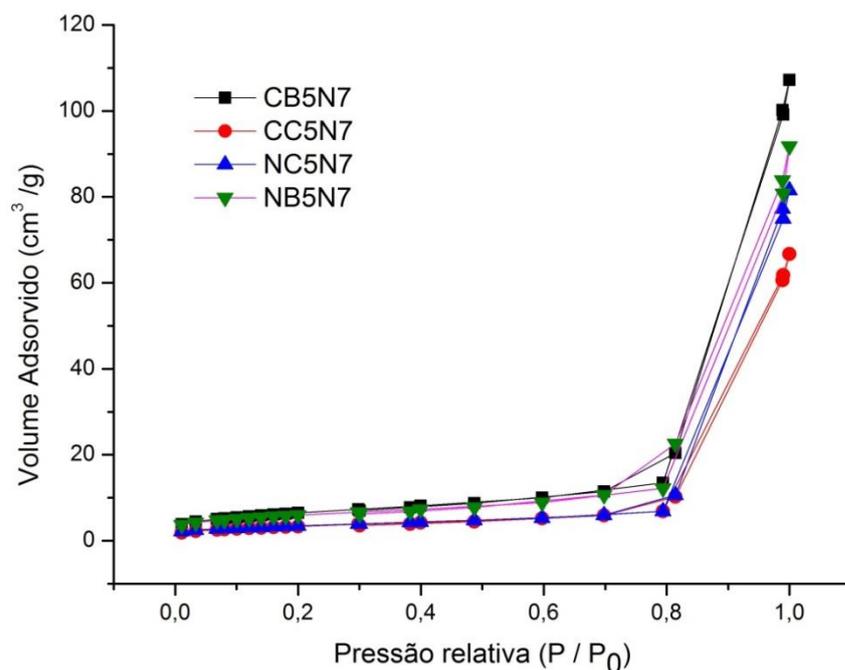


Figura 21 - Isotermas de adsorção dos catalisadores tratados termicamente a 700°C por 2 h.

Com o objetivo de verificar as propriedades texturais dos catalisadores, foram obtidas isotermas de adsorção de N₂, ilustradas na Figura 21. Notou-se que as características texturais dos quatro catalisadores utilizados são semelhantes. Trata-se de materiais que apresentam isotermas do tipo II e não possui histereses, que caracteriza um material não-poroso, cuja adsorção ocorre na monocamada (CIOLA, 1981).

5.2.5 Microscopia eletrônica de transmissão

As micrografias obtidas por Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) foram efetuadas com intuito de ampliar as informações da morfologia dos materiais em estudo. A Figura 22 ilustra as micrografias eletrônicas de transmissão dos catalisadores sintetizados. As partículas dos materiais apresentam formas irregulares e aglomeradas de cristalitos. Observam-se grãos maiores na escala de micrometros com partículas finas na escala de nanômetros em sua superfície.

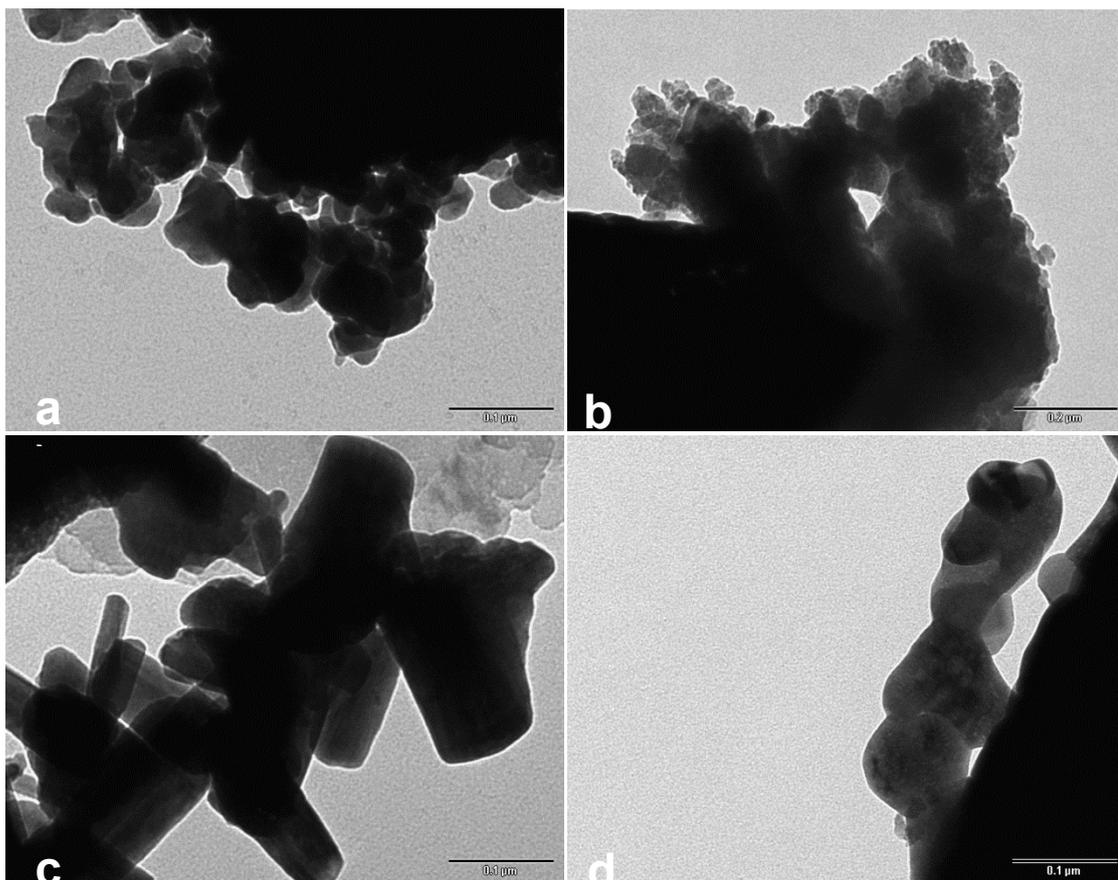


Figura 22 - Microscopia eletrônica de transmissão dos catalisadores a) CB5N7, b) CC5N7, c) NB5N7 e d) NC5N7.

As Figuras 22a e 22b ilustram as micrografias dos catalisadores CB5N7 e CC5N7. Nessas imagens, observam-se aglomerados de partículas com formas esferoidais não-uniformes e algumas partículas de formato irregular, cujo diâmetro médio de partículas é de 50 nm para o catalisador CB5N7 e de 60 nm para o catalisador CC5N7. Weber e colaboradores (2001) atribuíram a presença de aglomerados nas nanopartículas ao método de preparação, isto porque uma grande quantidade de calor é liberada durante a eliminação do material orgânico, e também à alta reatividade de partículas nanométricas, que tendem a minimizar a tensão superficial, formando aglomerados.

A Figura 22c ilustra a morfologia de partículas do catalisador NB5N7, que apresentou cristais alongados com faces bem definidas. As partículas possuem diâmetro entre 40-100 nm. Na Figura 22d que representa a morfologia de partículas do catalisador NC5N7, podemos observar também finas partículas na superfície do catalisador, além de aglomerados com formas esféricas. Tais partículas apresentam diâmetro médio de 85 nm.

As imagens de micrografia de transmissão estão de acordo com os resultados de adsorção de gases, os quais indicam partículas não-porosas, que estão relacionados às partículas maiores e em alguns casos a presença de microporos que devem está associados à presença de partículas finas em escala nanométricas na superfície das partículas micrométricas.

5.3 Caracterização da Matéria Prima

Amostras de sebo bovino *bruto* foram adquiridas no comércio local, pesando aproximadamente 300 g, foram submetidas a fracionamento em três partes: i) carne, nervos e mucosas; ii) sangue e água e iii) sebo. Os resultados da quantificação são expostos na Figura 23.

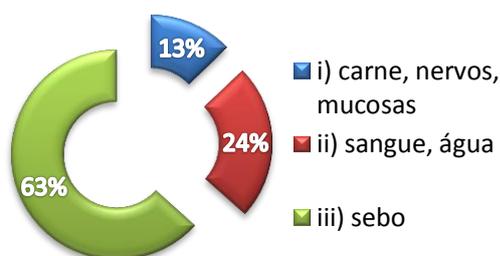


Figura 23 - Quantificação do sebo bovino bruto em sebo bovino comercial.

O fracionamento do sebo comercial mostrou alta percentagem de sangue e água, (cerca de 25%). Esse valor pode ser menor, dependendo da parte do boi o qual o sebo foi retirado. Também foram quantificados 13% de carne, nervos e mucosas, mostrando que não houve nenhum tipo de tratamento no sebo utilizado. Na amostra de sebo comercial obteve-se um rendimento de 63% de sebo bovino purificado, ou seja, mais da metade da gordura bruta utilizada no processo foi extraída e purificada, mostrando eficiência no processo de extração e purificação da gordura. Dependendo das exigências de fabricação, o sebo pode ser extraído de qualquer parte do animal, sendo que o sebo proveniente das vísceras é mais ácido devido à presença de microrganismos que aumentam a acidez da gordura.

5.3.1 Análises físico-químicas do sebo bovino

A transesterificação é influenciada pelas propriedades da gordura utilizada, álcool e catalisador. Antes da síntese do biodiesel foram realizadas

análises físico-químicas no sebo bovino, conforme resultados apresentados na Tabela 14.

Tabela 14 - Parâmetros físico-químicos do sebo bovino

Parâmetros	Valores
Índice de Acidez (mg KOH/g óleo)	1,865
Índice de Iodo	44,4
Índice de Saponificação	193
Impureza/Umidade	<0,1%
Viscosidade Cinemática a 60 °C (mm ² /s)	19,19 mm ² /s

Embora não exista uma especificação oficial para os óleos vegetais e gorduras animais, estudos revelaram que elevados índices de acidez e umidade, por exemplo, reduzem o rendimento da reação (CANAKCI, 2001). Mediante os resultados apresentados na Tabela 14, os parâmetros índice de acidez e teor de umidade estão abaixo dos limites considerados aceitáveis para a produção de biodiesel, que são de 2 mg KOH/g de óleo e 0,5% m/m, respectivamente.

A viscosidade cinemática é uma propriedade física que se caracteriza pela resistência ao escoamento. Corresponde ao atrito interno nos fluidos, devido às forças de atração entre as moléculas, mantendo-as unidas e dificultando o movimento do líquido. Como observado na Tabela 14, a viscosidade cinemática do sebo bovino foi elevada, devido aos ácidos graxos de cadeia saturada que formam basicamente a sua estrutura; por essa característica, a determinação da viscosidade, deve ser feita a uma temperatura acima de 50°C.

O índice de iodo está diretamente relacionado ao total de insaturações do material lipídico, ou seja, o índice de iodo aumenta com o aumento na proporção de insaturações. Esta propriedade tem importância quando se trata da avaliação da estabilidade oxidativa do combustível, pois pode ocasionar a formação de depósitos no motor e a deterioração do óleo de lubrificação (MORAES, 2008). Conforme a Tabela 14 o índice de iodo está de acordo com os valores encontrados na literatura (HÁJEK et al.; 2012, KRAUSE 2008).

Os valores obtidos durante a caracterização físico-química da matéria prima estão condizentes com os valores encontrados na literatura científica. (BRANDÃO et al.; 2007 e MOURA, 2008).

