

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DO CENTRO-OESTE, UNICENTRO-PR**

**ESTUDO DAS VARIÁVEIS DA PRODUÇÃO DE BIODIESEL**  
**DISSERTAÇÃO DE MESTRADO**

**ALINE VIOMAR**

**GUARAPUAVA-PR**

**2013**

**ALINE VIOMAR**

**ESTUDO DAS VARIÁVEIS DA PRODUÇÃO DE BIODIESEL**

Dissertação apresentada à Universidade Estadual do Centro-Oeste, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Bioenergia, área de concentração em Biocombustíveis, para a obtenção do título de Mestre.

Prof. Dr. Paulo Rogério Pinto Rodrigues

GUARAPUAVA-PR

2013

## **Dedicatória**

*Aos meus pais pela confiança, apoio  
e amor.*

*Ao Paulo Vitor por todo carinho  
e compreensão.*

## AGRADECIMENTOS

Ao professor Paulo Rogério Pinto Rodrigues, não apenas pela orientação e pelos dias de trabalho e dedicação em prol desta pesquisa, mas também pela sua amizade, pelos sábios conselhos e pela paciência dedicada a mim em todos estes anos em que trabalhamos juntos. Obrigada, profe!

À minha família, em especial, aos meus pais, Luiz e Aparecida. Palavras não são suficientes para expressar a gratidão que sinto. Obrigada por tudo!

Ao Paulo Vitor por todo carinho e compreensão nos dias de trabalho. Por me ajudar em tudo que preciso, sendo sempre amável e prestativo. Obrigada, amor!

Ao Everson do Prado Banczek, idealizador do processo de catalise heterogênea proposto neste trabalho, por confiar em mim para o seu desenvolvimento, por toda a ajuda e discussões relacionadas a este trabalho e pela sua inestimável amizade. Valeu, Everson!

Ao Tiagão por me auxiliar com os ensaios de cromatografia.

Ao André por ser sempre prestativo, esclarecendo as minhas dúvidas, lendo o meu trabalho e também por toda ajuda com o estudo estatístico.

À Amanda Cantos Lopes e Andressa Galli pelas agradáveis conversas no R.U. que tornaram os dias de trabalho mais leves.

Aos amigos: Valquíria, Maurício, Mel, Mari, Jr, Amanda, Fábio, Marcelo Russo, Cíntia, Marilei, André, Guilhermão, Bia, Larissa, Nayara, Marcelo Grassi, Andressa, Pri, Douglas, Maico, Aline e Jully, que sempre me animaram nos momentos de tristeza, me incentivaram a continuar neste caminho e estiveram comigo nos momentos de descontração.

À CAPES pela concessão de bolsa durante o desenvolvimento desta pesquisa.

E a todos que de alguma maneira contribuíram para este trabalho.

## SUMÁRIO

<b>Lista de Figuras</b> .....	<b>i</b>
<b>Lista de Tabelas</b> .....	<b>iii</b>
<b>Resumo</b> .....	<b>v</b>
<b>Abstract</b> .....	<b>vi</b>
<b>1. Introdução</b> .....	<b>1</b>
<b>2. Objetivos</b> .....	<b>3</b>
<b>3. Referencial Teórico</b> .....	<b>4</b>
3.1 Biodiesel .....	4
3.2 Transesterificação.....	5
3.2.1 Variáveis do processo de transesterificação.....	8
3.2.1.1 <i>Álcool</i> .....	8
3.2.1.2 <i>Agitação</i> .....	8
3.2.1.2.1 <i>Ultrassom</i> .....	8
3.2.1.3 <i>Catalisadores</i> .....	9
3.2.1.3.1 <i>Catálise Homogênea</i> .....	11
3.2.1.3.2 <i>Catálise Enzimática</i> .....	13
3.2.1.3.3 <i>Catálise Heterogênea</i> .....	13
3.3 Pentóxido de Nióbio.....	16
3.3.1 Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> como catalisador de reações de esterificação e transesterificação.....	17
3.4 Obtenção do catalisador – sol-gel.....	19
3.4.1 Método Pecchini.....	20
3.5 Considerações Finais.....	21
<b>4. Metodologia</b> .....	<b>22</b>
4.1 Produção de biodiesel via catálise homogênea.....	22
4.2 Produção de biodiesel via catálise heterogênea.....	24

4.2.1	Obtenção do catalisador heterogêneo.....	24
4.2.2	Obtenção de combustíveis alternativos via catálise heterogênea.....	25
4.3	Estudo quimiométrico e teor de éster.....	26
4.3.1	Cromatografia Gasosa acoplada ao espectro de massa.....	26
4.3.2	Espectroscopia na região do Infravermelho (IV).....	27
4.4	Caracterização do catalisador sólido.....	27
4.4.1	Difração de raio X.....	27
4.4.2	Microscopia Eletrônica de Varredura e EDS.....	27
4.5	Caracterização físico-química do biodiesel.....	27
4.5.1	Cor e Aspecto Visual.....	28
4.5.2	Potencial Hidrogeniônico (pH).....	28
4.5.3	Massa Específica.....	28
4.5.4	Ponto de Fulgor.....	28
4.5.5	Condutividade.....	28
4.5.6	Estabilidade Oxidativa.....	28
<b>5.</b>	<b>Resultados e Discussões – Catálise Homogênea.....</b>	<b>30</b>
5.1.	Estudo das Variáveis.....	30
5.2	Caracterização do biodiesel.....	35
5.2.1	Teor de éster.....	35
5.2.2	Estabilidade oxidativa.....	36
5.2.3	Estudo Cinético.....	37
5.2.4	Testes físico-químicos.....	42
<b>6.</b>	<b>Resultados e discussões – desenvolvimento e caracterização do catalisador sólido.....</b>	<b>45</b>
6.1	Obtenção do catalisador.....	45
6.2	Caracterização do catalisador.....	46
6.2.1	Teste de transesterificação por catálise heterogênea - Variação da temperatura.....	46

6.3	Método sol-gel.....	50
6.4	Tratamento térmico.....	54
<b>6.</b>	<b>Conclusões .....</b>	<b>57</b>
<b>7.</b>	<b>Sugestões para trabalhos futuros.....</b>	<b>58</b>
<b>8.</b>	<b>Referências Bibliográficas .....</b>	<b>59</b>
<b>9.</b>	<b>Anexos</b>	<b>64</b>
	Anexo 1 - Espectros de massa para os compostos encontrados na amostra 10 de biodiesel mostrados na tabela 4, pagina 36.....	65
	Anexo 2 – Principais componentes encontrados na amostra de óleo submetida ao teste de transesterificação a 80, 100 e 130 apresentados nas Tabela 8, 9 e 10, página 47.....	67
	Anexo 3 – Principais componentes encontrados na amostra de óleo submetida ao teste de transesterificação à temperatura de 150 °C apresentado na tabela 11, página 48.....	69
	Anexo 4 – Hidrocarbonetos encontrados nas amostras de óleo analisadas após tratamento térmico apresentados na Tabela 15, página 53.....	71
	Anexo 5 – Ésteres detectados nas amostras após tratamento térmico apresentados na tabela 16, página 54.....	75
	Anexo 6 – Curriculum Vitae – Aline Viomar.....	76

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b> Reação de formação de ésteres via transesterificação.....	5
<b>Figura 2.</b> Representação das reações que ocorrem na transesterificação de triglicerídeos.....	6
<b>Figura 3.</b> Esquema da variação de energia no avanço da reação pelo uso de catalisadores.....	10
<b>Figura 4.</b> Representação esquemática do mecanismo da transesterificação de triglicerídeos por catálise básica.....	11
<b>Figura 5.</b> Mecanismo de uma reação de transesterificação via catálise ácida.....	12
<b>Figura 6.</b> Mecanismo de esterificação de ácidos graxos por catalisadores heterogêneos ácidos.....	15
<b>Figura 7.</b> Representação das etapas envolvidas no método Pechini.....	20
<b>Figura 8.</b> Fluxograma do processo de produção do biodiesel via catálise homogênea.....	22
<b>Figura 9.</b> Fluxograma do processo de obtenção do catalisador de nióbio.....	24
<b>Figura 10.</b> Foto do reator utilizado para a produção de biodiesel via catalise heterogênea a alta temperatura.....	25
<b>Figura 11.</b> Representação esquemática do processo de obtenção de ésteres via catálise heterogênea.....	26
<b>Figura 12.</b> Representação esquemática do funcionamento do Rancimat <sup>®</sup> (Adaptado de JAIN e SHARMA, 2010).....	29
<b>Figura 13.</b> Resposta em forma de Cubo para o estudo estatístico do biodiesel de soja obtido por agitação magnética.....	32
<b>Figura 14.</b> Gráficos de interação entre os fatores temperatura e solvente quando se utiliza agitação magnética e catalisadores KOH (A) e CH <sub>3</sub> O <sup>-</sup> (B).....	33
<b>Figura 15.</b> Resposta em forma de Cubo para o estudo estatístico do biodiesel de soja obtido por agitação ultrassônica.....	34
<b>Figura 16.</b> Gráficos de interação entre os fatores temperatura e solvente quando se utiliza agitação ultrassônica e catalisadores KOH (A) e CH <sub>3</sub> O <sup>-</sup> (B).....	35
<b>Figura 17.</b> Curvas de condutividade obtidas para o biodiesel em diferentes temperaturas.....	37



<b>Figura 18.</b> Gráfico de ordem zero (a) e primeira (b) para a amostra 10 de biodiesel a temperatura de 90 °C.....	38
<b>Figura 19.</b> Gráfico de primeira ordem para a amostra 10 de biodiesel a temperatura de 100 °C.....	39
<b>Figura 20.</b> Gráfico de primeira ordem para a amostra 10 de biodiesel a temperatura de 110 °C.....	40
<b>Figura 21.</b> Gráfico de primeira ordem para a amostra 10 de biodiesel a temperatura de 120 °C.....	41
<b>Figura 22.</b> Energia de ativação para o biodiesel obtido por catálise homogênea.....	42
<b>Figura 23.</b> Imagem da amostra referente ao ensaio 6 do planejamento experimental.....	43
<b>Figura 24.</b> Espectro de infravermelho obtido para a amostra de biodiesel.....	44
<b>Figura 25.</b> Imagem da superfície do alumínio recoberta pelo catalisador de nióbio.....	45
<b>Figura 26.</b> Difrátogramas de raio x para a amostra revestida por catalisador sólido a base de nióbio comparada com a amostra de $\text{Nb}_2\text{O}_5$ comercial em pó.....	46
<b>Figura 27.</b> Microscopia eletrônica de varredura com aumento de 1000 vezes para as amostras de alumínio revestidas com catalisador sólido nas proporções estudadas.....	50
<b>Figura 28.</b> Microscopia eletrônica de varredura da superfície do alumínio tratado com sol-gel (A) sem e (B) com tratamento térmico.....	55

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1:</b> Composição dos principais óleos utilizados na obtenção de biodiesel.....	7
<b>Tabela 2:</b> Planejamento experimental para a avaliação das variáveis: temperatura, solvente, catalisador e agitação, na catálise homogênea.....	23
<b>Tabela 3.</b> Planejamento experimental das variáveis temperatura, solvente, catalisador e agitação na obtenção do biodiesel via catálise básica.....	31
<b>Tabela 4.</b> Compostos encontrados na amostra de biodiesel por espectrometria de massas.....	36
<b>Tabela 5.</b> Equações para o cálculo da ordem de reação utilizando a variação da condutividade.....	37
<b>Tabela 6.</b> Constantes de velocidade obtidas dos cálculos de ordem de reação para a oxidação do biodiesel.....	41
<b>Tabela 7.</b> Resultados dos testes físico-químicos realizados para a amostra de biodiesel referente ao ensaio 10.....	43
<b>Tabela 8.</b> Principais componentes encontrados na amostra de óleo submetida as seguintes temperaturas 80 °C. ....	47
<b>Tabela 9.</b> Principais componentes encontrados na amostra de óleo submetida as seguintes temperaturas 100 °C. ....	47
<b>Tabela 10.</b> Principais componentes encontrados na amostra de óleo submetida as seguintes temperaturas 130 °C. ....	47
<b>Tabela 11.</b> Principais componentes encontrados na amostra de óleo submetida ao teste de transesterificação à temperatura de 150 °C. ....	48
<b>Tabela 12.</b> Teor de éster obtido para a amostra de óleo submetida ao teste a 150 °C com o catalisador heterogêneo.....	49
<b>Tabela 13.</b> Porcentagens de elementos, obtidos por EDS, presentes nas amostras de alumínio com e sem a deposição do catalisador sólido.....	51
<b>Tabela 14.</b> Resultados dos ensaios de CG para as amostras de elo submetidas a teste de transesterificação na ausência e presença de diferentes proporções de Nb.....	52
<b>Tabela 15.</b> Hidrocarbonetos encontrados nas amostras de óleo analisadas após tratamento térmico. ....	53

<b>Tabela 16.</b> Ésteres formados nos testes de transesterificação para as proporções de complexo de nióbio estudadas.....	54
<b>Tabela 17.</b> Teor de éster obtido por CG para as amostras produzidas com catalisador a base de nióbio tratadas e não tratadas termicamente.....	56

## RESUMO

VIOMAR, A. **Estudo das Variáveis da Produção de Biodiesel**. 2013 76 p. Dissertação (Mestrado em Bioenergia) Universidade Estadual do Centro-Oeste, UNICENTRO. Guarapuava, PR.