A Figura 24 ilustra o espectro de infravermelho de uma amostra de sebo bovino. As vibrações próximas a 2926 e 2851 cm^{-1} estão relacionadas aos estiramentos assimétricos e simétricos de grupos C-H alifático (MOURA, 2008).

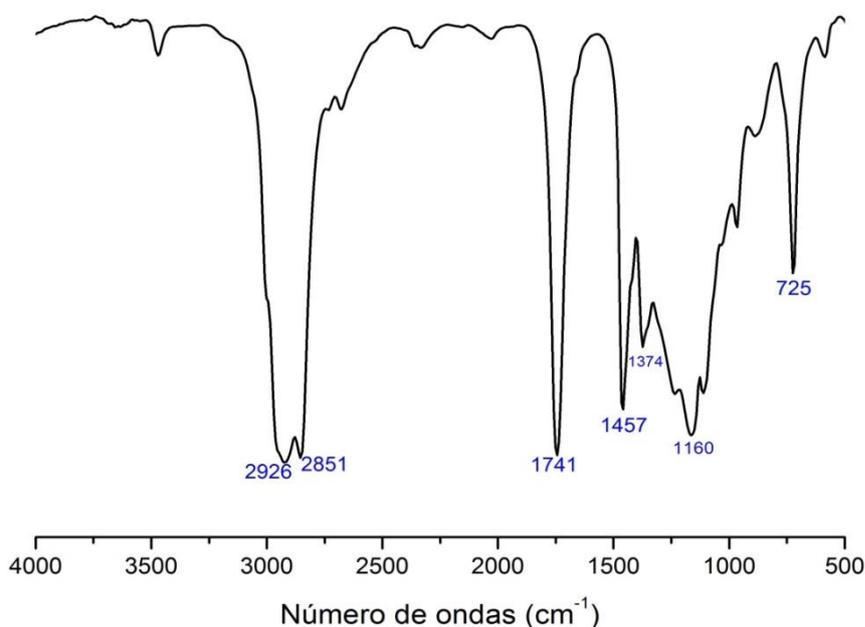


Figura 24 - Espectro de infravermelho de uma amostra de sebo bovino.

A forte vibração próxima a 1740 cm^{-1} , sinal intenso, é característica da vibração do grupo C=O de ésteres. As vibrações próximas a 1457 cm^{-1} e 1374 cm^{-1} estão relacionadas à deformação angular simétrica do grupo CH₂ e deformação angular simétrica do grupo CH₃. A vibração próxima a 1160 cm^{-1} pode ser atribuída ao grupo funcional dos ésteres. A banda observada em 725 cm^{-1} está relacionada às deformações fora do plano do grupo CH₂ (MOURA, 2008).

5.3.2 Determinação da pureza do ácido oléico

A pureza do ácido oléico foi determinada por cromatografia a gás, com detector por ionização em chamas (CG-DIC). A determinação da pureza é necessária na quantificação dos produtos obtidos mediante esterificação do ácido oléico.

A Figura 25 representa o cromatograma do oleato de metila produzido via catálise homogênea. Foram obtidos picos de ésteres de ácidos graxos presentes na amostra que corresponder aos ácidos graxos C14, C16, C16:1 e C:18 além do ácido oléico C18:1 em maior quantidade.

Mediante as áreas do ácido oléico e oleato de metila obtidas do cromatograma foi possível calcular a pureza do ácido oléico. A área do oleato de metila foi de 8004430,7 u.a. e área de ácido oléico determinada foi de 58191,5 u.a, o somatório de todas as áreas foi de 1235494,9 u.a. Utilizando a equação 2, determinou-se a pureza de 69,5% para o ácido oléico adquirido, essa pureza foi inferior ao esperado; tal fato caracteriza um produto com pureza relativamente baixa, o que não é ideal, visto que pode haver seletividade dos catalisadores para um produto de menor interesse.

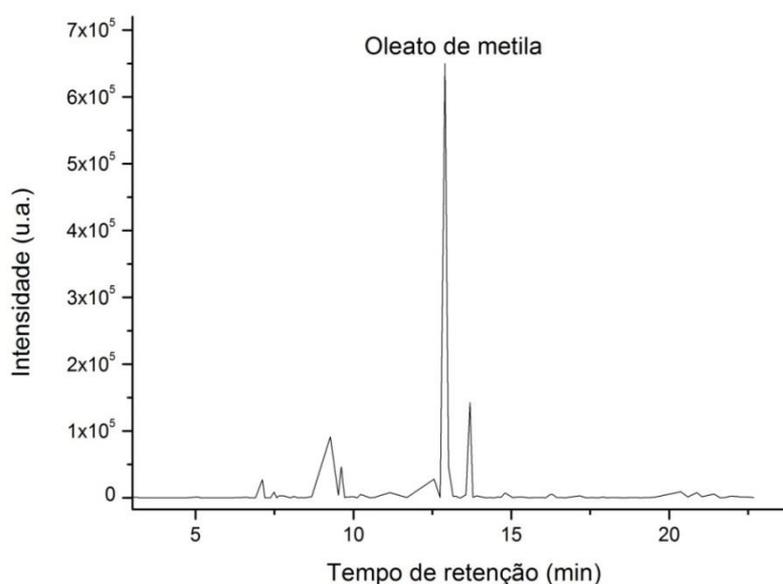


Figura 25 - Cromatograma do oleato de metila produzido via catálise homogênea.

5.4 Ensaios Catalíticos

Os resultados dos ensaios da atividade catalítica dos pós tratados termicamente a 700°C por 2 h para a reação de conversão de gordura animal em ésteres metílicos e esterificação do ácido oléico em oleato de metila, estão apresentados a seguir.

É importante ressaltar que os pós tratados termicamente a 500 °C por 2 h foram testados, não apresentando uma conversão eficiente nas condições reacionais propostas, tanto para transesterificação do sebo bovino quanto para esterificação do ácido oléico. Também foram testadas as amostras contendo 1% (m/m) de cálcio e bário não apresentaram bons resultados de conversão. Porém, as amostras contendo 5% de cálcio e bário apresentaram bons resultados para

conversão de sebo bovino em ésteres e converteram o ácido oléico em oleato de metila.

5.4.1 Esterificação do ácido oléico

As reações de esterificação do ácido oléico foram conduzidas utilizando-se dois catalisadores CC5N7 e CB5N7, tendo sido também realizados testes sem catalisador. Empregou-se uma temperatura de 150°C, visto que não se obteve um resultado satisfatório com temperaturas inferiores. Neste trabalho, foram testadas utilizou-se duas razões molares ácido oléico:metanol de 1:4 e 1:12, onde o melhor teor de oleato de metila foi com a razão molar 1:12; foram utilizadas duas porcentagens de catalisador (1% e 5% m/m) dos catalisadores, obtendo melhores resultados com a porcentagem de 5%. Após a reação o produto obtido foi destilado a 90°C para retirada do excesso de metanol e seco em estufa por 4 h a 100°C.

Após a destilação e secagem, os produtos obtidos da esterificação foram analisados por cromatografia em camada delgada, com o intuito de avaliar preliminarmente a ocorrência da reação de esterificação do ácido oléico com metanol. A Figura 26 ilustra as reações realizadas com o tempo de 16 h, 150°C e 5% m/m de catalisador e a reação na ausência do catalisador.

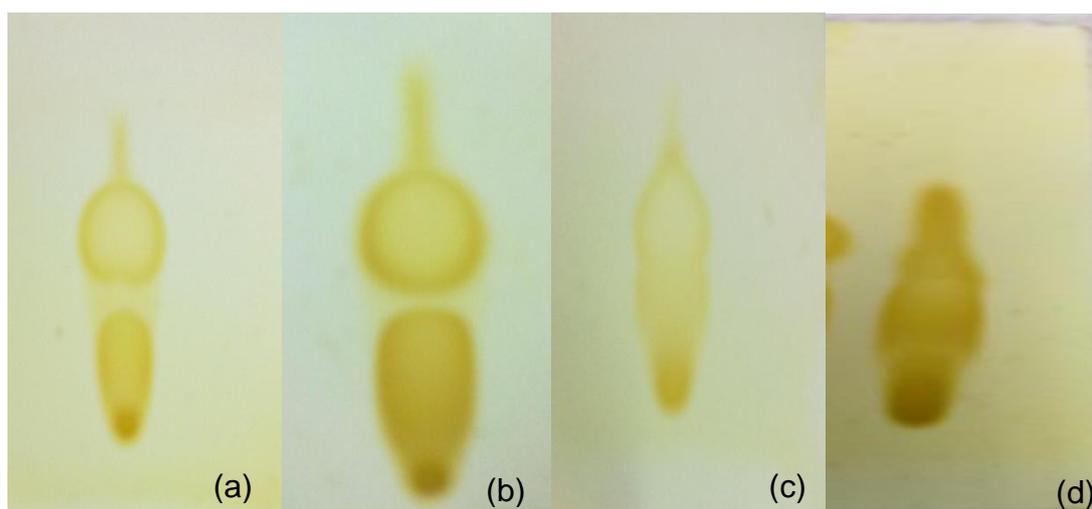


Figura 26 - Cromatografia em camada delgada das reações de esterificação: (a) Esterificação com CC5N7: (b) Esterificação com CB5N7 e (c) Esterificação sem a utilização de catalisador (d) ácido oléico.

A conversão de óleos vegetais e ácidos graxos em ésteres metílicos pôde ser acompanhada qualitativamente através da cromatografia em camada delgada (CCD), sendo esta uma técnica muito simples e bastante eficaz na avaliação qualitativa da conversão de ésteres, como pode ser observado na Figura 26 onde são apresentadas as CCD dos produtos obtidos.

Na Figura 26, o ponto inferior representa onde a amostra foi aplicada. A mancha com a extensão do ponto de aplicação representa a presença de ácido oléico no produto da reação e o ponto acima em formato de gota é o éster (oleato de metila) na amostra. Com base nisto, verifica-se que nas amostras onde foi utilizados os catalisadores, observa-se uma melhor separação entre os pontos referentes ao ácido oléico e oleato de metila, tal separação não foi observada na cromatografia em camada delgada da reação sem a utilização de catalisador, onde nota-se a presença de uma quantidade maior de ácido oléico não-convertido.

5.4.1.1 Quantificação dos produtos obtidos por cromatografia a gás

Utilizou-se a análise da variância (ANOVA) para averiguar-se o modelo de regressão linear está ajustado. Avaliou-se o modelo linear, através da significância estatística da equação de regressão e do coeficiente de determinação para oleato de metila.

Tabela 15 - Resultados da análise de variância da curva analítica por CG/DIC

Fonte de Variação	Graus de Liberdade	SQ	R ² (%)	MQ	F _{Calculado}	F _{1,2}	F _{Calculado} /F _{1,2}
Regressão	1	6,6*10 ⁺¹²	99,99	6,6*10 ⁺¹²	8350,774	18,51	451,1493
Resíduo	2	7,91*10 ⁺⁰⁸		7,91*10 ⁺⁰⁸			
Total	3	6,6*10 ⁺¹²					

A Tabela 15 mostra os resultados da análise de variância, como a razão entre a Média Quadrática da Regressão e Média Quadrática Residual (MQ_{reg} / MQ_r), também conhecida como F_{calculado} e o coeficiente de determinação (R²).

Os resultados indicam que a equação de regressão linear é estatisticamente significativa, pois o valor de MQ_{reg} / MQ_r foi dez vezes maior que o valor tabelado de F_{1,n-2} no nível de 95% de confiança, (F_{1,2} = 18,51 com n = 4). E o coeficiente de determinação ou de correlação múltipla (R²) do oleato de metila

determinado apresentou um valor superior a 0,99, uma vez que quanto mais próximo de 1 for o valor desse parâmetro, mais significativa é a curva analítica.

Após a análise da curva analítica, realizou-se a quantificação do oleato de metila presente nas amostras. Na Figura 27, estão representadas as concentrações do oleato de metila obtidos em função do tempo de reação.

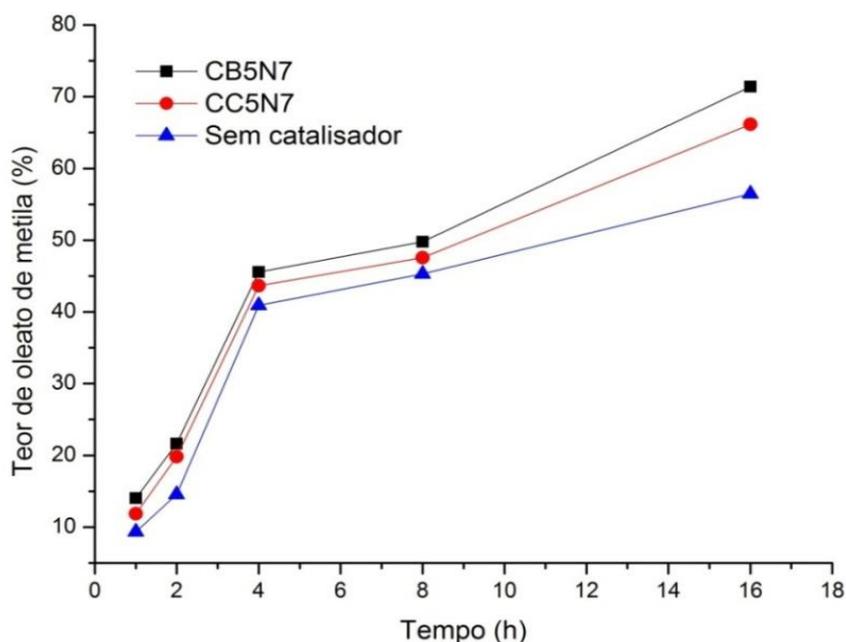


Figura 27 - Evolução da concentração de oleato de metila em função do tempo de reação.

A evolução da concentração de oleato de metila em função do tempo de reação, ilustrada na Figura 27, mostra que a concentração de oleato de metila obtida na reação sem catalisador é praticamente igual a das reações com catalisadores. A partir de 8 h de reação ocorreu uma elevação na concentração do oleato de metila, principalmente, quando se utilizou o catalisador com 5 % de bário CB5N7. Tal catalisador foi o que apresentou maior área superficial e uma pequena área de microporos na análise da área específica.

Na literatura científica encontram-se diversos trabalhos utilizando o pentóxido de nióbio em reações de esterificação, cujo rendimento não foram satisfatórios. Destaca-se o trabalho de MELO JÚNIOR (2008), que obteve conversões em torno de 50% para o sistema não catalítico ($T=200^{\circ}\text{C}$, $t=60$ min); de até 63% para o óxido de nióbio ($T=200^{\circ}\text{C}$, $t=30$ min, 5% p/p) e de cerca de 90% para o sistema catalisado por ácido sulfúrico ($T=150^{\circ}\text{C}$, $t=10$ min, 0,05% m/m).

A concentração dos produtos obtidos na esterificação do ácido oléico foi avaliada mediante a análise da viscosidade cinemática e comparada com a concentração de oleato de metila obtida por cromatografia a gás, conforme Tabela 16.

Tabela 16 - Concentração de oleato de metila e viscosidade cinemática obtidos nas reações de esterificação de ácido oléico

Catalisador	Tempo (h)	Oleato de metila (%)	Viscosidade mm²/S
CB5N7	1	14,04	10,5998
	2	21,63	8,6987
	4	43,54	7,7898
	8	49,77	6,5802
	16	71,42	5,6367
CC5N7	1	11,85	10,6079
	2	19,82	8,8759
	4	43,67	7,8576
	8	47,58	6,6043
	16	66,12	5,6715
Sem catalisador	1	9,35	11,9875
	2	14,55	9,6389
	4	42,92	8,9456
	8	45,31	7,7598
	16	56,46	6,6587

Vale destacar que a viscosidade cinemática do ácido oléico calculada foi 25,938 mm²/s à 40 °C. A alta viscosidade está relacionada ao aumento no tamanho das cadeias graxas, que favorece o aumento da área superficial, traduzindo-se em maior efetividade das forças de Van der Waals nas cadeias próximas (CHRISTIE, 1989).

Relacionando-se a viscosidade com o teor de oleato de metila, nota-se que estas grandezas são inversamente proporcionais Tabela 16. Com o aumento do tempo reacional, o teor de oleato de metila aumentou e com isso a viscosidade dos produtos obtidos diminuiu; esse efeito está relacionado à maior área específica obtida e foi mais acentuado quando foi utilizado o catalisador (CB5N7).

A diminuição da viscosidade dos produtos reacionais está atrelada à alta conversão do ácido oléico (ácido graxo que possui uma grande força de interação entre suas moléculas) ao oleato de metila que é um éster que possui forças de interações mais fracas que os ácidos graxos. Comportamento semelhante foi observado em outros trabalhos, que mostram que com o aumento da concentração

de ésteres, a viscosidade diminuiu consideravelmente, devido aos processos de transesterificação e esterificação. (NASCIMENTO, 2008; SILVA, et al., 2006; PAZ, 2010).

5.4.2 Transesterificação sebo bovino

As reações de transesterificação do sebo bovino foram conduzidas, utilizando-se os catalisadores CB5N7, CC5N7, NB5N7 e NC5N7. Primeiramente, foram utilizadas temperaturas inferiores a 200°C, onde não se observou conversão do sebo em ésteres metílicos. A conversão do sebo só foi possível com temperatura de 200°C. No presente trabalho foram utilizadas as razões molares 1:12 e 1:50 para gordura/metanol; a conversão só foi satisfatória quando utilizou-se a razão 1:50. A porcentagem de 10% m/m de catalisador foi utilizado para as reações de esterificação, visto que não foi observada conversão quando se utilizou 4%.

Após a reação de transesterificação, a mistura reacional foi constituída por duas fases, uma superior, composta por alquil ésteres de cadeia longa (biodiesel) e álcool metílico em excesso, e a inferior, composta pela glicerina e o catalisador. A mistura reacional obtida foi destilada a 90°C para retirada do excesso de álcool metílico, em seguida as fases foram separadas por diferença de densidade Figura 28.

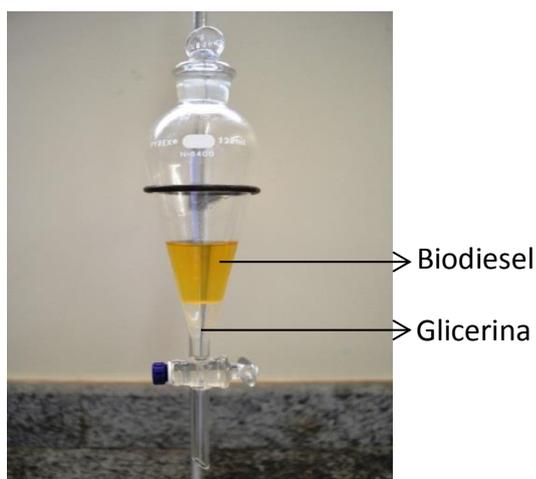


Figura 28 - Separação das fases glicerina e biodiesel da reação de transesterificação.

A Figura 29 exhibe os resultados de conversão do sebo bovino utilizando os catalisadores sintetizados. A transesterificação com o catalisador CB5N7

apresentou os melhores resultados de conversão, chegando a atingir 83,5% de conversão com 8 h de reação. Quando o tempo de reação foi de 16 e 20 h, a conversão ultrapassou 95%. Os catalisadores utilizados com o tempo de 1h e 2 h na transesterificação do sebo bovino não apresentaram conversão em ésteres metílicos.

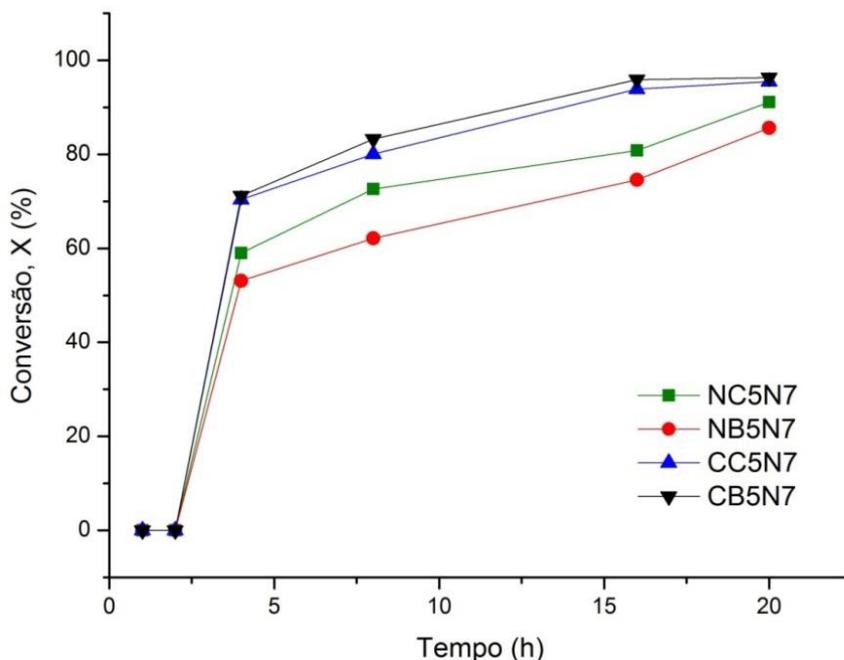


Figura 29 - Conversão do sebo bovino em ésteres metílicos.

Como mencionado anteriormente, a maior conversão foi observada para o catalisador modificado com 5% de bário CB5N7 Figura 29. Esse catalisador apresentou como uma das fases identificadas, o BaO, que possui, uma boa atividade catalítica para as reações de transesterificação e esterificação (SU, et al., 2013), além de uma área específica maior, se comparado com os demais.

Analisando as atividades catalíticas para a reação de transesterificação do sebo bovino, percebe-se que o catalisador CB5N7 e CC5N7 com área específicas de 22,5 e 11,7 m^2/g apresentaram maior conversão da gordura. O catalisador NB5N7, com área específica de 20,6 m^2/g , apresentou menor conversão e menor teor de ésteres para a transesterificação do sebo bovino; logo, a área específica obtida para os catalisadores sintetizados não foi coerente com as conversões obtidas. YOOSUK et al. (2010) e KOUZU et al. (2008) mostraram que a área superficial, principalmente de óxidos, não é o principal responsável pela

conversão dos triacilglicerídeos em ésteres, mas sim a basicidade destes materiais, a qual depende da rota de síntese e principalmente de parâmetros como pH e temperatura.