O consumo de biodiesel aumenta a cada dia no Brasil, porém as condições de obtenção deste biocombustível ainda não estão bem definidas, podendo acarretar em problemas nos motores dos veículos. Desta maneira, o objetivo deste trabalho é estudar as variáveis: temperatura, catalisador e agitação, no processo de obtenção do biodiesel de óleo de soja. Para realizar os experimentos um planejamento experimental foi realizado utilizando o software Designe Expert® e a resposta foi em teor de éster. A caracterização do biodiesel foi realizada por Cromatografia Gasosa (CG), Infravermelho (IR) e testes físico-químicos. A caracterização do catalisador sólido foi realizada por Difração de Raio X (DRX), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Sistema de Energia Dispersiva (EDS). Os resultados indicaram que para a catálise homogênea com agitação magnética a melhor resposta foi para a amostra obtida a 70 °C, utilizando metóxido como catalisador e metanol como solvente, e para a agitação ultrassônica foi para a amostra obtida a 80 °C, KOH como catalisador e metanol como solvente. Já os testes realizados com o catalisador heterogêneo mostraram que o Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> não é promissor na obtenção de biodiesel, mas sim no craqueamento do óleo vegetal e a obtenção de hidrocarbonetos que podem ser utilizados como combustíveis alternativos.

**Palavras-chave:** biocombustível, pentóxido de nióbio, sol-gel, craqueamento, catalisadores.

## ABSTRACT

VIOMAR, A. **Study of Variables of Biodiesel Production**. 2013, 76 p. Dissertation (Master's Degree in Bioenergy) Midwest State University, Guarapuava, PR.

The consumption of biodiesel increases every day in Brazil, but the conditions for obtaining this biofuel are not well defined, and can result in problems in engines cars. Thus, the aim of this work is to study the variables: temperature, catalyst and mixing in the process of obtaining biodiesel from soybean oil. To perform the experiments an experimental design was performed using the software Designate Expert ® and the answer was in ester content. The characterization of Biodiesel was performed by gas chromatography (GC), infrared (IR) and physicochemical tests. The characterization of the solid catalyst was performed by X-Ray Diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and Energy Dispersive System (EDS). The results indicated that for homogeneous catalysis with magnetic stirring the best response was obtained for the sample at 70 ° C, using sodium methoxide as catalyst and methanol as solvent, and ultrasonic agitation was obtained for the sample at 80 ° C, KOH as a catalyst and methanol as solvent. The tests conducted with the heterogeneous catalyst showed that Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> is not feasible to obtain biodiesel, but in cracking of vegetable oil and the obtaining of hydrocarbons that can be used as alternative fuels.

**Key-words:** biofuel, niobium pentoxide, sol-gel, cracking, catalysts

## 1. INTRODUÇÃO

Atualmente a política mundial tem dado relevância para novas tecnologias que contribuam ecologicamente para um mundo sustentável e menos poluído. Devido à limitação das reservas petrolíferas e o conseqüente aumento dos preços do petróleo, os biocombustíveis tem sido alvo de intensas investigações. (SAMPAIO, 2008)

Um exemplo é o biodiesel que vem sendo apontado como o principal substituinte ao diesel de petróleo. A grande atenção dada por diversos pesquisadores a este biocombustível é bem justificada pela diminuição incontestável na emissão de poluentes, quando comparado ao diesel de petróleo. Além disso, países em desenvolvimento, como o Brasil, utilizam o transporte rodoviário como principal meio para deslocar seus produtos, especialmente, no setor agrônômico, que movimenta a economia do país.

A principal vantagem da utilização de biodiesel é a sua produção ter como base fontes renováveis como: óleos vegetais, resíduos de fritura ou gordura animal. A utilização de resíduos como matéria-prima reduz os custos com tratamento de esgotos e disposição de resíduos (FUKUDA *et. al*, 2001). A degradabilidade do combustível é outro ponto ao seu favor, alguns estudos mostram que o biodiesel de óleo de soja e canola são facilmente absorvidos no meio ambiente e que a utilização de misturas contendo 20% v/v de biodiesel no diesel, designado de B20 aumenta a biodegradabilidade do diesel na presença de água (GROBOSKI, 1998). Além disso, é um combustível menos tóxico, pois a utilização de biodiesel provoca redução substancial na emissão de monóxido de carbono e material particulado. Sabe-se que a utilização de 20% v/v de biodiesel ao diesel reduz a emissão de dióxido de carbono em 15,66% v/v (FUKUDA *et. al*, 2001).

A principal forma de obtenção do biodiesel é via reação de transesterificação entre um triglicerídeo (óleo) de origem animal ou vegetal, álcool e um catalisador, em condições adequadas de temperatura e agitação.

Normalmente utiliza-se o metanol ou etanol. A reação é processada em presença de um catalisador e gera metil/etil ésteres (biodiesel) e glicerol como subproduto, comumente chamado de glicerina. (GHESTI, 2006). Dependendo da fase que o catalisador se encontra, a catalise é classificada como homogênea ou heterogênea.

Na catálise homogênea o catalisador utilizado é solúvel no meio reacional. São comumente classificados de acordo com o caráter básico ou ácido como, por exemplo, o KOH e HCl. Neste tipo de catálise a taxa de conversão é alta, permitindo uma produção de biodiesel relativamente rápida (SAMPAIO, 2008).

A catálise homogênea possui desvantagens, como a necessidade de isenção de água no meio reacional, a fim de evitar reações interferentes, como a saponificação que interfere negativamente diminuindo o rendimento da transesterificação e dificulta os processos de separação do glicerol e a purificação do biodiesel. Também há implicação da neutralização do biocombustível gerado, pois o pH resultante provoca corrosão e deterioração dos motores combustíveis. Outro inconveniente da catálise homogênea é que é imprescindível o acréscimo de uma etapa industrial para a separação entre o catalisador e os produtos de reação, fato que encarece o processo e dificulta a purificação dos produtos. (SAMPAIO, 2008). Por estas razões pesquisas vêm sendo desenvolvidas visando obter catalisadores heterogêneos.

Os catalisadores heterogêneos mais utilizados estão em fase sólida como, por exemplo, enzimas, zeólitas, argilas, bases orgânicas, complexos metálicos, resinas de troca iônica e óxidos. (PETERSON e SCARRAH, 1984; SUPPES *et. al*, 2004 e BRAGA, 2007).

Os catalisadores heterogêneos apresentam a possibilidade de serem reutilizados com consequente diminuição dos custos de produção e redução de efluentes. Em teoria, os catalisadores heterogêneos são facilmente separados do produto final e têm como vantagem a capacidade de gerar produtos de maior qualidade, visto que não reagem com possíveis interferentes reacionais, porém alguns podem ser solubilizados no produto final (BRAGA, 2007; SAMPAIO, 2008).

Os fatores que envolvem o processo de produção de biodiesel são diversos, consequentemente as condições de produção deste biocombustível ainda não estão rigorosamente definidas, isso reflete na qualidade do biocombustível gerado, que quando não apresenta conformidade relacionada a qualidade, conforme exigida pela ANP, este biodiesel pode acarretar em danos aos motores ciclo Otto dos veículos.

## **2. OBJETIVOS**

### **2.1 Objetivo Geral**

Estudar as variáveis do processo de transesterificação do óleo de soja.

### **2.2 Objetivos Específicos**

Estabelecer as melhores condições de temperatura, agitação e catalisadores para a transesterificação do óleo de soja;

Testar a ação do  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , como catalisador heterogêneo para a transesterificação do óleo de soja.



### 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 Biodiesel

A terminologia biodiesel refere-se a um combustível obtido de fontes renováveis de energia, sua principal característica é a redução da emissão de gases poluentes para a atmosfera. O mesmo pode ser produzido pela transesterificação de óleos vegetais ou animais, e é miscível e fisico-quimicamente semelhante ao óleo diesel mineral, podendo assim ser utilizado em motores do ciclo diesel sem muitas alterações (ARAÚJO, 2008 e TOMASEVIC *et. al*, 2003).

A composição típica do biodiesel é 77% de carbono, 12% de hidrogênio, 11% de oxigênio e traços de nitrogênio e enxofre, resultando na baixa emissão de compostos tóxicos, cancerígenos e diminuindo a formação de chuva ácida (TOMASEVIC *et. al*, 2003).

Este biocombustível é apontado por diversos autores como uma alternativa ao diesel de petróleo, pois quando comparados o biodiesel apresenta uma série de vantagens sociais e ecológicas, das quais vale salientar:

- é um combustível produzido a partir de fontes renováveis, como óleos vegetais, resíduos de fritura ou gordura animal. A utilização de resíduos como matéria-prima reduz os custos com tratamento de esgotos e disposição de resíduos (FUKUDA *et. al*, 2001).
- é um combustível não tóxico, pois a utilização de biodiesel provoca redução substancial na emissão de monóxido de carbono e material particulado. Além disso, é livre de enxofre e aromáticos, o que impede a formação de fuligem, pois possui 10% v/v de oxigênio. A utilização de 20% v/v de biodiesel ao diesel reduz a emissão de dióxido de carbono em 15,66% v/v (FUKUDA *et. al*, 2001).
- A minimização da poluição é tão significativa que o governo brasileiro, desde 2005 pelo decreto 5.488, lei 11.097, vem estimulando a produção e comercialização de biodiesel. Nesta lei foi autorizada a utilização de 2% de biodiesel em diesel, sendo que a previsão até 2013 é de que chegue a 5% (BATISTA, 2007).

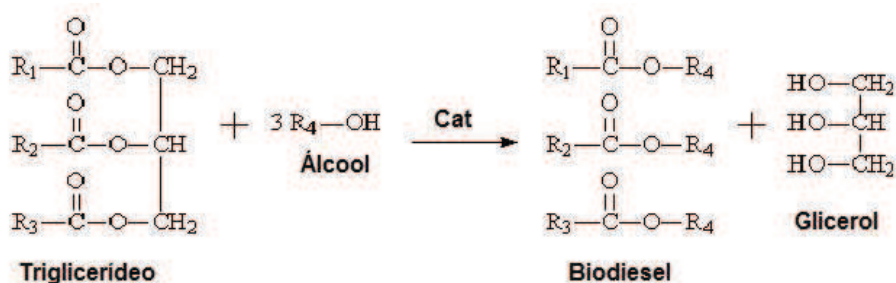
No aspecto social, a produção de biodiesel gera empregos no plantio de matérias primas, assistência técnica rural, implantação de usinas de produção e distribuição do combustível (ENCARNAÇÃO, 2008). O plantio de matérias primas, produção de biodiesel e comercialização são regulamentados pelo Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel (PNPB), que teve iniciativa do governo federal em dezembro de 2004, visando à sustentabilidade na produção do biocombustível.

Outra vantagem é que a fonte de produção do biodiesel pode ser escolhida de acordo com a disponibilidade de cada região partindo do princípio de que qualquer ácido graxo pode ser transesterificado em condições favoráveis. Além disso, o biodiesel é facilmente obtido, armazenado e transportado, pois o risco de explosão é baixo (ARAÚJO, 2008).

O método mais utilizado para a obtenção do biodiesel é via transesterificação.

### 3.2 Transesterificação

Também denominada alcoólise, consiste na reação entre três moléculas de álcool com uma molécula de triglicerídeo (óleo), produzindo três moléculas de ésteres alquílicos (biodiesel) e uma de glicerol (KNOTHE *et. al.*, 2006). O esquema representativo desta reação é apresentado a seguir.

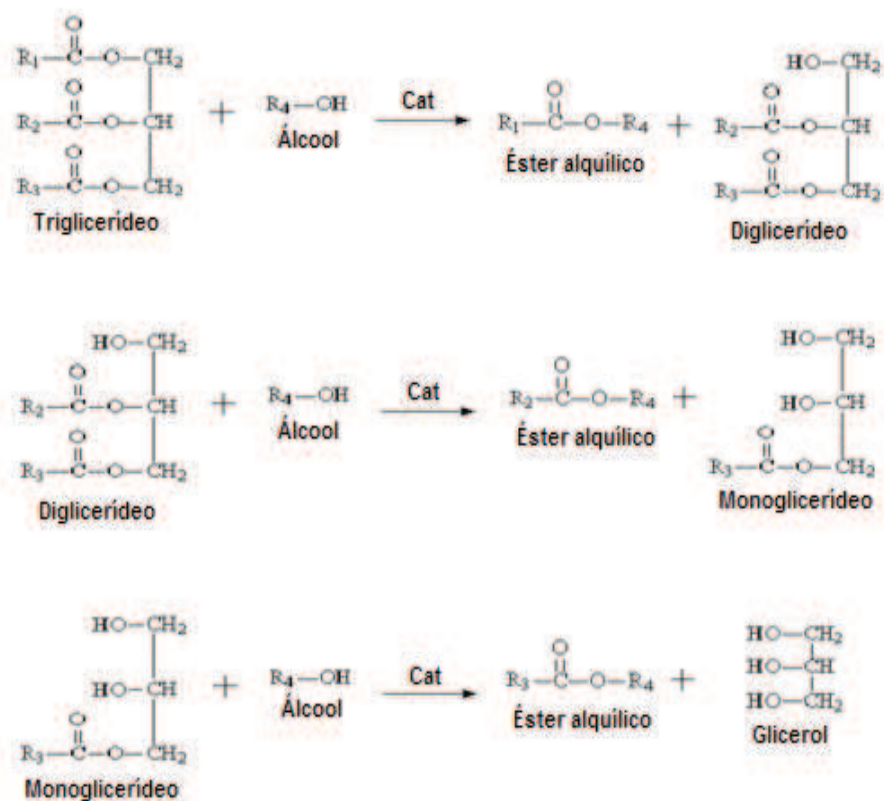


**Figura 1.** Reação de formação de ésteres via transesterificação, (SCHUCHARDT *et. al.*, 1998).

Termodinamicamente, trata-se de uma reação reversível, porém na formação de produtos ocorre a separação de fases entre o biodiesel e a glicerina, diminuindo drasticamente os choques moleculares que possibilitariam a conversão de ésteres monoalquílicos em triglicerídeos.

A reação ocorre por meio de um ataque nucleofílico do álcool à carbonila do triglicerídeo e ocorre a formação de um diglicerídeo e um monoéster (biodiesel). Em seguida,

novamente o álcool ataca a carbonila do diglicerídeo dando origem a um monoglicerídeo e mais um monoéster. Por fim, o último ataque da molécula de álcool ao monoglicerídeo produz um monoéster e uma molécula de glicerina (ABREU, 2010). Estas reações podem ser observadas no esquema apresentado na Figura 2.



**Figura 2.** Representação das reações que ocorrem na transesterificação de triglicerídeos (Adaptado de ABREU, 2010).

O  $R_1$ ,  $R_2$  e  $R_3$  indicados na molécula de triglicerídeo na Figura 2, são os radicais compostos por carbono e hidrogênio e podem variar no tamanho e na estrutura de acordo com a origem do óleo utilizado na reação. Na tabela 1 são apresentados os principais ácidos graxos que compõe os óleos mais utilizados na produção de biodiesel.

**Tabela 1.** Composição dos principais óleos utilizados na obtenção de biodiesel, (Adaptado de RINALDI, 2007)

Ácido Graxo	Nº de Carbonos: Insaturação	Cultivares (%)				
		Amendoim	Soja	Oliva	Sebo	Palma
<b>Cáprico</b>	10:0	---	---	7,3	---	---
<b>Láurico</b>	12:0	0,7	0,1	---	---	---
<b>Mirístico</b>	14:0	0,4	0,3	---	4,5	2,5
<b>Palmítico</b>	16:0	13,7	10,9	11,0	28,0	40,8
<b>Estearico</b>	18:0	2,3	3,2	2,2	22,5	3,6
<b>Oléico</b>	18:1	---	24,0	77,0	40,0	45,2
<b>Linoléico</b>	18:2	47,8	54,5	8,9	2,5	7,9
<b>Linolênico</b>	18:3	29,2	6,8	0,6	---	---
<b>Arquídico</b>	20:0	1,3	0,1	---	---	---
<b>Gadolênico</b>	20:1	1,2	---	0,3	---	---
<b>Behênico</b>	22:0	3,0	0,1	---	---	---

Os ácidos graxos que compõe os óleos são armazenados na planta na forma de triglicerídeos, que é a junção entre um glicerol e ácidos graxos, cuja estrutura molecular é apresentada na Figura 2. Porém, existe uma porcentagem de ácidos que não estão ligados a gliceróis, são os chamados ácidos graxos livres que são responsáveis pela acidez dos óleos. No óleo de soja, por exemplo, a acidez fica em torno de 5%. Quando os óleos são aquecidos esse valor aumenta consideravelmente (CANACKI e GERPEN, 2001).

Sob aquecimento e utilizando catálise ácida, os ácidos graxos livres também podem reagir com alcoóis de cadeia curta e formar monoalquil ésteres (biodiesel), esta reação é denominada esterificação.

Tanto a reação de esterificação como a de transesterificação necessita de catalisadores para que ocorra. Normalmente são utilizados catalisadores de caráter ácidos ou alcalinos e enzimáticos (SAMPAIO, 2008).

O rendimento da reação de transesterificação depende de fatores como: razão molar álcool/óleo, a concentração e o tipo de catalisador, a acidez e umidade da matéria prima, a temperatura, tempo de reação e a agitação do meio reacional, (ABREU, 2010). Além disso, quando obtido em condições não adequadas, o biodiesel pode danificar os motores dos veículos.

### 3.2.1 Variáveis do processo de transesterificação

#### 3.2.1.1 *Álcool*

A reação de transesterificação não ocorre sem a utilização de um álcool. O tipo de álcool utilizado na reação é determinante na composição do produto final, podendo ser metanol, etanol, propanol, butanol e álcool amílico. Porém, os mais utilizados são o etanol e o metanol que, devido ao tamanho da cadeia, proporciona menor impedimento estérico e a reação se processa com maior rendimento e menor tempo (SILVEIRA, 2011).

O metanol ganha a preferência dos produtores por apresentar custo mais baixo quando comparado ao etanol e também por ser mais polar, facilitando a separação do biodiesel e da glicerina. Por outro lado, o etanol apresenta vantagens ambientais, pois pode ser produzido de fontes renováveis além de ser muito menos tóxico que o metanol.

No Brasil a produção de etanol é uma prática consolidada e abrange grande parte do território nacional, minimizando custos de transporte. Porém, o maior empecilho da sua utilização é a higroscopicidade, ou seja, a capacidade de absorver água que atrapalha na reação de transesterificação.

#### 3.2.1.2 *Agitação*

A agitação é um fator que desempenha um importante papel na obtenção do biodiesel. Quando a velocidade de agitação é baixa a taxa de conversão de triglicerídeos em monoalquil ésteres também é baixa, todavia quando é muito alta favorece a formação de sabões. Para a transesterificação é possível utilizar agitação mecânica, magnética, por microondas, ultrassom, entre outras.

##### 3.2.1.2.1 *Ultrassom*

O termo ultrassom refere-se à propagação de ondas mecânicas com frequência superior aquela faixa detectada pelo ouvido humano, que vai de 16 a 18 KHz. A energia proveniente da propagação das ondas ultrassônicas é capaz de ativar processos físicos e químicos em diversos sistemas, por esta razão a aplicação em reações químicas vem despertando o interesse de pesquisadores (MARTINES *et.al.*, 1999 e PAIVA, 2010).

O efeito causado pelas ondas ultrassônicas em reações químicas ocorre devido ao processo de cavitação, consiste na geração de microbolhas de gás no interior de um líquido que colidem e causam a ruptura de superfícies de contornos entre fases gerando a emulsificação de um líquido em outro.

Sabe-se que alguns fatores interferem na cavitação. O aumento na frequência diminui o processo de cavitação, pois como as bolhas são formadas devido a diferença de pressão das moléculas, denominados rarefação e compressão, causada pela onda sônica. O aumento da frequência torna os ciclos desses processos mais curtos e a bolha não cresce. Outro fator que causa a diminuição da cavitação é a elevada pressão de vapor dos líquidos, que ocasiona o preenchimento das bolhas com vapor e amortece o colapso da bolha diminuindo o impacto das ondas de choque (LUZ, 1998).

A temperatura é um fator que altera a cavitação de uma maneira diferente. A partir do momento que a temperatura começa a subir a cavitação aumenta, porém chega em determinada temperatura e a cavitação começa a diminuir (LUZ, 1998).

O uso de ultrassom em reações de transesterificação visando à produção de biodiesel vem ganhando destaque nos últimos anos principalmente por diminuir o tempo de reação.

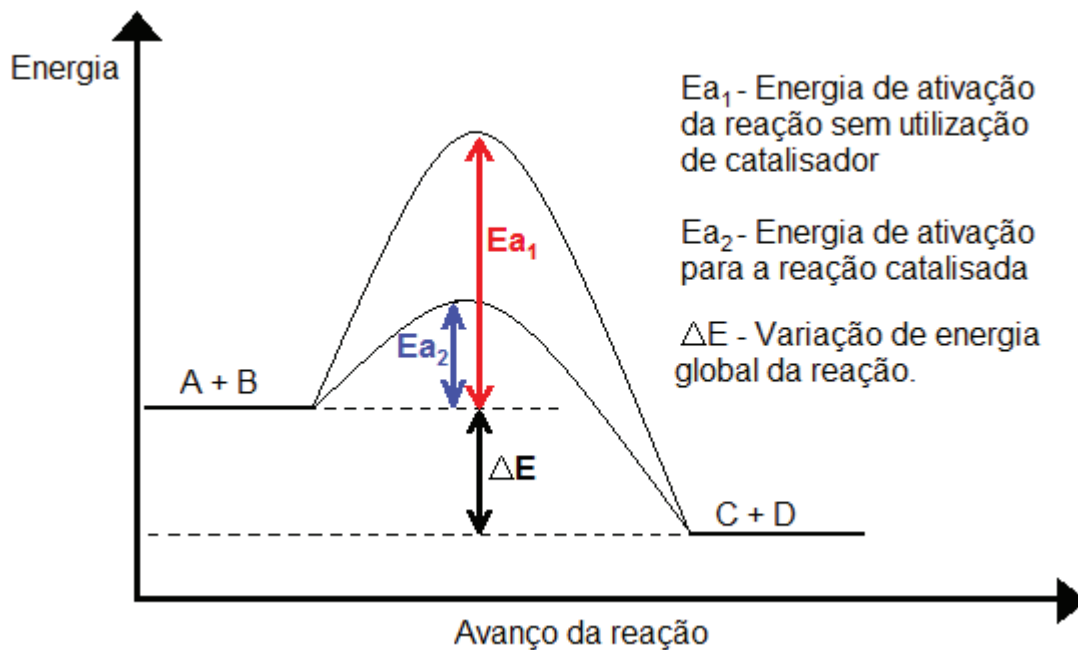
### 3.2.1.3 *Catalisadores*

Para compreender a forma de atuação dos catalisadores na produção de biodiesel é necessário inserir alguns conceitos termodinâmicos e cinéticos sobre as reações químicas.

Termodinamicamente, a espontaneidade de uma reação é determinada pela variação global da energia livre de Gibbs ( $\Delta G$ ), que quando é positiva refere-se a um processo não espontâneo e quando é negativa refere-se a um processo espontâneo.

Todavia, o fato de uma reação apresentar um  $\Delta G$  menor que zero indica que a ocorrência desta reação aumenta a entropia do universo (considerando variação de entalpia igual a zero), ou seja, que é uma reação termodinamicamente favorável, mas não fornece informações sobre a velocidade que a mesma se processa. Um exemplo disso é a transformação de carbono diamante em carbono grafite, a variação de energia livre para esta reação é de -2,9 kJ/mol, indicando que a mesma irá ocorrer, porém essa reação é tão difícil que, considerando a expectativa de vida dos seres humanos, pode-se dizer que o diamante é eterno. Outras reações de relevante importância industrial não seriam possíveis, em curto espaço de tempo, sem os catalisadores.

Os catalisadores podem ser definidos como compostos que aceleram as reações químicas sem serem consumidos ou alterar o equilíbrio termodinâmico da reação (SILVEIRA, 2011). Geralmente, os catalisadores são adicionados em pequena quantidade ao meio reacional, isto porque como não são consumidos a mesma molécula pode catalisar várias vezes. Na Figura 3 é possível compreender melhor a atuação dos catalisadores



**Figura 3.** Esquema da variação de energia no avanço da reação pelo uso de catalisadores.

Para que os reagentes A e B da reação genérica  $A + B \leftrightarrow C + D$  reajam entre si formando os produtos C e D é necessário vencer uma barreira energética, denominada energia de ativação, vide Figura 3. Quando o catalisador é adicionado, a reação se inicia pela ligação espontânea dos reagentes ao catalisador, diminuindo a energia de ativação e facilitando a formação dos produtos, porém a energia livre global não é afetada, indicando que se uma reação for termodinamicamente desfavorável a adição do catalisador não fará com que a mesma se processe (ATKINS e PAULA, 2006).

Uma reação catalisada envolve mais processos que uma não catalisada e a complexidade da reação aumenta, porém essas etapas adicionadas se processam com menor energia, são mais estáveis e, portanto, ocorrem mais facilmente.

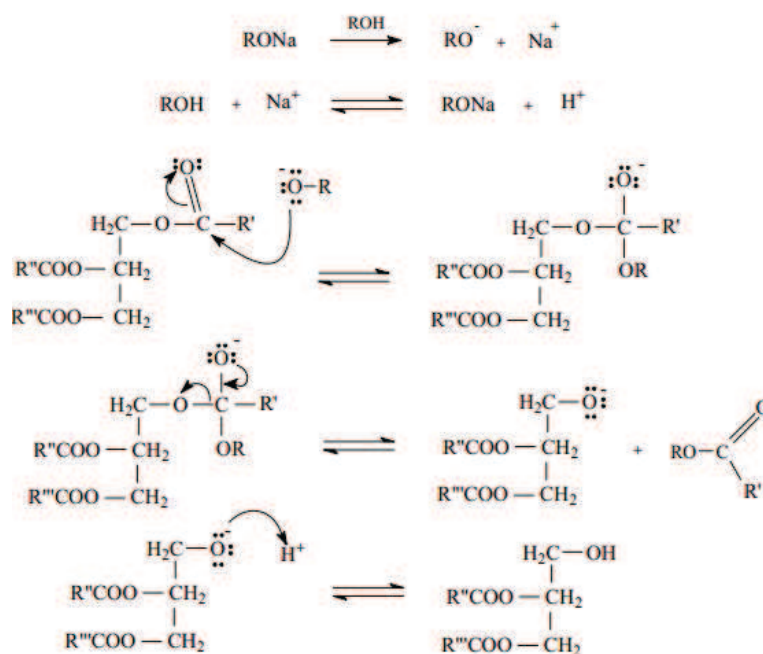
Existem duas classificações principais para os catalisadores: de acordo com o seu mecanismo de atuação na reação podem ser classificados como ácidos ou básicos; e de acordo com a fase que se apresentam, os catalisadores podem ser divididos em homogêneos e heterogêneos. Outra classe de catalisadores muito importante são os naturais, as enzimas, que consistem em moléculas de proteína que tem como função acelerar as reações que ocorrem nos organismos vivos, e que, atualmente, tornaram-se industrialmente indispensáveis.

Silveira (2011) definiu catálise como o processo pelo qual um catalisador acelera a velocidade de uma reação química. E será este o foco dos próximos tópicos, os processos de diferentes catalisadores.