De acordo com um artigo de investigação relatado por Lizuka e colaboradores (1971), o efeito catalítico no óxido de cálcio e bário tem origem nos ânions de oxigênio distribuídos na superfície. Outra característica importante desses óxidos que pode ter influenciado na conversão de ésteres metílicos é a sua força alcalina.

Zhang e colaboradores (1988) relataram as propriedades alcalina dos óxidos de alcalino-terrosos, a partir de dados recolhidos pela medida de TPD-CO₂ (Temperatura Programada de Dessorção de Dióxido de Carbono). Eles constataram que a força dos sítios básicos decresce do óxido de bário para o óxido de magnésio, na seguinte ordem: MgO <CaO <SrO <BaO.

Resultado semelhante foi mostrado por Mootabadi e colaboradores (2010), que utilizaram o processo de ultrassom para a transesterificação do óleo de palma com óxidos de metais alcalino-terrosos, avaliando o tempo de reação (10-60 min), razão molar metanol:óleo (3:1-15:1), porcentagem dos catalisadores utilizadas (0,5 - 3%) e a variação das amplitudes de ultrassom (25-100%). As atividades dos catalisadores foram principalmente relacionadas à sua força alcalina, tendo sido observada a diminuição da atividade catalítica na seguinte sequência: CaO <SrO <BaO.

Os catalisadores modificados com bário e cobre foram os que apresentaram maior atividade catalítica para a transesterificação do sebo bovino Figura 28. Os metais de transição, como níquel e cobre, são bastante utilizados na hidrogenação seletiva de gordura animal e óleos vegetais (JOVANOVIC et al. 1998) e ultimamente vêm sendo aplicados como suportes para metais alcalinos terrosos e utilizados em processos simultâneo de hidrogenação e transesterificação de óleos vegetais e gorduras (YANG et al. 2010). Os catalisadores que possuíam pequenas porcentagens de cobre em sua matriz se sobressaíram em relação aos catalisadores que possuíam porcentagens de níquel, isto deve estar relacionado à maior seletividade que o níquel tem em relação ao cobre para reações de transesterificação e esterificação. (SU et al. 2013)

A alcalinidade dos metais alcalinos terrosos, atrelada à nióbia, que é um excelente suporte, melhorou significativamente os rendimentos de ésteres

produzidos, uma vez que em reação teste realizada nas mesmas condições citadas na metodologia deste trabalho. Utilizando o óxido de nióbio HY-340 (cedido pela CBMM) calcinado a 500°C por 2 h, o rendimento obtido em ésteres metílicos foi de apenas 42,5% que em comparação com o rendimento obtido com o catalisador CB5N7, que foi de 90,06% é relativamente baixo.

5.4.2.1 Caracterização físico-química do biodiesel produzido

Para a aceitação dos ésteres metílicos como combustível alternativo ao diesel, é imprescindível que esse produto atenda às especificações internacionais, de forma a garantir a sua qualidade e eventual inserção no mercado.

Após a realização de todos os ensaios previstos, constatou-se que o biodiesel sintetizado com o catalisador CB5N7 foi o que apresentou maior rendimento percentual em massa de biodiesel metílico (cerca de 95%) e a pureza dada em ésteres metílicos de ácidos graxos foi de 90,06% Tabela 18. O catalisador então foi submetido às análises físico-químicas para a determinação de suas respectivas especificações técnicas. As análises físico-químicas do biodiesel metílico derivado do sebo bovino sintetizadas neste trabalho foram comparadas com alguns dos principais testes da resolução da ANP nº 42 Tabela 18.

Tabela 17 - Teor de ésteres dos biodieseis metílicos de sebo bovino

Catalisador	Tempo de reação (h)	Teor de éster (%)
NC5N7	4	75,00
	8	76,45
	16	80,35
	20	87,59
NB5N7	4	74,62
	8	76,95
	16	78,50
	20	83,69
CB5N7	4	76,36
	8	79,59
	16	83,90
	20	90,06
CC5N7	4	76,13
	8	78,93
	16	81,60
	20	87,69

Observa-se na Tabela 19 que apenas o valor de teor de éster não está de acordo com a norma estabelecida pela Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP). Os demais valores estão de acordo com os limites permitidos e atendem as exigências dessa resolução.

Tabela 18 - Parâmetros analisados para o biodiesel de sebo bovino sintetizado com o catalisador CB5N7

Parâmetros	Biodiesel	Limites ANP
Viscosidade cinemática a 40 °C (mm ² /s ⁻¹)	5,9447	3,0 - 6,0
Índice de acidez (mgKOH/g da amostra)	0,28	0,50 máx
Teor de ésteres (%)	90,15	96,5 min
Teor de água (mg/Kg)	396,4	500,0 máx
Massa específica 20 °C (Kg/m ³)	874,98	850-900

O índice de acidez está de acordo com as normas estabelecidas pela ANP; um alto índice de acidez tem um efeito negativo, no que diz respeito à qualidade do óleo, podendo torná-lo impróprio para a alimentação humana ou até mesmo para fins carburantes. Além disso, a pronunciada acidez dos óleos pode catalisar reações intermoleculares dos triacilglicerídeos (formação de sabão), ao mesmo tempo em que afeta a estabilidade térmica do combustível na câmara de combustão. Também, no caso do emprego carburante do óleo, a elevada acidez livre tem ação corrosiva sobre os componentes metálicos do motor.

O valor de viscosidade encontrado para o biodiesel de sebo bovino também está de acordo com as normas estabelecida pela ANP. O biodiesel de sebo bovino apresenta, na sua composição, um alto conteúdo de ácidos graxos saturados; logo, a viscosidade cinemática é mais elevada, se comparada com os óleos vegetais.

O teor de ésteres foi o único parâmetro analisado que ficou abaixo da especificação da ANP. Tal problema pode ser solucionado com o aumento da porcentagem de catalisador adicionado e da razão molar utilizada. Vale ressaltar que o biodiesel não passou por processo de purificação, ou seja, todas as caracterizações foram realizadas com o biodiesel como obtido.

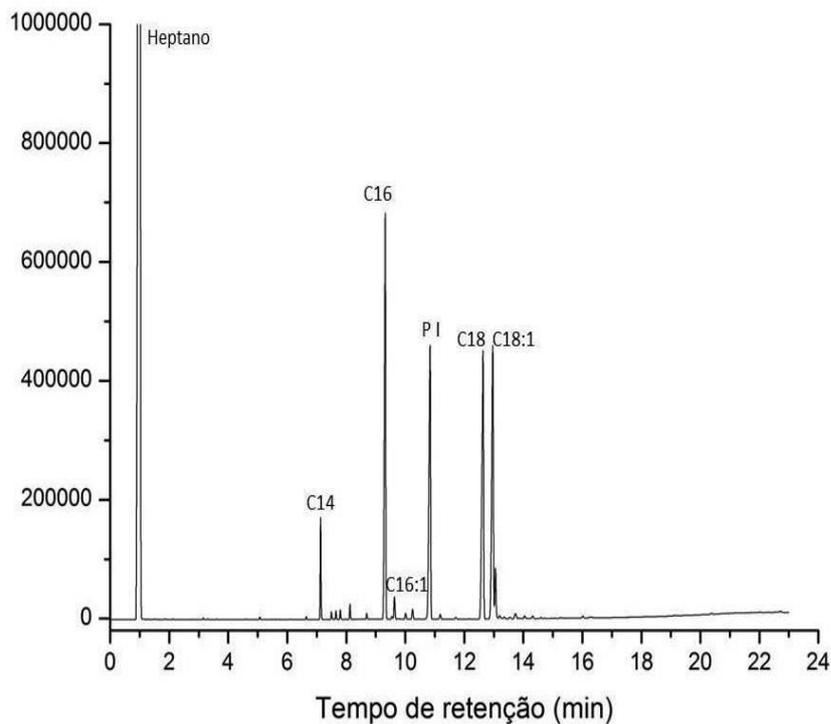


Figura 30 - Cromatograma do biodiesel metílico de sebo utilizando como catalisador CB5N7 com 16 horas de reação.

De acordo com o cromatograma dos produtos de reação da transesterificação metílica do sebo bovino Figura 30, pode-se verificar que o palmitato de metila (C16) foi o éster formado em maior quantidade. Também foram formadas quantidades significativas de oleato de metila (C18:1), do estearato de metila (C18) e do miristato de metila (C14), além de palmitoleato de metila (C16:1) em menor proporção. O pico identificado como PI, é o padrão interno heptadecanoato de metila. Com base nesses resultados, pode-se inferir que os triacilgliceróis do sebo bovino utilizados são compostos principalmente por ácido palmítico, ácido oléico, ácido esteárico, ácido mirístico e ácido palmitoléico.

5.4.2.2 Avaliação da atividade catalítica

Conceitualmente, a lixiviação de catalisador está geralmente associada à sua mudança de fase. Por exemplo, o componente ativo de um catalisador sólido ácido ou base insolúvel pode lixiviar lentamente em solução por algum mecanismo, talvez envolvendo quebra de ligações. A lixiviação de um catalisador pode afetar sua reutilização e a sustentabilidade ambiental, inviabilizando assim a sua aplicação industrial (DI SERIO, et al., 2010).

Segundo Santos e colaboradores (2005), que estudaram da influência da reutilização do catalisador à base de nióbio no rendimento da reação de esterificação para produção de biodiesel, os catalisadores de Nb, além de possuírem uma elevada atividade catalítica, não desativam rapidamente, uma vez que com algumas reutilizações, manteve-se uma alta conversão.

Neste trabalho, o reuso dos catalisadores foi realizado por dois métodos diferentes. O primeiro método foi baseado em uma série de três reações com o mesmo catalisador, no outro método foi realizado tratamento prévio no catalisador (descrito no item 4.4.2). As reações foram conduzidas sob mesmas condições reacionais, selecionadas de tal modo a permitirem alta conversão em ésteres metílicos.

A Figura 31 ilustra a avaliação catalítica dos catalisadores com tratamento prévio. Observa-se que, após 3 ciclos, o rendimento obtido diminui cerca de 50%, sendo que tal fenômeno fica mais evidente no catalisador que possui em sua matriz níquel e bário (NB5N7). Em relação ao primeiro ciclo, o catalisador (CB5N7) foi o que menos sofreu perda de rendimento durante os ciclos, e tal perda pode estar associada à forma aglomerada e irregular de suas partículas, como observado na microscopia eletrônica de transmissão.