### 3.2.1.3.1 Catálise Homogênea

A catálise homogênea é assim denominada devido à solubilidade do catalisador no meio reacional, ou seja, apresenta-se na mesma fase que os reagentes empregados no processo.

Na transesterificação de óleos, mais especificamente, a catálise homogênea alcalina é o método de obtenção mais utilizado (GHESTI, 2006), sendo que os catalisadores comumente empregados são os hidróxidos de metais alcalinos, como o KOH e NaOH. Essa preferência é explicada pelos altos valores de rendimento obtidos, pelo baixo custo dos catalisadores e pela facilidade na execução das etapas envolvidas no processo. O mecanismo de atuação dos catalisadores alcalinos é apresentado na Figura 4.



**Figura 4.** Representação esquemática do mecanismo da transesterificação de triglicerídeos por catálise básica (VALLE, 2009).

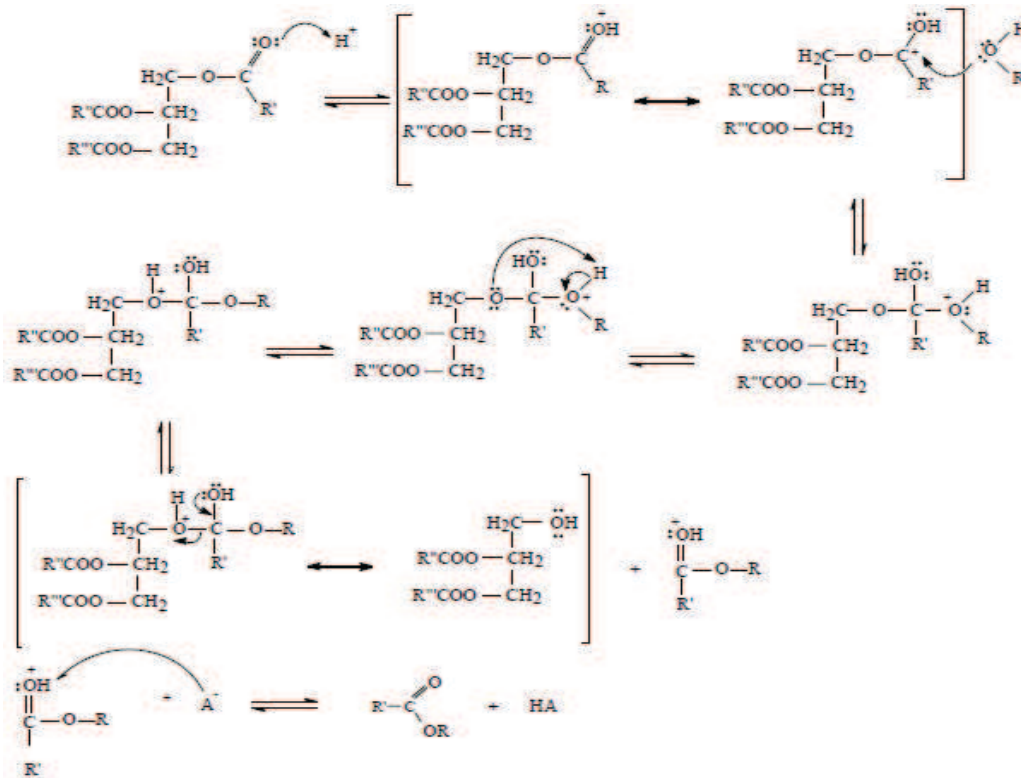
O mecanismo descrito acima ocorre três vezes, até que o triglicerídeo torne-se um triglicerol, por este motivo a razão estequiométrica desta reação é 3 partes de álcool para 1 parte de óleo, para garantir o equilíbrio utiliza-se álcool em excesso. As condições reacionais são relativamente fáceis de alcançar: o óleo deve estar a uma temperatura de aproximadamente 80 °C, agitação eficiente e o catalisador solubilizado no álcool a 40 °C. Todavia, este método apresenta limitações relevantes.



Os óleos utilizados como fonte para a produção de biodiesel apresentam ácidos graxos livres em sua composição, esses ácidos são neutralizados pelo catalisador básico formando sabões, que atrapalham a separação de fases do biodiesel e da glicerina, consomem o catalisador diminuindo assim a sua eficiência e podem contaminar o biocombustível. Outro ponto em desfavor é a higroscopicidade dos hidróxidos alcalinos, que acaba levando água ao meio reacional e, conseqüentemente, ocasiona a saponificação do triglicerídeo (CORDEIRO, 2011).

A etapa de lavagem neste tipo de catálise é indispensável, pois o catalisador fica misturado ao biodiesel aumentando a sua condutividade, isso pode danificar o motor dos automóveis devido à corrosão causada por estes íons. Além de ser uma etapa que agrega custos na produção, é um efluente que precisa ser tratado, pois quando descartado no meio ambiente causa contaminação.

A catálise ácida surge como alternativa quando a acidez do óleo é elevada, isto porque os catalisadores ácidos atuam tanto na reação de esterificação quanto na reação de transesterificação (CANAKCI e GERPEN, 2001). Além disso, este método leva a rendimentos altos no teor de éster. Na Figura 5 é apresentado o mecanismo de da reação de transesterificação na catálise ácida.



**Figura 5.** Mecanismo de uma reação de transesterificação via catálise ácida (adaptado de VALLE, 2009).

Os catalisadores ácidos frequentemente empregados são o ácido sulfúrico e o ácido clorídrico. Apesar das vantagens da catálise ácida este método não é muito utilizado devido ao caráter corrosivo dos catalisadores quando comparados aos catalisadores básicos. A atividade catalítica também é cerca de 4000 vezes menor acarretando em elevados tempos de reação (SRIVASTAVA e PRASAD, 2000).

#### 3.2.1.3.2 Catálise Enzimática

Também denominado biocatálise, o método consiste na utilização de enzimas para acelerar reações químicas, pois são catalisadores naturais. As lipases são frequentemente utilizadas devido a sua seletividade, estabilidade e a facilidade na manipulação (GARCIA, 2006). O mecanismo de atuação das enzimas difere dos catalisadores químicos. Primeiramente, as enzimas hidrolisam o triglicérido transformando-os em ácidos graxos, estes reagem com o álcool formando os ésteres monoalquílicos (SCHMID, 1998).

A utilização deste método proporciona rendimentos acima de 90% de teor de éster, além disso, evita a formação de sabões e torna mais fácil a separação da glicerina (SILVA, 2005). O grande problema da utilização da catálise enzimática na produção de biodiesel está no preço das enzimas que torna o processo oneroso (KNOTHE, 2008). Outro empecilho são os contaminantes presentes na matéria-prima que podem fazer com que a enzima perca a sua atividade catalítica além de ser um processo muito lento.

#### 3.2.1.3.3 Catálise Heterogênea

A catálise heterogênea, ou catálise de contato, ocorre em sistemas onde o catalisador encontra-se em uma fase distinta dos demais reagentes, geralmente sólido em contato com fluidos. Neste caso, a reação acontece na interface formada entre as fases existentes e a velocidade da reação está relacionada com a área de contato (SANTOS, 2007). A interação que ocorre entre os reagentes e o catalisador na catálise heterogênea é denominada adsorção.

O fenômeno da adsorção pode ser classificado como: adsorção física, em que não existe modificação química das moléculas e as forças de atração que predominam são fracas; e adsorção química, em que existe uma modificação química nos compostos envolvidos pelo rompimento e/ou formação de ligações químicas, e esta é a condição para que ocorra a catálise heterogênea (ATKINS e PAULA, 2006).

Os catalisadores heterogêneos comumente utilizados em reações de transesterificação são: as resinas de troca iônica, óxidos metálicos, sais inorgânicos, zeólitas, compostos de coordenação, entre outros. Os óxidos metálicos, em especial, mostram-se interessantes por

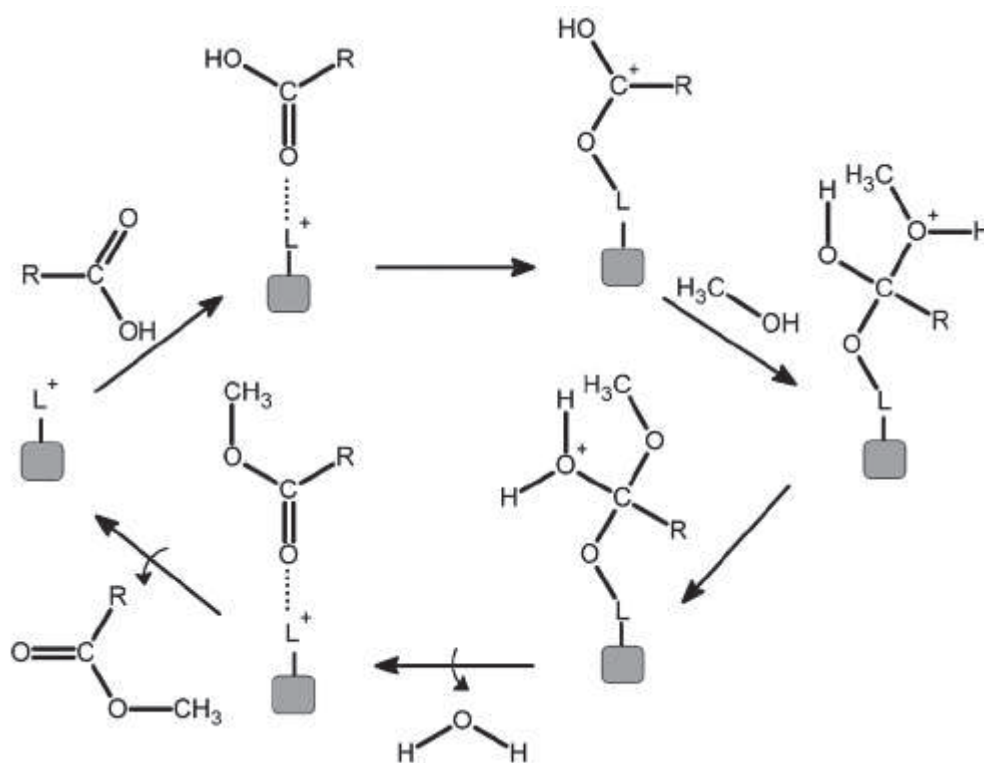
serem facilmente obtidos em laboratório e pela possibilidade de controlar as condições necessárias para a catálise.

Os óxidos não estequiométricos são semicondutores a altas temperaturas, e os óxidos estequiométricos são isolantes e agem como ácidos e bases durante a catálise (SANTOS, 2007). A ação destes catalisadores que compõe os óxidos estequiométricos se dá por regiões de elevada densidade de carga formada na superfície do heterocatalisador. Essas regiões são denominadas sítios ativos, e é onde ocorre a adsorção química dos reagentes, dando início ao processo de catálise.

Os sítios ativos podem se comportar como um ácido ou uma base de Lewis dependendo da composição do catalisador. Segundo a definição de Lewis, ácido é toda a substância receptora de par de elétrons, e base é toda a substância doadora de par de elétrons. Podendo assim classificar os catalisadores heterogêneos em ácidos e básicos, assim como acontece na catálise homogênea (CARDOSO, 2008).

A catálise heterogênea ganhou destaque entre os pesquisadores, isto porque soluciona, em partes, os problemas da catálise homogênea. Os catalisadores heterogêneos são mais estáveis, facilmente regenerados e separados dos produtos, eliminando custos com a purificação do biodiesel e diminuindo o potencial corrosivo deste combustível. Estudos indicam que a glicerina obtida por este método chega a 98% de pureza, é límpida não apresentando coloração (BOURNAY, 2005).

Além disso, na maioria dos casos os catalisadores heterogêneos são capazes de acelerar tanto a reação de transesterificação quanto de esterificação, desta maneira a acidez elevada dos óleos não inviabiliza a obtenção do biodiesel. Cordeiro e colaboradores, em 2011, apresentaram uma revisão sobre catalisadores heterogêneos e sugeriram um mecanismo para a reação de esterificação de ácidos graxos por catalisadores heterogêneos ácidos. A ilustração do mecanismo é apresentada na Figura 6.



**Figura 6.** Mecanismo de esterificação de ácidos graxos por catalisadores heterogêneos ácidos de Lewis (CORDEIRO, 2011).

Diversos pesquisadores estudaram a utilização de catalisadores sólidos na esterificação e transesterificação de ácidos graxos.

Qiu e colaboradores (2011) estudaram a aplicação de um novo catalisador heterogêneo para a transesterificação do óleo de soja. Os autores utilizaram um óxido de zircônio, o  $ZrO_2$ , e bitartarato de potássio,  $C_4H_4O_4HK$ , e a forma de obtenção foi por impregnação. A reação de transesterificação foi realizada por 2 h a  $60\text{ }^\circ\text{C}$  utilizando metanol. Os resultados mostraram que o melhor resultado foi obtido quando a razão molar óleo:álcool foi de 1:16 e utilizou-se 6% de catalisador em relação a massa de óleo de soja, chegando ao rendimento de 98%.

Soares e colaboradores (2012) utilizaram casca de arroz como fonte de sílica para servir como suporte para  $CaO$  e  $SnO_2$  na catálise heterogênea da transesterificação de óleo de soja e esterificação de ácido linoleico. Os catalisadores foram preparados por impregnação dos óxidos na sílica, amostras com 10, 15 e 20 % de  $Ca$  e de  $Sn$  em massa. Os testes indicaram que o  $CaO$  apresentou caráter básico enquanto que o  $SnO_2$  apresentou caráter ácido. Na transesterificação utilizou-se 1% de catalisador em relação a massa de óleo de soja e a razão óleo/álcool foi de 1:6, utilizando como solvente o metanol. Os resultados mostraram

que os catalisadores preparados com Ca mostraram-se melhores chegando a valores de 20% tor de éster quando comparados ao de estanho.

Santos (2007) modificou hidrocalcites de magnésio e alumínio com elementos de caráter básico com o Ca. Verificou que as melhores condições para transesterificação é tempo de 3 horas, 70 °C, e 5% de catalisador, utilizando óleo de soja e metanol. As amostras modificadas com cério, estanho e zinco apresentaram os melhores resultados na transesterificação do óleo de soja, alcançando valores próximos a 92% de teor de éster.

Sankaranarayanan (2011) estudou a utilização de óxido de molibdênio suportado em alumina como catalisador sólido para biodiesel. Calcinou amostras contendo 8, 12 e 16 % de  $\text{MoO}_3$ , sendo que a amostra que apresentou maior acidez foi a amostra contendo 16% de óxido chegando a valores de rendimento acima de 90%, utilizando metanol como solvente. A reação foi realizada em um reator comercial por 2 horas com agitação.

### **3.3 Pentóxido de Nióbio**

O nióbio é um metal de transição, identificado na tabela periódica dos elementos pelo símbolo Nb, possui número atômico 41 e massa 92,1 u. Seu aspecto é cinza azulado e não pode ser encontrado livre na natureza, apenas em minerais como a columbita (BOLZON, 2007). O Brasil possui cerca de 98 % das reservas exploráveis de disponíveis no mundo (NASCIMENTO, 2005). A principal aplicação deste metal é na composição de ligas metálicas, os chamados aços de baixa liga e alta resistência, utilizados em tubulações de grandes diâmetros.

Os compostos a base de Nb, como os óxidos, carbetos e sulfatos, ganharam espaço no mercado de materiais devido a sua alta empregabilidade. Dentre eles, os óxidos de nióbio, mais especificamente o  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , se destacam representando 13% do mercado mundial deste elemento.

O pentóxido de nióbio pode ser definido como um sólido branco, estável, que não é solúvel em água (BOLZON, 2007). Sua estrutura é formada por octaedros de  $\text{NbO}_6$  conectados e o mesmo pode apresentar-se arranjado de diferentes formas alotrópicas com alto grau de complexidade estrutural (NASCIMENTO, 2005). O óxido em questão é empregado como matéria prima na obtenção de superligas, dispositivos eletrônicos, capacitores cerâmicos, entre outros. (SILVA, 2001).

Outra característica do  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  é que o mesmo possui elevada atividade catalítica, sendo possível empregá-lo na catálise de várias reações, tais como: hidrogenação, oxidação seletiva,

condensação e esterificação (TANABE, 1987 e TANABE 1995). Também apresenta seletividade e estabilidade que contribui muito para a eficiência deste óxido em catálises. Além disso, possui a capacidade de interagir fortemente com o suporte aumentando ainda mais a sua estabilidade (ZIOLEK, 2003). BRAGA e colaboradores (2008) utilizaram o  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  suportado em sílica-alumina na transesterificação do ácido acético com alcoóis, os autores conseguiram resultados próximos a 91% de rendimento.

Os sítios ativos do  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  são receptores de par de elétrons, ou seja, atuam como um catalisador ácido de Lewis. A acidez dos sítios ativos pode ser maior ou menor dependendo das condições de obtenção, do material de partida e do tratamento térmico. Além disso, esses fatores podem interferir na estrutura do óxido. Tanabe mostrou em seu estudo que o ácido nióbio, quando calcinado entre 373 e 573 K, apresenta acidez que corresponde a uma solução de ácido sulfúrico 70% (TANABE, 1987).

### 3.3.1 $\text{Nb}_2\text{O}_5$ como catalisador de reações de esterificação e transesterificação

A patente de número PI 0702373A2 requerida pela Petrobras descreve a transesterificação de diversos óleos vegetais utilizando o pentóxido de nióbio. O processo de transesterificação proposto ocorre em reator fechado e sob agitação em uma faixa de temperatura entre 150 a 250 °C, basicamente, consiste na mistura de óleo e álcool na proporção molar 1:30 óleo/álcool e 1% (m/m) de catalisador em relação à massa de óleo. A patente apresenta três diferentes formas de invenção, em pó, extrudado e suportado em alumina. O terceiro processo utiliza alumina de granulometria entre 0,15 e 0,30 mm que é extrudada e impregnada em uma solução contendo um sal nióbio. O rendimento da reação utilizando etanol foi de 98,3% de ésteres.

Braga (2008) avaliou a transesterificação de óleo de soja utilizando como catalisador  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  suportado em cinzas de casca de arroz. O catalisador foi preparado via impregnação incipiente, utilizando 10% (m/m) do complexo amoniacal de Nb. A reação de transesterificação foi realizada em um reator de aço sem agitação, as proporções testadas de óleo:etanol foram 1:4, 1:6 e 1:30. Por cromatografia gasosa o autor confirmou a formação de 83% de éster.

Carvalho e colaboradores (2006) avaliaram as propriedades ácidas, texturais e catalíticas de compostos de Nb. Prepararam por precipitação o  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  e o  $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-CTABr}$ , sendo o CTABr um tensoativo, em seguida impregnaram ácido fosfórico no composto  $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-CTABr}$ . Foram realizados testes de sítios ativos, área superficial e testes de catálise. Os

resultados dos testes de sítios ativos e área superficial indicaram que quando não é adicionado o ácido fosfórico ao catalisador a quantidade de sítios ativos é bastante baixa e a área específica cai consideravelmente. Nos testes de catálise foi utilizado óleo de soja, etanol e 3% de cada catalisador, o produto das reações foi analisado por espectroscopia no infravermelho. Os resultados indicaram que os catalisadores não possuem sítios ativos suficientes para transesterificar o óleo de soja.

Leão (2009) utilizou três tipos de ácidos graxos encontrados na composição de óleos vegetais para estudar a esterificação sobre ácido nióbio comercial. O solvente utilizado foi o etanol anidro e hidratado. Foram testadas diversas variáveis, como: tempo de reação, razão molar etanol/ácido graxo, temperatura e concentração do catalisador. Os resultados indicaram que as melhores taxas de conversão (73 e 84 % de éster) ocorrem quando utiliza-se álcool anidro, 60 minutos de tempo para a reação, a 200 °C, razão molar igual a 3 e 20% (m/m) de catalisador em relação ao óleo.

Aranda e colaboradores (2009) utilizaram pentóxido de nióbio, zeólitas e ácido sulfônico como catalisadores heterogêneos para a transesterificação do óleo de palma. Além da avaliação do tipo de catalisador utilizado, fizeram um estudo sobre o tratamento térmico nos catalisadores, o  $Nb_2O_5$  especificamente foi mantido por 2 horas a 300 °C em uma mufla. Os ensaios foram realizados em um reator de aço inoxidável com capacidade para 600 mL, as amostras mantidas sob agitação de 500 rpm a 130 °C. Os resultados mostraram que o  $Nb_2O_5$  tratado termicamente apresentou os melhores resultados na conversão dos ácidos graxos quando comparado aos outros catalisadores, chegando a valores próximos dos conseguidos via catálise homogênea.

Monteiro et. al. (2005) estudou a esterificação de ácidos oléico e palmítico utilizando  $Nb_2O_5$  comercial pelas rotas metílica e etílica. A reação se deu a temperatura de 130 °C, durante 60 minutos, com 2% de catalisador em reator comercial com controle de temperatura, pressão e agitação. Os resultados indicaram não haver diferença significativa entre os ácidos graxos testados, porém pela rota etílica os valores de rendimento chegaram a 80% sendo que com etanol o máximo foi 20%.

Peterle et. al. avaliou a utilização de 20% de pentóxido de nióbio para a esterificação de ácidos graxos. A reação se deu em sistema de refluxo, durante 48 horas, em temperaturas de 25, 65, 100 e 150 °C. Os resultados indicaram que houve formação de éster apenas quando os testes foram feitos em temperaturas de 100 e 150 °C.

### 3.4 Obtenção do catalisador – sol-gel

O sol-gel é uma técnica bastante difundida no meio acadêmico para o preparo de materiais. Utilizado na obtenção de pós, monólitos e filmes finos, o sol-gel baseia-se em reações de hidrólise e condensação. Os precursores comumente utilizados são soluções aquosas de sais inorgânicos e os alcóxidos (SOCHODOLAK, 2009).

Mais especificamente, a técnica consiste no preparo de uma mistura de reagentes em condições adequadas de temperatura que resulta na formação de uma rede polimérica, em que se inicia pela formação de uma dispersão coloidal (sol) e, em uma etapa seguinte, os colóides reagem entre si formando polímeros (gel) de estrutura rígida que contém solvente imobilizado nos seus interstícios (FERRI, 2007).

Este método apresenta algumas vantagens no preparo de materiais, dentre as quais se destacam a obtenção rápida de produtos altamente homogêneos visto que parte de reagentes com viscosidade baixa e a homogeneidade é alcançada em escala molecular durante a formação do sol. Além disso, proporciona a obtenção de produtos de elevada pureza assim como os precursores.

Para que determinada substância química possa ser utilizada como precursor do processo sol-gel basta que esta seja solúvel no meio reacional e reativa ao ponto de formar um gel. As principais etapas envolvidas no método sol-gel são: hidrólise e condensação, gelatinização e secagem.

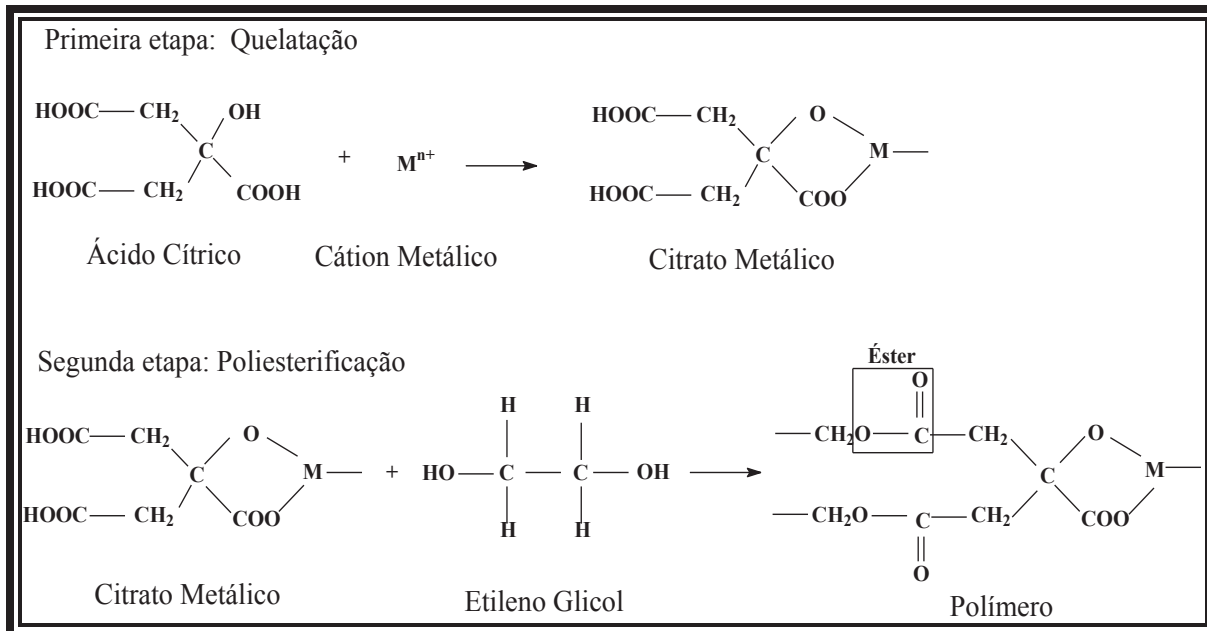
- a) Hidrólise e Condensação: Primeiramente ocorre a solvatação dos cátions metálicos por moléculas de água, que resulta em três espécies presentes em meio aquoso: aquo ( $M-OH_2$ ), hidroxio ( $M-OH$ ) e oxo ( $M=O$ ) (FERRI, 2007). A etapa seguinte é a formação de ligações  $M-OH$ , que pode ocorrer por protonação oxo-íons aniônicos ou por deprotonação aquo-íons catiônicos. A hidroxilação do alcóxido gera também uma espécie  $M-OH$ . A etapa seguinte é a condensação das espécies formadas pela hidrólise do sal inorgânico com a espécie obtida pela hidroxilação do alcóxido, dando origem a espécie  $M-O-M$  (HIRATSUKA, 1994). Dependendo das condições reacionais pode ocorrer a precipitação ou a gelatinização.
- b) Gelatinização: Consiste na formação de uma rede tridimensional com caráter elástico, que ocorre pela ligação de partículas ou espécies moleculares. Chama-se ponto de gelatinização o tempo necessário para formar o gel a partir da mistura de reagentes e ajuste das condições reacionais (HIRATSUKA *et.al*, 1994).



c) Secagem: A existência de líquido intersticial faz com que a estrutura do gel seja não elástica resultando em uma grande variabilidade física e química do gel. Desta maneira, a etapa de secagem consiste na remoção do líquido intersticial, que é caracterizada pelo aumento na viscosidade. A secagem de um gel ocorre em três etapas: a densificação, o desenvolvimento de tensão e a fragmentação. A fragmentação ocorre pela eliminação não uniforme de líquidos do interstício (HIRATSUKA *et.al.*, 1994).