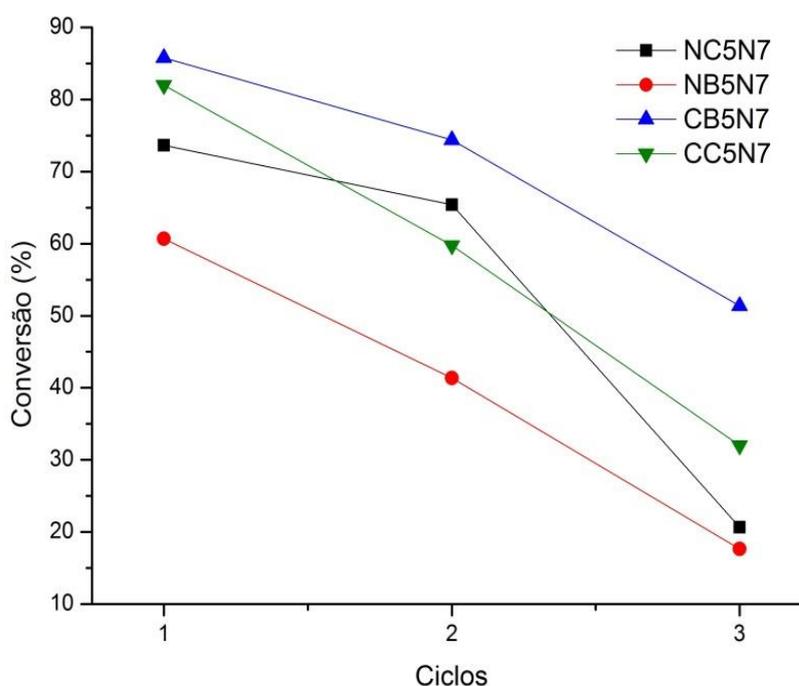


Figura 31 - Variação da conversão da gordura em ésteres com o reuso dos catalisadores com tratamento prévio.

A Figura 32 ilustra a avaliação catalítica dos catalisadores sem tratamento prévio, observou-se uma diminuição de rendimento mais acentuada em comparação com os catalisadores que tiveram tratamento antes da sua reutilização.

Do primeiro para o terceiro ciclo, o rendimento no teor de éster diminuiu cerca de 60%. Essa redução no rendimento pode estar associada à formação de uma pasta com a gordura não-transesterificada e tal fato ocorreu principalmente com os catalisadores que possuíam níquel e cálcios na sua matriz, sendo assim necessário o tratamento antes da reutilização dos catalisadores.

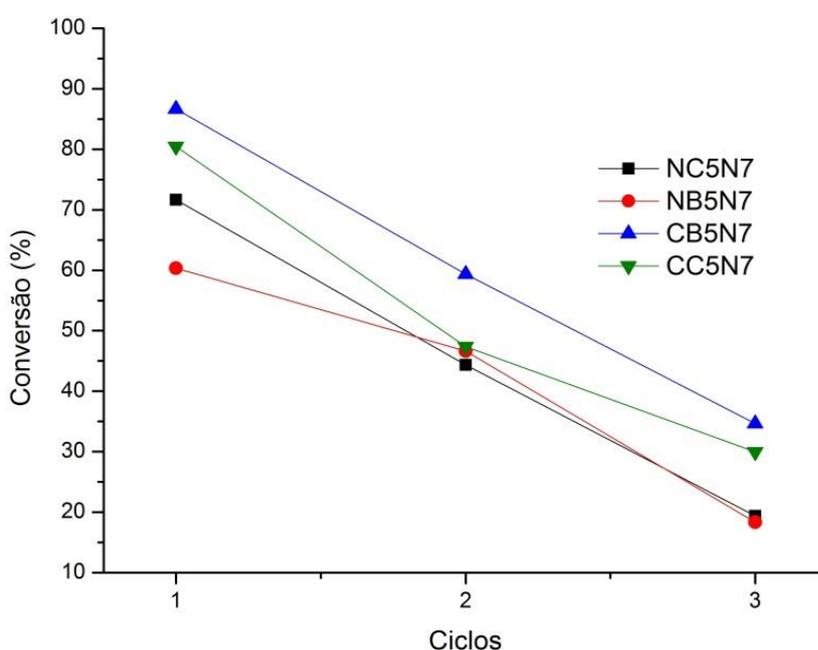
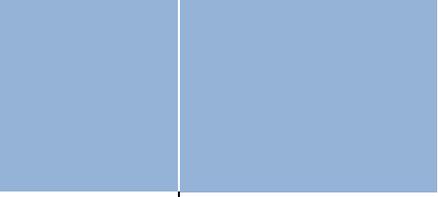


Figura 32 - Variação da conversão da gordura em ésteres com o reuso dos catalisadores sem tratamento prévio.

Ficou evidente que o tratamento realizado no catalisador foi essencial para manter a atividade catalítica nos catalisadores. Nota-se também que os catalisadores principalmente os que tinham como modificação o cálcio, sofreram lixiviação demonstrada pela queda nas conversões e nos teores de ésteres.



[CONCLUSÃO]

6 CONCLUSÃO

A obtenção de catalisadores a partir do método dos precursores poliméricos deu-se de modo satisfatório. A presença de mais de uma fase cristalina nos catalisadores e o grau de cristalinidade de cada amostra influenciou diretamente na atividade catalítica desses sólidos. Porém, fases secundárias, principalmente óxidos dos precursores, foram obtidas nas amostras, devido ao procedimento adotado. No entanto, essas fases se apresentaram em pequena quantidade e não foram observadas interferências significativas na atividade catalítica dos sólidos de nióbio modificados com bário, cálcio, cobre e níquel.

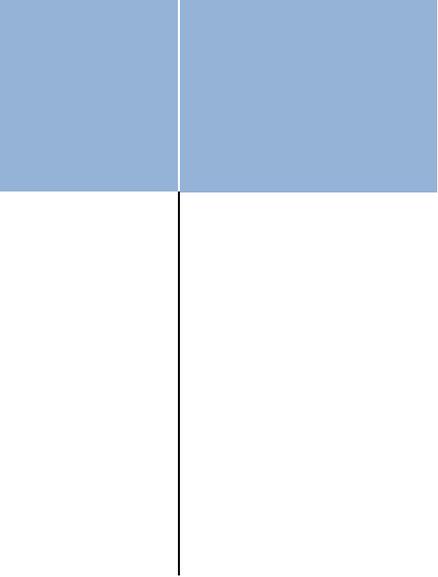
Os valores de área superficial (BET) obtidos para os catalisadores estão relacionadas com a atividade catalítica, não só com a área superficial dos catalisadores, mas também sua alcalinidade. A microscopia eletrônica de transmissão mostrou que os catalisadores são sólidos de estruturas não porosas com partículas em escala nanométrica que estão aglomeradas na superfície de partículas maiores micrométricas.

Os catalisadores obtidos apresentaram melhores resultados quando aplicados na transesterificação metílica do sebo bovino. Porém, os ensaios catalíticos iniciais das reações de transesterificação do sebo bovino apresentaram baixas conversões em ésteres metílicos (nas condições reacionais utilizadas), sendo necessário o aumento da proporção de gordura:álcool de 1:12 para 1:50, a temperatura variando de 180° C para 200° C, e porcentagem de catalisador variando de 4% a 10% m/m. Nessas condições, foram observadas conversões significativas em tempos de reação em 4, 8,16 e 20 horas.

No caso da aplicação dos compostos de nióbio modificado para esterificação do ácido oléico com metanol, os resultados mostram que alguns desses compostos são ativos como catalisadores. Porém, a quantificação ficou comprometida devido à pureza do ácido oléico adquirido.

Os catalisadores modificados com 1% (m/m) de metais alcalinos terrosos (Ba e Ca) não produziram bons resultados para a transesterificação do sebo bovino e esterificação do ácido oléico em ésteres metílicos, apenas os catalisadores modificados com 5% apresentaram bons resultados. Os catalisadores modificados com cobre 0,5% apresentaram maior conversão em ésteres metílicos em comparação a catalisadores modificados com níquel.

A modificação do óxido de nióbio com metais alcalinos terrosos e metais de transição mostrou-se como uma rota adequada para se obter novos catalisadores; porém ainda devem ser feitas outras pesquisas para se determinar a quantidade ótima de todos os componentes e das fases mais importantes para a aplicação e reações de esterificação e transesterificação.



[REFERÊNCIAS]

Referências

ABREU, F. R.; ALVES, M. B.; MACÊDO, C. C.S. ZARA, L. F.; SUAREZ, P. A. Z. New multi-phase catalytic systems based on tin compounds active for vegetable oil transesterification reaction. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**. v. 227, p. 263–267, 2005

AFANADOR, L., ORTEGA, S., GÓMEZ, R., NIÑO-GÓMEZ, M.E. Titanyl sulfate extracted from the mineral ilmenite as mesoporous catalyst for the oleic acid esterification. **Fuel**, v. 100, p. 43–47, 2012

ANASTAS, N.E., Green Chemistry: Principles and Practice. The Royal Soc. of Chem., 2009 V. 39 p. 301-312.

ANP - Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Resolução Nº 42, DE 16.12.2009 - DOU 17.12.2009.

ARANDA, A. G. D, RAMOS, L. D. A., PASSOS, B. F., SCHMAL, M. Characterization and dehydrogenation activity of Pt/Nb₂O₅ catalysts. **Catalysis Today**, v. 28, p. 119-125, 1996

BAO, Y. H.; NICHOLSON, P. S. AlPO₄ coating on alumina/mullite fibers as a weak interface in fiber-reinforced oxide composites. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 89 (2), p. 465-470, 2006

BARBOSA, D. A. B. **Síntese e Caracterização Vibracional de Perovskitas Complexas com Estequiometria A(Ni¹/3B²/3)O₃ com A= Ca²⁺, Sr²⁺, Ba²⁺; e B³= Nb⁵⁺, Ta⁵⁺**. Dissertação de mestrado. Universidade Federal do Maranhão Programa de Pós-Graduação em Física - São Luís, 2012

BELGHITI, H. A.; SIMON, A.; GRAVEREAU, P.; VILLESUZANNE, A.; ELAATMANI, M.; Ravez J. Ferroelectric and crystallographic properties of the Sr_{2-x}K_{1+x}Nb₅O_{15-x}F_x solid solution. **Solid State Sciences**, v. 4, p. 933–940, 2002

BEZERRA D. M.; **Síntese e caracterização de catalisadores heterogêneos tipo perovskita para conversão de óxido de nitrogênio e monóxido de carbono em gases de combustão de diesel**. Dissertação de mestrado. Universidade Federal do Maranhão Programa de Pós-Graduação em Física - São Luís, 2012

BOFFA, V.; TEN ELSHOF, J. E.; BLANK, D. H. A.; Preparation of templated mesoporous silica membranes on macroporous α -alumina supports via direct coating of thixotropic polymeric sols. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 100 (1-3), p. 173-182, 2007.

BORGES, M.E., DÍAZ, L. Recent developments on heterogeneous catalysts for biodiesel production by oil esterification and transesterification reactions: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 16, p. 2839– 2849, 2012

BRAGA, V. S.; **Preparação e caracterização de catalisadores baseados em pentóxido de níbio e óxido de cobre (II) aplicados em reações de esterificação e transesterificação**. Dissertação de mestrado. Universidade de Brasília, 2007.

BRANDÃO, K. S. R.; SILVA, F. C.; NASCIMENTO, U. M.; SOUZA, A. G.; CONCEIÇÃO, M. M.; MOURA, K. R. M. Otimização do processo de produção de biodiesel metílico e etílico de soja. **Revista Biodiesel**, 19: 26, 2007.

BRAYNER, R.; BOZON-VERDURAZ, F. Niobium pentoxide prepared by soft chemical routes: morphology, structure, defects and quantum size effect. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v 5 (2003), p. 1457–1466

BURCH, R.; SWARNAKAR, R. Oxidative dehydrogenation of ethane on vanadium-molybdenum oxide and vanadium-niobium-molybdenum oxide catalyst. **Applied catalyst**; v. 70, p. 129-148, 1991.

CANAKCI, M., GERPEN, J. VAN. Biodiesel production from oils and fats with high free fatty acids. **Transactions of the ASAE**, v. 44(6), p. 1429-1436, 2001.

CARREÑO, N. L. V.; VALENTINI, A.; MACIEL, A. P.; WEBER, I. T. E.; LEITE, R.; PROBST, L. F. D. ; LONGO, E. Nanopartículas catalisadoras suportadas por materiais cerâmicos. **Cerâmica**. v.48 (307), p. 163-171, 2002

CAVALCANTE, K. S. B.; **Produção de éteres de glicerina com aquecimento por microondas** – Tese de doutorado. Programa de Pós-graduação em Química; Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa - 2011

CIOLA, R.; Fundamentos de catálise, EDUSP: São Paulo, 1981

CORDEIRO, C. S.; SILVA, F. R.; WYPYCH, F.; RAMOS, L. P. Catalisadores heterogêneos para a produção de monoésteres Graxos (Biodiesel). **Química Nova**, v. 34(3), p. 477-486, 2011

COSTA NETO, P. R., ROSSI, L. F. S., ZAGONEL, G. F. RAMOS, L. P. Produção de biocombustível alternativo ao óleo diesel Através da transesterificação de óleo de soja usado em Frituras. **Química Nova**, v. 23(4), p. 531-537, 2000.

COSTA, A. A.; BRAGA, P. R. S.; MACEDO, J. L.; DIAS, J. A.; DIAS, S. C. L.; **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 147, p. 142–148, 2012.

COSTA, A. C. F. M., *et al.*; Síntese, por reação de combustão em forno de microondas, de nanoferritas de níquel dopadas com cromo. **Cerâmica**. v 55, p. 78 - 83, 2009

COSTA, G. C. C.; **Síntese, caracterização estrutural, termoquímica elétrica de materiais cerâmicos para célula a combustível de oxido solido** Tese de doutorado. Departamento de Tecnologia Nuclear de Materiais. Instituto de pesquisas energéticas e nucleares. Universidade de São Paulo – São Paulo, 2010

DA SILVA, M. D. P.; **Síntese e caracterização do sistema espinélio $\text{Co}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x = 1,0, 0,75, 0,50, 0,25, 0,0$) pelo método dos precursores poliméricos**, Dissertação de mestrado. Programa de Pós-Graduação em Química-Universidade Federal do Maranhão -São Luís, 2012

DI SERIO, M.; TESSER, R.; CASALE, L.; D'ANGELO, A.; TRIFUOGGI, M. & SANTACESARIA, E.; Heterogeneous Catalysis in Biodiesel Production: The Influence of Leaching. **Topics in catalysis**, v. 53, p. 811, 2010.

DIAS, J. M.; ALVIM-FERRAZ, M. C. M.; ALMEIDA, M. F.; DÍAZ, J. D. M.; POLO, M. S.; UTRILLA, J.; R. Selection of heterogeneous catalysts for biodiesel production from animal fat. **Fuel**. v. 94, p. 418–425, 2012

DOMINGUES, S.; PEREIRA, T. J.; FLORENTINO, A. O.; CAVALHEIRO, A. A.; SAEKI, M. J.; Caracterização estrutural da cerâmica $\text{Ti}(\text{Sm}_{0,2}\text{Ce}_{0,8})_{1-x}\text{O}_2$ pelo método de Rietveld. **Cerâmica** (São Paulo. Impresso), v. 53, p. 205-211, 2007.

DUPONT, J. A. Catálise no Brasil nos últimos 25 anos: uma história de sucesso. **Química Nova**, v.25, p.12-13, 2002.

FAJARDO, H. V.; LONGO E.; LEITE, E. R.; LIBANORI, R.; PROBST, L. F. D.; CARREÑO, N. L. V. Synthesis, characterization and catalytic properties of nanocrystalline Y_2O_3 -coated TiO_2 in the ethanol dehydration reaction. **Materials Research**. v. 15(2), p. 285-290, 2012.

FECHETE, I., WANG, Y., VEDRINE, J. C. The past, present and future of heterogeneous catalysis. **Catalysis Today**, v. 189, p. 2– 27, 2012

FERNANDES, S. A., CARDOSO, A. L., SILVA, M. J. DA. A novel kinetic study of $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ - catalyzed oleic acid esterification with methanol via ^1H NMR spectroscopy. **Fuel Processing Technology**, v. 96, p. 98–103, 2012

FERRARI, R. A.; OLIVEIRA, V. S.; SCABIO, A. Biodiesel de soja: taxa de conversão em ésteres etílicos, caracterização físico-química e consumo em gerador de energia. **Química Nova**, v. 28, n. 1, p. 13-19, 2005.

GONÇALVES, J. A.; RAMOS, A. L. D. ROCHA, L. L. L., DOMINGOS, A. K., MONTEIRO, R. S. PERES, J. S., FURTADO, N. C., TAFT, C. A., ARANDA, D. A. G. Niobium oxide solid catalyst: esterification of fatty acids and modeling for biodiesel production. **Journal of Physical. Organic Chemistry**, v. 24, p. 54-64, 2010.

GONÇALVES JUNIOR, P. R. G., RANGEL, J. H. G., OLIVEIRA, M. M., AZEVEDO, E., DOS SANTOS, L. P. S., LONGO, E. Síntese de pigmentos pretos à base de Fe, Co e Cr pela rota dos precursores poliméricos. **Cerâmica**, 52(324), 2006, 93 - 297.

GONCALVES, R. F.; GODINHO, M. J.; LEITE, E. R.; MACIEL, A. P.; LONGO, E.; VARELA, J. A.; Nanocoating of Al_2O_3 additive on ZrO_2 powder and its effect on the sintering behaviour in ZrO_2 ceramic. **Journal of Materials Science**, v. 42, p. 2222-2225, 2007.

GREMILLARD, L.; CASADEI, R.; SAIZ, E.; TOMSIA, A. P.; Elaboration of self-coating alumina-based porous ceramics. **Journal of Materials Science**, v. 41 (16), p. 5200-5207, 2006

GUASTALDI, A. C, APARECIDA, A. H.; Fosfatos de cálcio de interesse biológico: importância como biomateriais, propriedades e métodos de obtenção de recobrimentos, **Química Nova**, v. 33(6), p. 1352 – 1358, 2010

HÁJEK, M.; SKOPAL, F.; CAPEK, L.; CERNOCH. M.; KUTÁLEK P.; Ethanolysis of rapeseed oil by KOH as homogeneous and as heterogeneous catalyst supported on alumina and CaO. *Energy* (2012) (Article in press)

HANKARE, P.P. *et al*;. Magnetic and dielectric properties of nanophase manganese-substituted lithium ferrite. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 321(19), p. 3270-3273, 2009

HECK, A. L., TAFFAREL, S. R., HOFFMANN, R., PORTUGAL JUNIOR, U. L., JAHN, S. L.,FOLETTTO, E. L. Síntese do espinélio $MgAl_2O_4$ via "sol-gel". **Cerâmica**, 51(318), 2005, 117 -1 20.

HELWANI, Z., OTHMAN, M.R., N. AZIZ, KIM, J., FERNANDO, W.J.N. Solid heterogeneous catalysts for transesterification of triglycerides with methanol: A review. **Applied Catalysis A: General**, v. 363, p. 1–10, 2009

HIRATSUKA, R. S., SANTILLI, C. V., PULCINELLI, S. H. Processo Sol-Gel: Uma visão Físico-química., **Química Nova**, 18(2), 1985, 171 - 180.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA: Abate de bovinos no Brasil. Brasília: IBGE, 2009. Disponível em: <www.ibge.gov.br>. Acessado em dezembro 2009.

ITO, S., FUJIMORI, T., NAGASHIMA, K., YUZAKI, K., KUNIMORI, K.. Strong rhodium–niobia interaction in Rh/Nb_2O_5 , Nb_2O_5-Rh/SiO_2 and $RhNbO_4/SiO_2$ catalysts application to selective CO oxidation and CO hydrogenation. **Catalysis Today**, v. 57, p. 247–254, 2000

IUPAC, International Union of Pure and Applied Chemistry, Handbook, v.2, nº 2, p.57, 1976.

JEHNG, J. M.; WACHS, I. E. Molecular design of supported niobium oxide catalysts. **Catalysis Today**, v. 16 (3-4), p. 417-426, 1993.

JEHNG, J., TUREK, A. M., WACHS, I. E.. Surface modified niobium oxide catalyst: synthesis, characterization, and catalysis. **Applied Catalysis A: General**, v. 83, p. 179-200, 1992

JOVANOVIC, D.; RADOVIC, R.; MARES, L.; STANKOVIC, M.; MARKOVIC, B. Nickel hydrogenation catalyst for tallow hydrogenation and for the selective hydrogenation of sunflower seed oil and soybean oil. **Catalysis Today**. v. 43 21-28, 1998.

KARMAKAR, A.; KARMAKAR, S.; MUKHERJEE, S. Properties of various plants and animals feedstocks for biodiesel production. **Bioresource Technology**. v. 101, p. 7201–7210, 2010

KOUZU, M.; KASUNO, T.; TAJIKA, M.; SUGIMOTO, Y.; YAMANAKA, S.; HIDAHA, J. Calcium oxide as a solid base catalyst for transesterification of soybean oil and its application to biodiesel production. *Fuel*. V. 87 n. 12 p. 2798-2806, 2008.

KRAUSE, L. C., **Desenvolvimento do processo de produção de biodiesel de origem animal**. Tese de doutorado – Programa de Pós-Graduação em Química. Universidade Federal do Rio Grande do Sul - Rio Grande do Sul, 2008

LAM, M. K.; LEE, K. T.; MOHAMED, A. R. Homogeneous, heterogeneous and enzymatic catalysis for transesterification of high free fatty acid oil (waste cooking oil) to biodiesel: A review. **Biotechnology Advances**, v.28, p.500–518, 2010

LANFREDI, S.; BRITO, I. A. O.; POLINI, C.; NOBREA, M. A. L. Deriving the magnitude of niobium off-center displacement in ferroelectric niobates from infrared spectroscopy. **Journal of Applied Spectroscopy**, v. 79(2), 2012

LIU, Y., LOTERO, E., GOODWIN, J. G. JR., MO, X., Transesterificação de gorduras de aves com metanol utilizando catalisadores de hidrotalcite Mg-Al derivados, **Applied Catalysis A: General**, v. 331, p. 138-148, 2007

LIZUKA, T.; HATTORI, H.; OHNO, Y.; SOHMA, J.; TANABE, K. Basic sites and reducing sites of calcium oxide and their catalytic activities **Journal of Catalysis**, v. 22, p. 130–139, 1971

LOPES, F. W. B.; **Estudo dos óxidos $A_2B_2O_7$ e ABO_3 a base de terras raras, para aplicações térmicas e catalíticas a altas temperaturas**. Tese de doutorado – Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte - Natal, 2011

LOPES, I. S. **Estudo de catalisadores Pt-In/Nb₂O₅ na conversão de hidrocarbonetos**. Dissertação de Mestrado: Físico-Química, Universidade Federal Fluminense, Niterói, 2003.