### 3.4.1.1 Método Pechini

Pechini (1967) desenvolveu um método para obtenção de materiais que se caracteriza pela utilização de compostos orgânicos, em especial, o ácido cítrico. O método Pechini também conhecido como processo dos precursores poliméricos, consiste na utilização de ácidos carboxílicos para a formação de quelatos, que via condensação com um poliálcool, em condições adequadas de agitação e temperatura, dá origem a ésteres. Em uma etapa seguinte, um tratamento térmico é realizado para eliminar a fase orgânica e então o produto desejado é obtido. As etapas descritas acima podem ser mais bem visualizadas na Figura 7.



**Figura 7.** Representação das etapas envolvidas no método Pechini, (FERRI, 2007).

Os fatores que interferem obtenção dos produtos pelo método Pechini são a temperatura e o tempo de calcinação, e a proporção dos precursores. Porém, esses fatores podem ser finamente controlados e, como consequência, é possível obter homogeneidade em

escala molecular, bem como um controle direto e preciso da estequiometria em sistemas complexos em temperaturas relativamente baixas. Outro ponto a favor é que a presença de água não interfere na obtenção dos produtos desejados (FREITAS *et al.*, 2006).

Este método é amplamente empregado na obtenção de materiais cerâmicos. Freitas *et al.* (2006) utilizou o método dos precursores poliméricos na obtenção de filmes finos de Pt para empregar como eletrodo. Galceran *et al.* (2007) obtiveram nanocristais de tungstênio pela utilização do método Pechini.

Rosario e Pereira (2005) estudaram a interferência do íon  $\text{Li}^{2+}$  na cristalinidade de filmes de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  preparados pelo método Pechini. Os autores utilizaram uma proporção de Nb:Ácido Cítrico: Etileno glicol igual a 1:10:40 e a temperatura de calcinação ficou entre 400 e 450 °C. Os resultados mostraram o  $\text{Li}^{2+}$  adicionado estabiliza a estrutura do óxido e que os fatores testados são dependentes da temperatura utilizada.

Berton *et al.* (2004) fizeram um estudo das variáveis da obtenção de filmes de nióbio pelo método Pechini. Utilizaram técnicas eletroquímicas como resposta para o planejamento experimental. Os resultados indicaram que o fator que mais influenciou na resposta eletroquímica foi a proporção Ácido cítrico:Sal de nióbio seguido do tratamento térmico.

### **3.5 Considerações finais**

O presente trabalho propõe a construção e utilização de um reator de baixo custo, que pode ser produzido sem dispor de muitos equipamentos. Nas paredes internas do reator fica aderido o catalisador e, desta maneira, elimina a etapa de filtração.

Outro ponto favorável é que o catalisador em questão não deixa resíduos no produto final, eliminando a etapa de lavagem e, conseqüentemente, gerando menos efluentes a serem tratados no processo.

Além do ponto de vista ambiental, o processo proposto diminui os custos de produção, visto que o catalisador pode ser reutilizado e há economia de água.

Contudo, o controle de pressão, agitação e temperatura são fatores difíceis de controlar, diferente dos trabalhos encontrados na literatura que utilizam um reator comercial (ARANDA, 2008; MONTEIRO *et al.*, 2005; LEÃO, 2009)

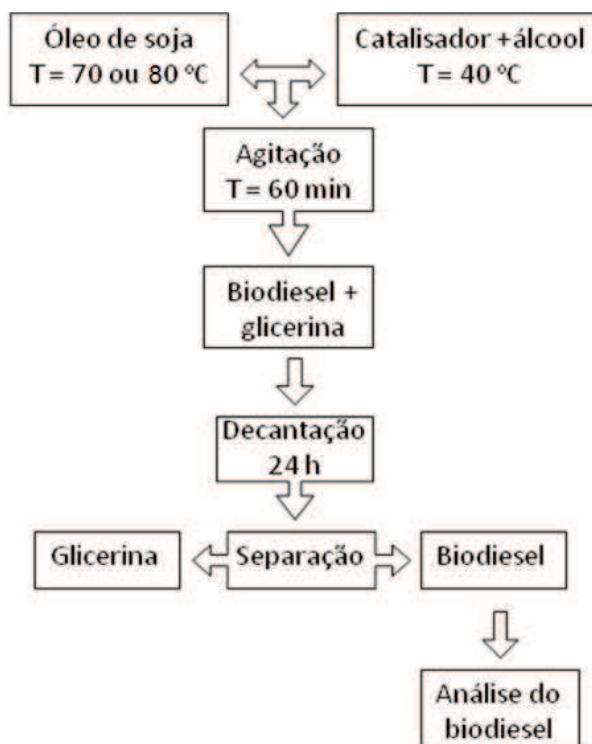
## 4. METODOLOGIA

A matéria prima utilizada para a obtenção do biodiesel, tanto por catálise homogênea quanto heterogênea, foi o óleo de soja. Na catálise homogênea foram testadas as rotas etílica e metílica, e na catálise heterogênea apenas a rota etílica.

Tendo em vista o grande número de variáveis envolvidas nos processos de produção, planejamentos experimentais foram utilizados para definir as melhores condições experimentais para a obtenção de biodiesel.

### 4.1 Produção de biodiesel via catálise homogênea

O biodiesel foi obtido por catálise homogênea básica, utilizando os catalisadores: hidróxido de potássio (KOH) e metóxido de potássio ( $\text{CH}_3\text{O}^-\text{K}^+$ ). Primeiramente o óleo de soja foi aquecido a 70 ou 80 °C, em outro béquer o álcool foi aquecido a 40 °C e nele foi dissolvido o catalisador. O álcool já contendo o catalisador foi adicionado ao óleo sob agitação constante. Após uma hora a agitação foi desligada e o conteúdo do béquer transferido para um funil de decantação. No dia seguinte, após 24 horas, a glicerina foi separada do biodiesel que seguiu para análise. O processo de produção está representado em forma de fluxograma na Figura 8.



**Figura 8.** Fluxograma do processo de produção do biodiesel via catálise homogênea.

As condições de temperatura, agitação e solvente são aquelas previstas no planejamento experimental apresentado na tabela 2. O aparelho utilizado para o aquecimento e a agitação mecânica foi uma chapa de aquecimento com agitador magnético, enquanto que para agitação ultrassônica foi utilizado um aparelho de ultrassom em frequência de 30 Hz, durante 1 hora.

O óleo utilizado foi óleo de soja alimentício Concórdia®, com acidez aproximada de 4,5%. Os demais reagentes, como catalisadores e solventes, são de alta pureza.

**Tabela 2.** Planejamento experimental para a avaliação das variáveis: temperatura, solvente, catalisador e agitação, na catálise homogênea.

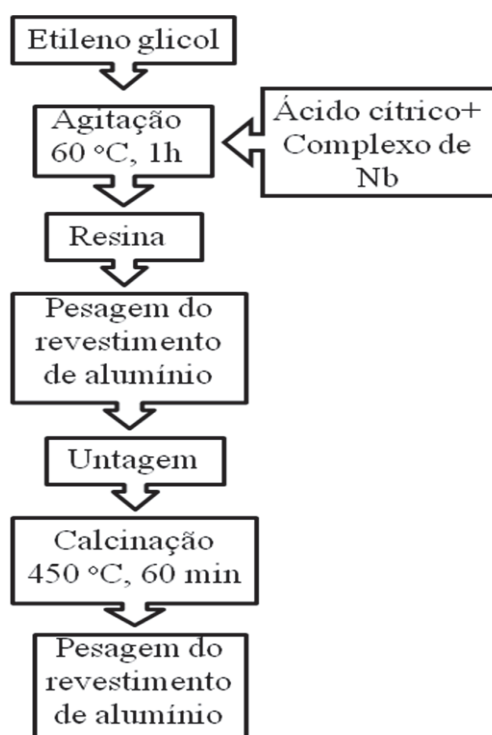
Ensaio	Temperatura (°C)	Solvente	Catalisador	Agitação
1	80	Metanol	KOH	Magnética
2	70	Etanol	CH <sub>3</sub> O <sup>-</sup>	Ultrassom
3	70	Metanol	KOH	Magnética
4	80	Metanol	CH <sub>3</sub> O <sup>-</sup>	Ultrassom
5	70	Etanol	KOH	Ultrassom
6	80	Metanol	CH <sub>3</sub> O <sup>-</sup>	Magnética
7	80	Etanol	KOH	Magnética
8	70	Etanol	KOH	Magnética
9	70	Metanol	CH <sub>3</sub> O <sup>-</sup>	Ultrassom
10	70	Metanol	CH <sub>3</sub> O <sup>-</sup>	Magnética
11	70	Metanol	KOH	Ultrassom
12	70	Etanol	CH <sub>3</sub> O <sup>-</sup>	Magnética
13	80	Etanol	KOH	Ultrassom
14	80	Etanol	CH <sub>3</sub> O <sup>-</sup>	Magnética
15	80	Etanol	CH <sub>3</sub> O <sup>-</sup>	Ultrassom
16	80	Metanol	KOH	Ultrassom

## 4.2 Produção de biodiesel via catálise heterogênea

### 4.2.1 Obtenção do catalisador heterogêneo

O catalisador heterogêneo foi obtido pelo método Pecchini, em que o precursor utilizado foi um complexo amoniacal de nióbio fornecido pela Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração (CBMM). Os demais reagentes utilizados são de pureza analítica.

O preparo da resina se deu pela mistura de etileno glicol, ácido cítrico e complexo de nióbio em diferentes proporções molares 1:4:1, 1:4:0,5 e 1:4:0,25 (etileno glicol: ácido cítrico: complexo amoniacal de nióbio). Primeiramente, o etileno glicol foi aquecido a 60 °C, em seguida o complexo de nióbio e o ácido cítrico foram adicionado lentamente e mantidos em agitação por 1 hora na mesma temperatura. O revestimento interno de alumínio foi pesado, após a pesagem foi untando com a resina obtida e submetido a calcinação a 450 °C por 60 minutos e, depois de frio, pesado novamente. Esse processo foi repetido até que a massa do catalisador chegasse a 3% em relação à massa de óleo. A representação do processo de obtenção do catalisador sólido é mostrada em forma de fluxograma na Figura 9 abaixo.



**Figura 9.** Fluxograma do processo de obtenção do catalisador de nióbio.

Após a deposição do catalisador no revestimento de alumínio foi realizado o tratamento térmico. A peça metálica foi inserida na mufla a 450 °C por 2 horas.

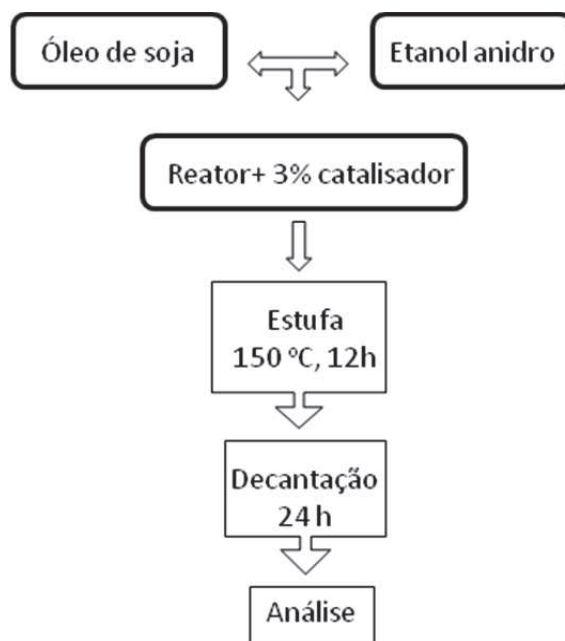
#### 4.2.2 Obtenção de combustíveis alternativos via catálise heterogênea

A reação para obtenção de combustíveis alternativos foi realizada em um reator artesanal de aço inoxidável 304 com revestimento interno de alumínio da série 1000 e capacidade de 50 mL, vide figura 10.



**Figura 10.** Foto do reator utilizado para a produção de biodiesel via catálise heterogênea a alta temperatura.

Na peça de alumínio, já revestida com o catalisador de nióbio conforme descrito no item anterior, misturou-se 20 mL de óleo de soja e 12 mL de etanol anidro, em seguida o reator foi fechado e submetido a temperaturas de 80, 100, 130 e 150 °C por 12 horas. O fluxograma do processo é apresentado na figura 11.



**Figura 11.** Representação esquemática do processo de obtenção de ésteres via catálise heterogênea.

### 4.3 Estudo quimiométrico e teor de éster

Os planejamentos experimentais bem como todos os gráficos referentes ao estudo quimiométrico deste trabalho foram obtidos através do software Design Expert®.

A resposta dos ensaios realizados nas condições estabelecidas no planejamento experimental foi em teor de éster. A quantificação de éster na amostra foi realizada utilizando duas técnicas de análise: cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas (CG-MS) e espectroscopia na região do Infravermelho (IR).

#### 4.3.1 Cromatografia gasosa acoplada ao espectrômetro de massas (CG-MS)

Para o ensaio de cromatografia foi utilizado um cromatógrafo Shimadzu® a gás com um espectrômetro de massa acoplado. A coluna de polietileno com 30 metros de comprimento e 0,25 milímetros de diâmetro. A temperatura de ensaio foi 280 °C e o volume de amostra injetado foi de 1 µL. O software utilizado para coletar os dados foi o Class-5000 Shimadzu. O espectros obtidos foram comparados com os espectros de bancos de dados.

#### 4.3.2 Espectroscopia na região do Infravermelho (IV).

A norma ASTM D7371-07 prevê a utilização do IV para quantificação de biodiesel em diesel, o processo consiste em uma curva de calibração feita com várias porcentagens de biodiesel dissolvido em solventes que não interferem na análise de nenhuma região estudada, para então analisar a amostra de biodiesel de interesse. De acordo com a intensidade do pico referente à função orgânica presente no biocombustível é possível estimar a porcentagem de éster na amostra.

As amostras de biodiesel foram analisadas em um analisador portátil específico para biodiesel marca InfraSpec modelo E, com número de varredura igual a 60.