MACIEL, A. P.; LEITE, E. R.; LONGO, E.; VARELA, J. A.; Método sol-gel modificado para obtenção de alumina nanoencapsulada com terras raras. **Cerâmica**, v. 51, p. 52-57, 2005

MARCINIUK, L. L., **Catalisadores heterogêneos ácidos inéditos para a produção de ésteres metílicos e etílicos de óleos vegetais**, Dissertação de mestrado. Instituto de Química. Universidade de Campinas –Campinas, 2007

MARZON, T. **Obtenção de PZN com fase e microestrutura controladas**. 2007. 142f. Dissertação de mestrado – Universidade Estadual Paulista - São Paulo, 1997

MATH, M. C., KUMAR, S. P., CHETTY, S. V. Technologies for biodiesel production from used cooking oil – a review. **Energy for Sustainable Development**, v. 14, p. 339–345, 2010.

MATTIELLO, G. D. **Obtenção e caracterização de fibras submicrométricas de óxido de cério dopadas com cobalto**. Monografia. Universidade Federal do Rio Grande do Sul - Porto Alegre, 2011.

MCCABE, W. L.; SMITH, J. C.; HARRIOTT, P. **Unit operations of chemical engineering**. 5th ed. McGraw-Hill, Inc. 1993.

MCCONNEL A. A., Anderson J. S., Rao C. N. R. Raman spectra of niobium oxides. **Spectrochimica Acta, Part A**, v. 32, p. 1067, 1976

MELO JÚNIOR, C. A. R. **Esterificação catalítica e não-catalítica para síntese de biodiesel em reator micro-ondas**. Dissertação de mestrado. Universidade Tiradentes – Sergipe, 2008

MELO JÚNIOR, C. A. R.; ALBUQUERQUE, C. E. R.; CARNEIRO, J. S. A.; DARIVA C.; FORTUNY, M.; SANTOS, A. F.; EGUES, S. M. S.; RAMOS, A. L. D. Solid-acid-catalyzed esterification of oleic acid assisted by microwave heating. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 49(23), p. 12135-12139, 2010

MOOTABADI. H.; SALAMATINIA, B.; BHATIA, S.; ABDULLAH, A. Z. Ultrasonic-assisted biodiesel production process from palm oil using alkaline earth metal oxides as the heterogeneous catalyts. **Fuel**, v. 89, p. 1818–1825, 2010

MORAES, M. S. A., **Biodiesel de sebo: Avaliação de propriedades e testes de consumo em motor a diesel**. Dissertação de mestrado. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Rio Grande do Sul, 2008.

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

MOUZINHO, A. M. C.; **Produção de biodiesel a partir do óleo vegetal de babaçu (orbignya martiniana) empregando catalisadores heterogêneos comerciais**. Dissertação de mestrado. Universidade Federal do Maranhão - São Luis, 2007.

MUILWIJK, K. F.; KAMER, P. C. J.; Van LEEUWEN, P. W. N. M. A bulky phosphite-modified rhodium catalyst for the hydroformylation of unsaturated fatty acid esters. **Journal of American Oil Chemists' Society**. v. 74, p. 223-228, 1997

NASCIMENTO, U. M. E. **Estudo e otimização do processo de produção de biodiesel metílico de óleo de coco babaçu com aquecimento por microondas usando um Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR)**. Dissertação de mestrado. Programa de Pós-Graduação. Universidade Federal do Maranhão - São Luís, 2008

NEIVA, L. S., *et al*; Reforma catalítica do metano sobre $1,5\%Ni/\alpha-Al_2O_3$ dopado com elementos metálicos diferentes. **Cerâmica**, 58 (346), 2012, 186 - 194.

NIKOLIC, L.; RADONJIC, L. Alumina strengthening by silica sol-gel coating. **Thin Solid Films**, v. 295 (1-2), p. 101-103, 1997

NOWAK, I.; ZIOLEK; M. Niobium Compounds: Preparation, Characterization, and Application in Heterogeneous Catalysis. **Chemical Review**, v.99, p. 3603-3624, 1999

OKAZAKI, S; OKUYAMA, T.; **Bulletin of the Chemical Society of Japan**, v. 56 (7), p. 2159-2160, 1983.

PECHINI, M., Method of preparing lead and alkaline earth titanates and niobates and coating method using the same to form a capacitor. **Us Patent. No. 3330697**, 1967.

PEGORETTI, V. C. B.; **Síntese e caracterização de ferritas Dopadas com estanho**. Dissertação de mestrado. Departamento de Química - Instituto de Química de Ciências Exatas, Universidade Federal de Minas Gerais - Belo Horizonte, 2008

PEREIRA, M. M., PEREIRA, E. B., LAU, L. Y., SCHMAL, M. The nickel–niobia–silica interactions at low nickel contents. **Catalysis Today**, v. 57, p. 291–296, 2006

PING, Y., CHEN, L., WANG, Z, QU, R., LIU, X., REN, S. Production of biodiesel by esterification of oleic acid with ethanol over organophosphonic acid-functionalized silica. **Bioresource Technology**, v. 110, p. 258–263, 2012

PUNA, J. F.; GOMES, J. F.; CORREIA, J. N.; DIAS, A. P. S.; BORDADO, J. C. Advances on the development of novel heterogeneous catalysts for transesterification of triglycerides in biodiesel. **Fuel**, v.89, p.3602-3606, 2010.

RANGEL, J. H. G, SANTOS, H. C. C, OLIVEIRA, M. M.; LONGO, E. Síntese e caracterização estrutural de SnO_2 dopado com Ni . **Holos**, v. 4, p. 112-127, 2011

REDA, S. Y.; CARNEIRO, P. I. B. Óleos e gorduras: Aplicações e implicações. **Revista Analytica**, nº 27, 2007.

ROCHA, L. A.; **Materiais meso-estruturados luminescentes**, Tese de doutorado. Instituto de Química; Universidade Estadual Paulista - Araraquara, 2010

ROSSET, G. I., **Produção de biodiesel empregando biocatálise via reações de esterificação e transesterificação**- Dissertação de mestrado. Instituto de Química de São Carlos- USP – São Carlos, 2011

SANTOS, A. G.; **Desenvolvimento de uma rota química alternativa de síntese de $SrCo_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-\delta}$ e $LaNi_{0,3}Co_{0,7}O_{3-\delta}$ para aplicação na reação de oxidação do CO**. Dissertação de mestrado. Departamento de engenharia química. Universidade Federal do Rio Grande do Norte – Rio Grande do Norte, 2010

SEMWAL, S., ARORA, A. K., BADONI, R P., TULI, D. K. Biodiesel production using heterogeneous catalysts. **Bioresource Technology**, v.102, p. 2151–216, 2011

SEPÚLVEDA, J. H.; VERA, C. R.; YORI, J. C.; BADANO, J. M. $H_3PW_{12}O_{40}$ (HPA), an efficient and reusable catalyst for biodiesel production related reactions. Esterification of oleic acid and etherification of glycerol. **Química Nova**, v. 34 (4), p. 601-606, 2011

SOLDI, R. A.; OLIVEIRA, A. R. S.; RAMOS, L. P. OLIVEIRA, M. A. F. C. Soybean oil and beef tallow alcoholysis by acid heterogeneous catalysis. **Applied Catalysis A: General**. v. 361, p. 42–48, 2009

SOMMA, F.; STRUKUL, G.; Niobium containing micro-, meso- and macroporous silica materials as catalysts for the epoxidation of olefins with hydrogen peroxide. **Catalysis Letters**, v. 107 (1-2), p. 73-81, 2006.

SOMORJAI, G. A., RIOUX, R. M. High technology catalysts towards 100% selectivity Fabrication, characterization and reaction studies **Catalysis Today**, v. 100, p. 201–215, 2005

SU, M., YANG, R., LI, M. Biodiesel production from hempseed oil using alkaline earth metal oxides supporting copper oxide as bi-functional catalysts for transesterification and selective hydrogenation. **Fuel**, v. 103, p. 398-407, 2013

SUPPES, G. J.; DASARI, M. A.; DOSKOCIL, E. J.; MANKIDY, P. J. and GOFF, M. J. Transesterification of soybean oil with zeolite and metal catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v.257, p.213–223, 2004.

TANABE, K. Catalytic properties of niobium materials and related subjects: proceedings of the second international symposium of niobium compounds. **Catalysis today**; v. 28, p. 1-205, 1996.

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

TEIXEIRA, S. **Modificações catalíticas de óleos vegetais para produção de insumos químicos**, Tese de doutorado Universidade de Campinas - Campinas, 2006

TEIXEIRA, V. G., COUTINHO, F. M. B., GOMES. A. S. Principais métodos de caracterização da porosidade de resinas à base de divinilbenzeno. **Química Nova**, v. 24, p. 808-818, 2001.

TONIOLO, F. S. **Óxidos mistos do tipo perovskita para a geração de gás de síntese**. 2010. 209f. Tese de doutorado. Universidade Federal do Rio de Janeiro - Rio de Janeiro, 2010.

VENKAT REDDY, C.R., OSHEL, R., VERKADE, J. G. Sala com Temperatura de Conversão Do Óleo de soja e Gordura de aves parágrafo biodiesel catalisada por óxidos de cálcio nanocristalinos, **Energy Fuels**, v. 20, p. 1310-1314, 2006

VENKATACHARI, K. R, *et al.*; A combustion synthesis process for synthesizing nanocrystalline zirconia powders **Journal of Materials Research**, v. 10,p. 748–755, 1995

VISHAL, M., SATNAM, S., AMJAD, A., Biodiesel from mutton fat using KOH impregnated MgO as heterogeneous catalysts. **Renewable Energy**, v. 36, p. 2253-2258, 2011

WACHS, I. E. Recent Conceptual advances in the catalysis science of mixed metaloxide catalytic materials. **Catalysis Today**, v. 100, p. 79-94, 2005.

WACHS, I. E.; CHEN, Y.; JHENG, J. M; BRIAND, L. E.; TANAKA, T. Molecular structure and reactivity of the group V metal oxides. **Catalysis today**, v. 78 p. 13-24, 2003.

WANG, S. F.; HSU, Y. F.; YANG, T. C. K.; CHANG, C. M.; CHEN, Y.; HUANG, C. Y.; YEN, F. S.; Silica coating on ultrafine alpha-alumina particles. **Materials Science and Engineering A**, v. 395 (1-2), p. 148-152, 2005

WEBER, E.; HUANG, M.H.; WU, Y.Y.; HEICK, H.N.; TRAN, N.; YANG, P.D. Catalytic growth of niobium oxide nanowires by vapor transport. **Advanced Materials** v 13, 2001, 113p.

WEBER, I. T. ; MACIEL, A. P. ; LISBOA FILHO, P. N. ; LONGO, E. ; LEITE, E. R. ; SANTOS, C. O.; MANIETTE, Y. ; SCHREINER, W. H.; **Nano letters**, v. 2, p. 969-973, 2002

YANG, R.; SU, M.; LI, M.; ZHANG, J.; HAO, X.; ZHANG, H. One-pot process combining transesterification and selective hydrogenation for biodiesel production from starting material of high degree of unsaturation. **Bioresour Technol**. v 101, p. 5903–5909, 2010

YASUDA, M. T., HASEGAWA, H. L., PAULIN, P. I., MORELLI, M. R. Efeito da variação estequiométrica na formação de ferritas BaM produzidas pelo método SHS e pelo método cerâmico tradicional. **Cerâmica**. v. 53 (328),p. 404 – 410, 2010

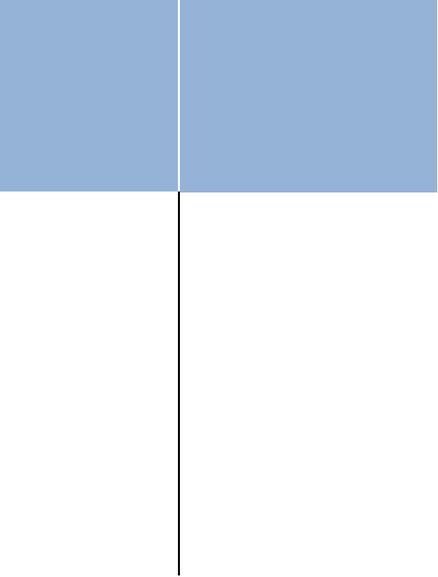
YOOSUK, B; KRASAE. B. P.; UDOMSAP, P.; VIRIYA-EMPIKUL, N.; FAUGNAWAKIJ, K.; Magnesia modified with strontium as a solid base for transesterification of palm olein. **Chemical engineering journal**. V. 162, p. 58 - 66.

ZAKARIA, M., YASIR, A., ELSHEIKH, M. A. B., YUSUP, S. M. I., MUTALIB, A., MUHAMMAD, N. A Bronsted ammonium ionic liquid-KOH two-stage catalyst for biodiesel synthesis from crude palm oil. **Industrial Crops and Products**, v. 41, p. 144– 149, 2013

ZHANG, G.; HATTORI, H.; TANABE. K. Aldol addition of acetone, catalyzed by solid base catalysts: magnesium oxide, calcium oxide, strontium oxide, barium oxide, lanthanum oxide and zirconium oxide. **Applied Catalysis**, v. 36, p. 189–197, 1988

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

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



[ANEXOS]

ANEXO 1

TABELA DE DECONVOLUÇÃO DA ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO

Composto	Modos Vibracionais
CB5N7	452.9
	499.4
	577.7
	693.7
	848.6

Composto	Modo Vibracional
CC5N7	459.7
	569.7
	673.3
	740.9
	800.6
	882.2

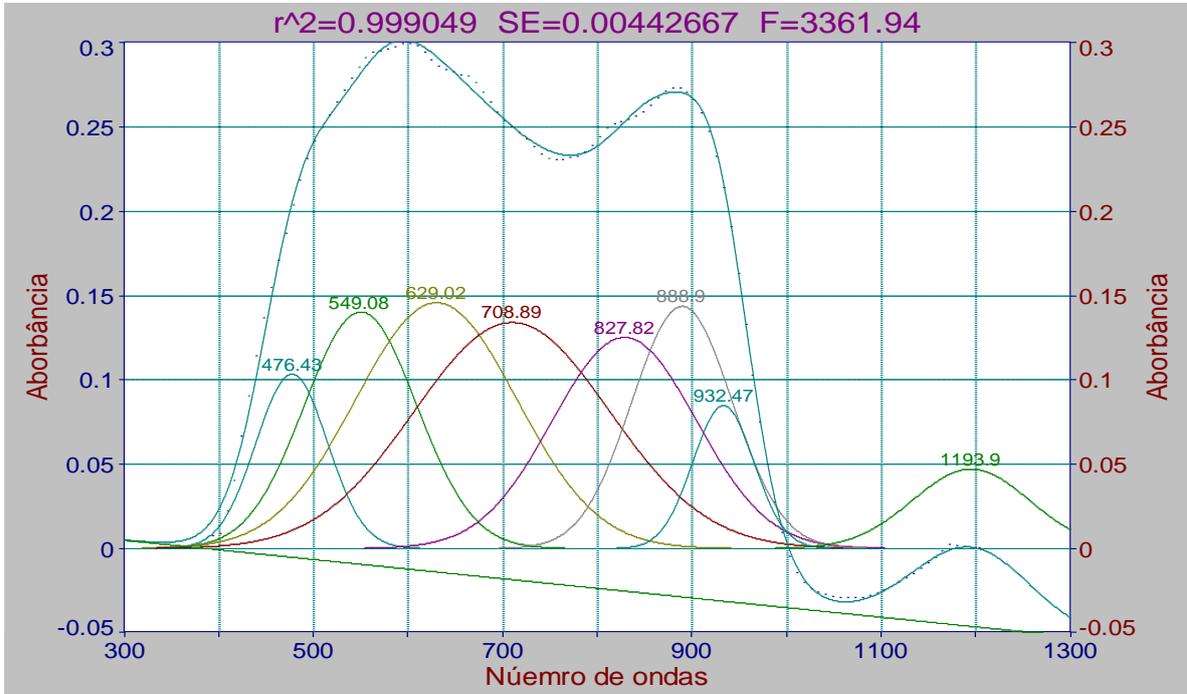
Composto	Modo Vibracional
NC5N7	428.7
	467.0
	554.8
	675.6
	759.8
	806.3
	864.1

Composto	Modo Vibracional
NB5N7	453.9
	518.5
	595.3
	687.2
	811.4
	857,6

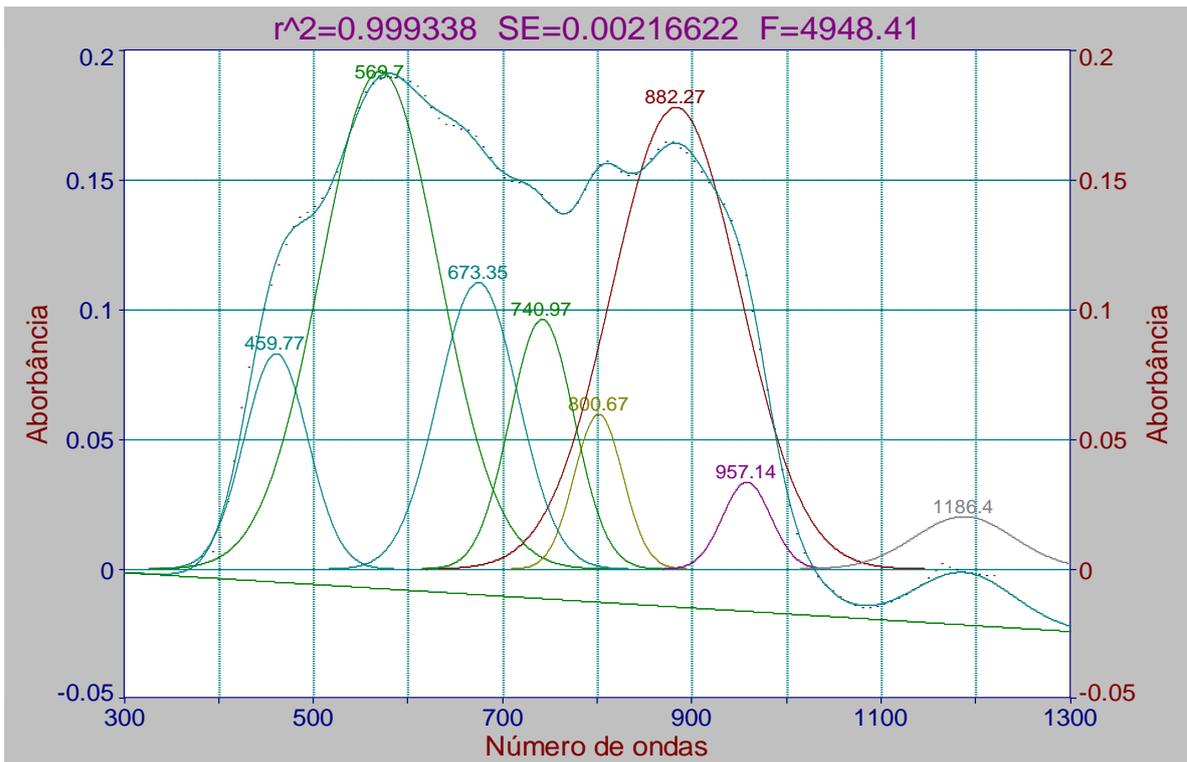
ANEXO 2

DECONVOLUÇÃO DOS ESPECTROS NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO DOS CATALISADORES a) CB5N7, b) CC5N7, c) NC5N7 e d) NB5N7.

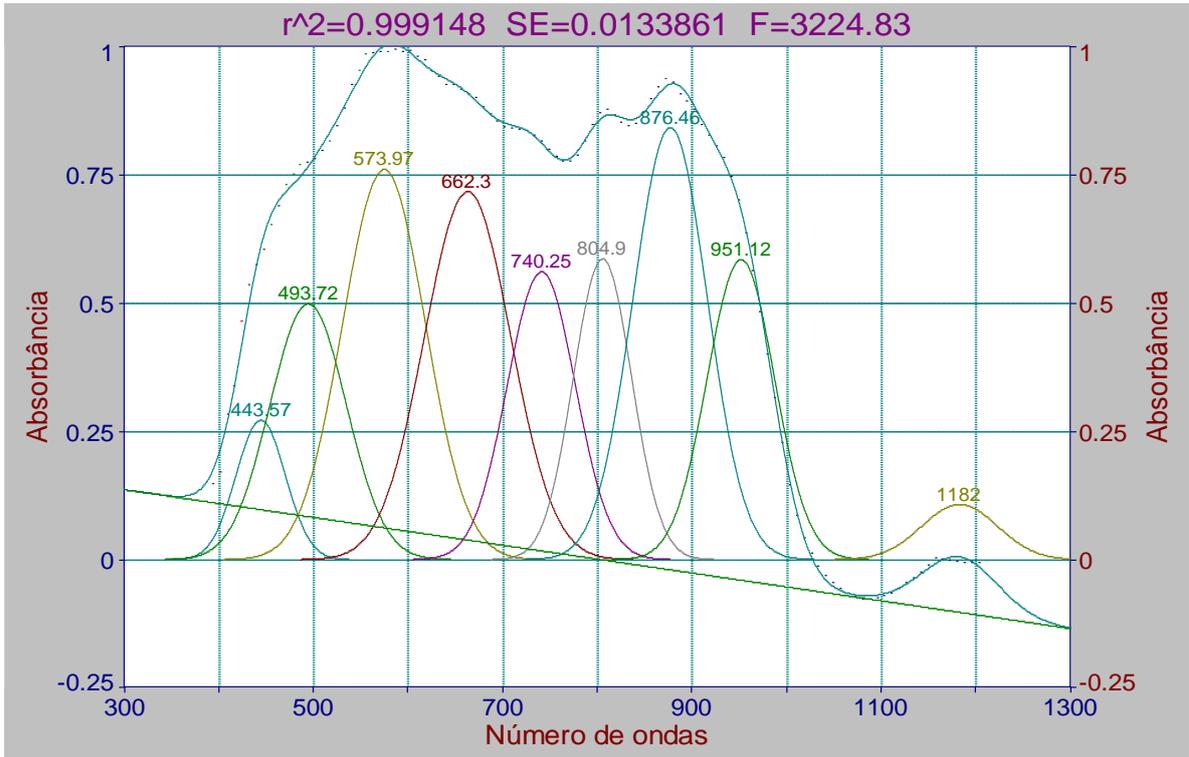
a) CB5N7



b) CC5N7



c) NC5N7



d) NB5N7