### 4.4 Caracterização do catalisador sólido

#### 4.4.1 Difração de raio X (DRX)

As análises de raio X das amostras foram realizadas em um difratômetro Shimadzu, com radiação  $\text{CuK}\alpha = 1,5418 \text{ \AA}$ , ângulo  $2\theta$  variando de 0 a  $100^\circ$ . As fases cristalinas foram identificadas por comparação com banco de dados.

#### 4.4.2 Microscopia Eletrônica de Varredura e EDS

As amostras para MEV foram placas de alumínio da série 1000 de  $1 \text{ cm}^2$ , essas amostras foram polidas até pasta de diamante  $1\mu$  quando obtiveram aspecto especular.

Os ensaios de MEV foram realizados em um Microscópio Eletrônico de Varredura marca Shimadzu com Sistema de Energia Dispersiva acoplado. As imagens foram obtidas por radiação de elétrons secundários com aumento de 1000 vezes. O EDS foi realizado no mesmo aumento.

### 4.5 Caracterização físico-química do biodiesel

As amostras de biodiesel produzidas por catalise homogênea que obtiveram os melhores resultados em termos de teor de éster foram caracterizadas físico-quimicamente, a fim de averiguar se estão dentro das especificações da ANP, pelas normatizações ABNT NBR, ASTM.



#### 4.5.1 Cor e aspecto visual

As análises foram realizadas inserindo 50 mL de biodiesel em uma proveta de vidro e observando atentamente quanto a presença de impurezas (ANP, 2012).

#### 4.5.2 Potencial Hidrogeniônico (pH)

O pH das amostras de biodiesel foi aferido com fitas indicadoras de pH. A fita foi imersa na amostra por 30 segundos, em seguida a coloração formada na fita foi comparada as cores características de cada faixa de pH impressas na embalagem do produto.

#### 4.5.3 Massa Específica

As medidas de massa específica a 20°C, foram realizadas em triplicata com um densímetro da marca Incoterm, com haste graduada que varia entre 0,800 a 0,900 g.cm<sup>-3</sup>, seguindo as normas ASTM – D1298 e NBR – 7148 (ANP, 2012).

#### 4.5.4 Ponto de Fulgor

Os ensaios foram feitos em uma cuba de cobre completada com a amostra até a marca de referência e a temperatura é elevada sobre agitação constante. A cada 2°C, aplicou-se a chama, até a extinção da mesma, seguindo a norma ASTM D 92 (ANP, 2009).

#### 4.5.5 Condutividade

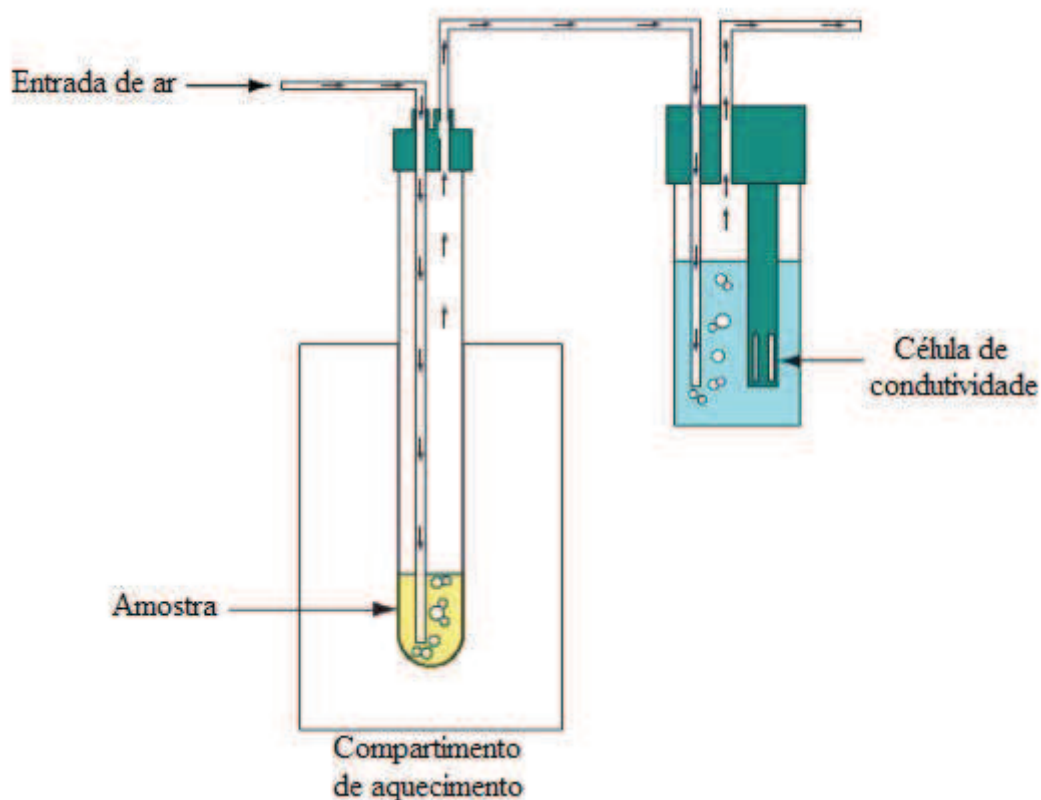
Os ensaios de condutividade foram realizados em um condutivímetro digital marca DIGIMED modelo MD-31.

#### 4.5.6 Estabilidade Oxidativa

Para monitorar a estabilidade do biodiesel frente à oxidação o método Rancimat é aceito pela norma EN 14112 e pela resolução RANP 07/08. Consiste em um teste de estabilidade oxidativa acelerado em que uma amostra de biodiesel é mantida a 110 °C em um compartimento sob fluxo contínuo de ar. Os ácidos voláteis são formados e passam para um

compartimento que contém água destilada e é monitorada por um eletrodo sensível à presença de íons, conforme pode ser observado na figura 12. Assim, à medida que o biodiesel é oxidado a condutividade aumenta.

O equipamento gera um gráfico de condutividade em função do tempo, quando a curva apresenta um aumento acentuado na condutividade tem-se o ponto de inflexão, e o tempo até alcançar o ponto de inflexão é denominado período de indução. Pela norma EN 14112, o tempo de indução do biodiesel deve ser de, no mínimo, 6 horas.



**Figura 12.** Representação esquemática do funcionamento do Rancimat<sup>®</sup> (Adaptado de JAIN e SHARMA, 2010).

O teste foi realizado em um aparelho Rancimat 873, em que 3 gramas de amostras de biodiesel foram aquecidas a temperaturas de 90, 100, 110 e 120 °C com taxa de insuflação de 10 L/h. A oxidação é induzida pela passagem de ar pela amostra, mantida à temperatura constante. Os produtos voláteis da reação, os quais estejam difundidos no ar, serão coletados em 100 mL de água ultrapura e determinados pela mudança na condutividade elétrica desta.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÕES – CATÁLISE HOMOGÊNEA

### 5.1 Estudo das Variáveis

Na tabela 3 é apresentado o planejamento experimental das variáveis da obtenção de biodiesel por catálise homogênea básica, conforme procedimento apresentado na Figura 8, com a resposta em teor de éster obtida em um aparelho Analisador de Combustível – ERASPEC, seguindo a norma EN 14078/NBR 15568.

As variáveis testadas no planejamento experimental influenciam diretamente no produto final. Sabe-se que o metanol é mais eficiente que o etanol na reação de transesterificação, porém apresenta toxicidade elevada, assim buscou-se condições em que utilizando o etanol as taxas de conversão fossem elevadas por catálise homogênea.

A agitação ultrassônica, segundo a literatura, promove a reação de transesterificação em tempos muito menores quando comparada a agitação magnética (PRADO, 2003). Desta maneira, o intuito da utilização destas duas formas de agitação foi comprovar estatisticamente, qual forma de convecção forçada promove uma maior taxa de conversão, no mesmo tempo de reação.

A temperatura de reação influencia de diversas maneiras no sistema, como por exemplo, na cavitação promovida pelas ondas ultrassônicas (LUZ, 1998), e também na evaporação do solvente que pode diminuir as taxas de conversão.

Os catalisadores homogêneos utilizados apresentam diferenças entre si, principalmente quanto a basicidade, pois o  $\text{CH}_3\text{O}^-$  é mais alcalino que o KOH, e higroscopicidade, que o KOH apresenta e o  $\text{CH}_3\text{O}^-$  não. Assim, torna-se importante avaliar se essas características influenciam nas taxas de conversão.

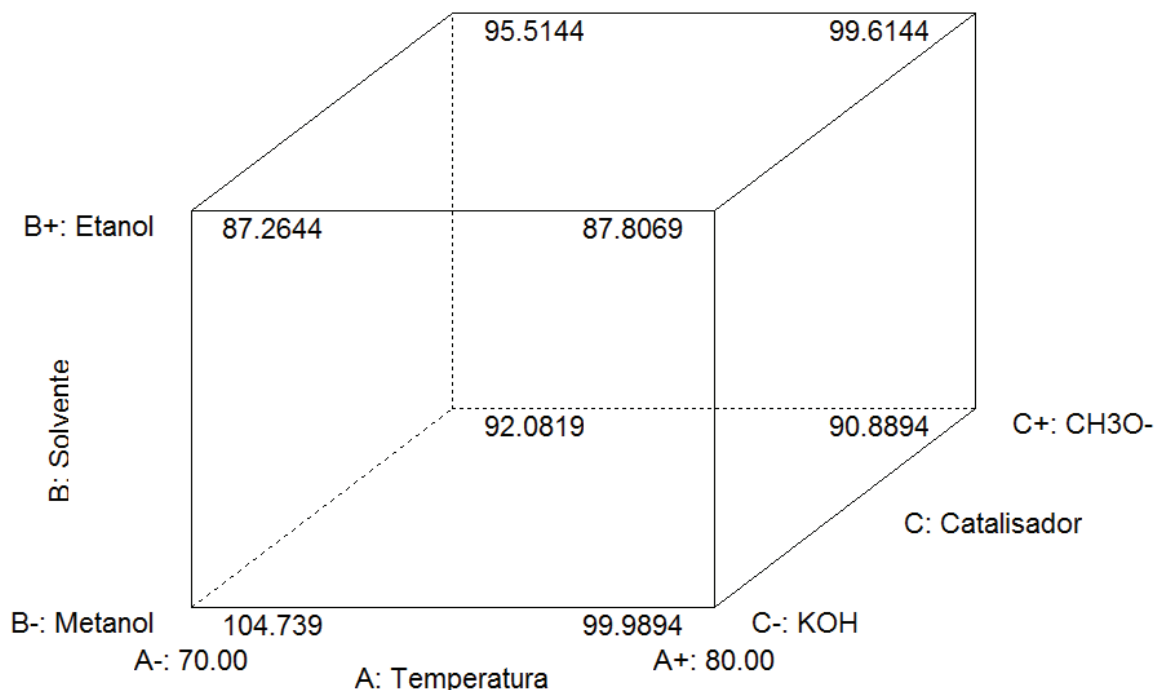
**Tabela 3.** Planejamento experimental das variáveis temperatura, solvente, catalisador e agitação na obtenção do biodiesel via catálise básica.

Ensaio	Temperatura (°C)	Álcool	Catalisador	Agitação	Teor de Éster (%)
1	80	Metanol	KOH	Magnética	99,6
2	70	Etanol	CH <sub>3</sub> O <sup>-</sup>	Ultrassom	77,8
3	70	Metanol	KOH	Magnética	106,9
4	80	Metanol	CH <sub>3</sub> O <sup>-</sup>	Ultrassom	66,7
5	70	Etanol	KOH	Ultrassom	96,1
6	80	Metanol	CH <sub>3</sub> O <sup>-</sup>	Magnética	88,1
7	80	Etanol	KOH	Magnética	94,5
8	70	Etanol	KOH	Magnética	85,7
9	70	Metanol	CH <sub>3</sub> O <sup>-</sup>	Ultrassom	54,7
10	70	Metanol	CH <sub>3</sub> O <sup>-</sup>	Magnética	107,1
11	70	Metanol	KOH	Ultrassom	99,4
12	70	Etanol	CH <sub>3</sub> O <sup>-</sup>	Magnética	93,9
13	80	Etanol	KOH	Ultrassom	90,9
14	80	Etanol	CH <sub>3</sub> O <sup>-</sup>	Magnética	96,1
15	80	Etanol	CH <sub>3</sub> O <sup>-</sup>	Ultrassom	93,5
16	80	Metanol	KOH	Ultrassom	100

O teor de ésteres metílicos no biodiesel é um parâmetro previsto na norma EN 14214 e na RANP 07/08, cuja porcentagem mínima exigida de éster é de 96,5% em massa. As amostras referentes aos ensaios 1,3, 10, 11 e 16 do planejamento experimental mostrado na tabela 3 apresentaram teor de éster acima do valor previsto na norma, sugerindo que as condições de transesterificação foram eficientes.

Nota-se que para as amostras que apresentaram melhores resultados o álcool utilizado foi o metanol. Isso pode ser explicado pelo tamanho da cadeia carbônica do álcool, o metanol apresenta apenas um carbono em sua cadeia diminuindo o impedimento estérico, favorecendo o ataque nucleófilo à carbonila. Além disso, o álcool etílico apresenta grande capacidade de hidratação, o que diminui o rendimento do biodiesel.

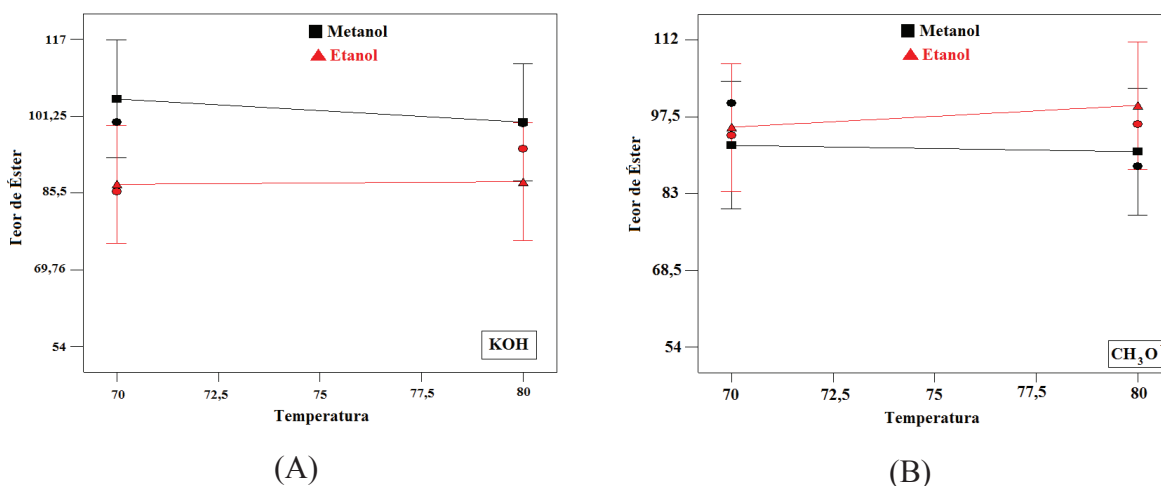
Com base nos resultados do planejamento foi realizado um estudo quimiométrico, cujos gráficos são apresentados da Figura 13 a Figura 16. Na Figura 13 é apresentado o gráfico em cubo gerado a partir dos resultados obtidos com agitação magnética.



**Figura 13.** Resposta em forma de Cubo para o estudo estatístico do biodiesel de soja obtido por agitação magnética.

Observa-se na Figura 13 que a melhor condição para a obtenção do biodiesel com maior percentual de ésteres é temperatura igual a 70 °C, metanol como solvente e metóxido ( $\text{CH}_3\text{O}^-$ ) como catalisador homogêneo. No entanto, o menor percentual de ésteres é obtido quando se utiliza etanol como solvente, temperatura igual a 70 °C e hidróxido de potássio (KOH) como catalisador homogêneo. A superioridade do metóxido em relação ao hidróxido de potássio pode ser relacionada a sua baixa afinidade por água, o que diminui drasticamente a formação de sabões e, conseqüentemente, a formação de emulsões indesejáveis, que quando presentes no biodiesel acabam levando por arraste junto com a glicerina uma quantidade variável de ésteres.

Na Figura 14 são apresentados os gráficos de interação entre a temperatura e o solvente.

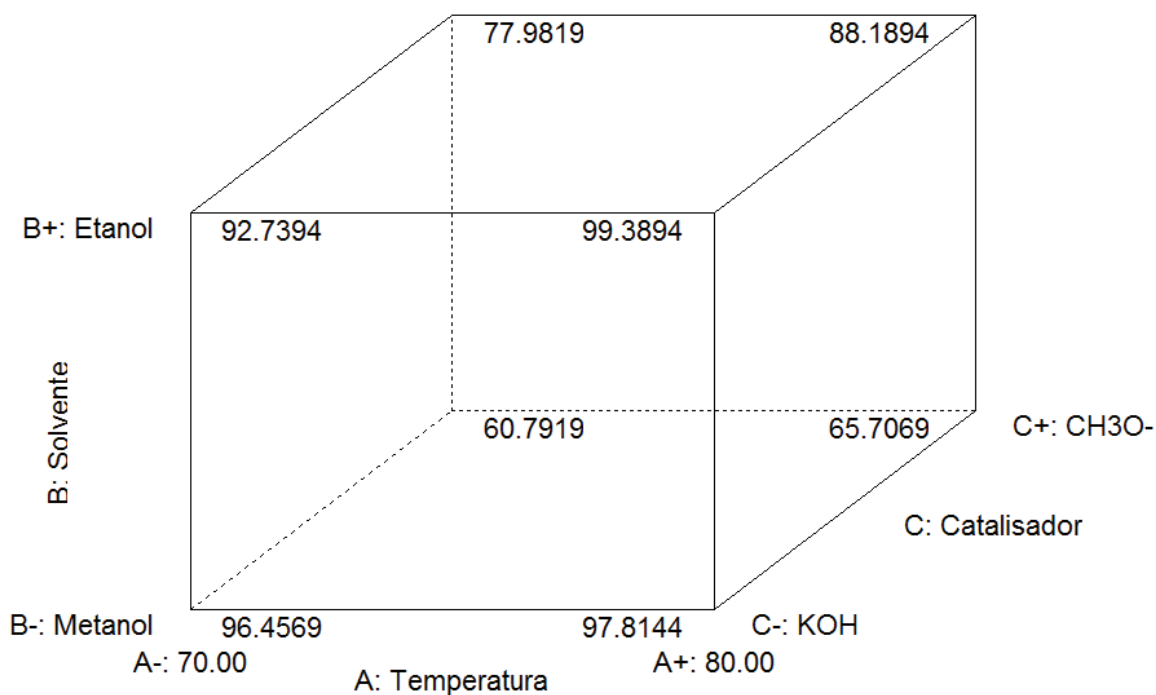


**Figura 14.** Gráficos de interação entre os fatores temperatura e solvente quando se utiliza agitação magnética e catalisadores KOH (A) e CH<sub>3</sub>O<sup>-</sup> (B).

A Figura 14 (A) mostra que quando utiliza-se metanol e KOH os valores de rendimento são mais altos quando comparados aos valores apresentados no gráfico de interação do metanol utilizando metóxido como catalisador, Figura 14 (B). Comportamento inverso pode ser observado quando se utiliza etanol como solvente, valores de rendimento mais altos são obtidos quando o etanol é combinado com metóxido.

Nota-se em ambas as figuras (14A e 14B) que para a maior temperatura (80 °C) os valores de rendimento tendem a cair quando o solvente utilizado é o metanol, provavelmente devido ao baixo ponto de ebulição deste álcool. Quando o solvente é o etanol e o catalisador o KOH a variação dos valores de rendimento quando muda a temperatura é insignificante indicando que a interação entre esses fatores é fraca. Já quando o catalisador é o metóxido observa-se um leve aumento nos valores de rendimento quando a temperatura aumenta.

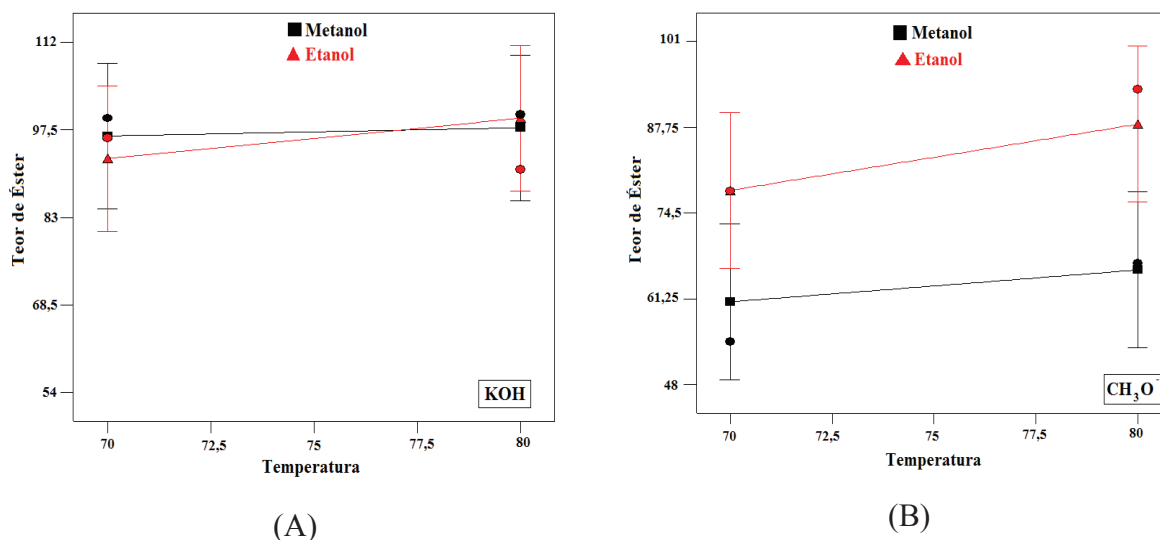
Na figura 15 é apresentado o gráfico em cubo para os resultados das amostras obtidos sob agitação ultrassônica.



**Figura 15.** Resposta em forma de Cubo para o estudo estatístico do biodiesel de soja obtido por agitação ultrassônica.

Na figura 15 nota-se que as amostras produzidas com metóxido como catalisador apresentaram valores mais baixos de rendimento quando comparadas as amostras produzidas utilizando KOH.

De uma maneira geral os valores de rendimento obtidos para as amostras testadas com metanol foram um pouco mais baixos, possivelmente devido a elevada pressão de vapor do metanol que diminui o efeito de cavitação do ultrassom.



**Figura 16.** Gráficos de interação entre os fatores temperatura e solvente quando se utiliza agitação ultrassônica e catalisadores KOH (A) e CH<sub>3</sub>O<sup>-</sup> (B).

Na Figura 16 A observa-se que as linhas do gráfico se cruzam, indicando haver uma forte interação entre o fator temperatura e solvente. Quando a temperatura for mais alta o solvente deve ser o etanol e quando for mais baixa deve ser o metanol, a fim de obter o maior rendimento. A figura 16 B mostra que a interação entre a temperatura e o solvente é fraca, porém a utilização de etanol como solvente resulta em valores de rendimento mais altos, indicando que com agitação ultrassônica e metóxido como catalisador o solvente mais apropriado é o etanol.

Quando os gráficos das figuras 16A e 16B são comparados, nota-se que o rendimento em teor de ésteres é mais alto quando se utiliza KOH como catalisador.

## 5.2 Caracterização do biodiesel

### 5.2.1 Teor de éster

O teor de éster da amostra 10 foi analisado novamente utilizando CG e para identificá-las utilizou-se a MS, cujos resultados são apresentados na Tabela 4 e os espectros de massa disponíveis no anexo 1.



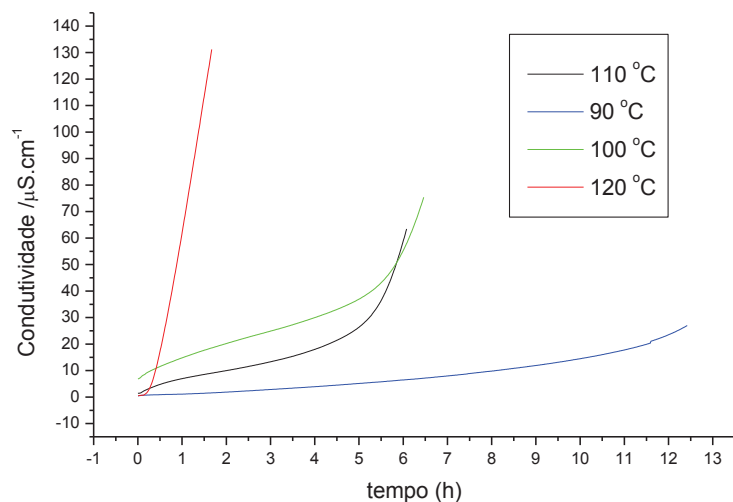
**Tabela 4.** Compostos encontrados na amostra de biodiesel por espectrometria de massas.

<b>Pico</b>	<b>Fórmula molecular</b>	<b>Massa molecular (g.mol<sup>-1</sup>)</b>	<b>Nome do composto</b>	<b>% na amostra</b>
1	C <sub>17</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>	270	14-metil-ácidopendecanóico metil éster	6,11
2	C <sub>20</sub> H <sub>38</sub> O <sub>2</sub>	310	ácido 2-undecil-ciclocloropropanóico metil éster	25,54
3	C <sub>19</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>	294	Ácido octadeca-9,12-dienóico metil éster	64,52
4	C <sub>18</sub> H <sub>32</sub> O	264	Octadeca-9,12-dienal	0,22
5	C <sub>19</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>	292	Ácido Octadeca-9,12,15-trienóico metil éster	3,61

Na tabela 4 é possível observar que 99,7 % das espécies presentes na amostra 6 são ésteres metílicos que compreendem cadeias carbônicas que vão de C<sub>17</sub> a C<sub>20</sub>. O éster que representou a maior percentagem da amostra, cerca de 64,52%, foi o C<sub>19</sub>H<sub>34</sub>O<sub>2</sub>. Esta espécie é obtida pela transesterificação do ácido linoléico que é o principal componente do óleo de soja, conforme apresentado na Tabela 1.

### 5.2.2 Estabilidade oxidativa

Na figura 17 são mostradas as curvas referentes aos testes de estabilidade oxidativa realizadas para a amostra 10.



**Figura 17.** Curvas de condutividade obtidas para o biodiesel em diferentes temperaturas.

O tempo de indução diz respeito ao tempo que o biodiesel permanece sem oxidar-se quando submetido a temperatura elevada. De acordo com as especificações da ANP esse tempo deve ser de no mínimo 6 horas a 110 °C. A amostra estudada apresentou aproximadamente 5,3 horas, pois não foi adicionado nenhum anti-oxidante.

### 5.2.3 Estudo Cinético

A partir dos resultados de estabilidade oxidativa obtidos por Rancimat foi realizado um estudo cinético a fim de encontrar a ordem de reação e a energia de ativação. O estudo foi realizado seguindo a metodologia apresentada por Gallina (2011).

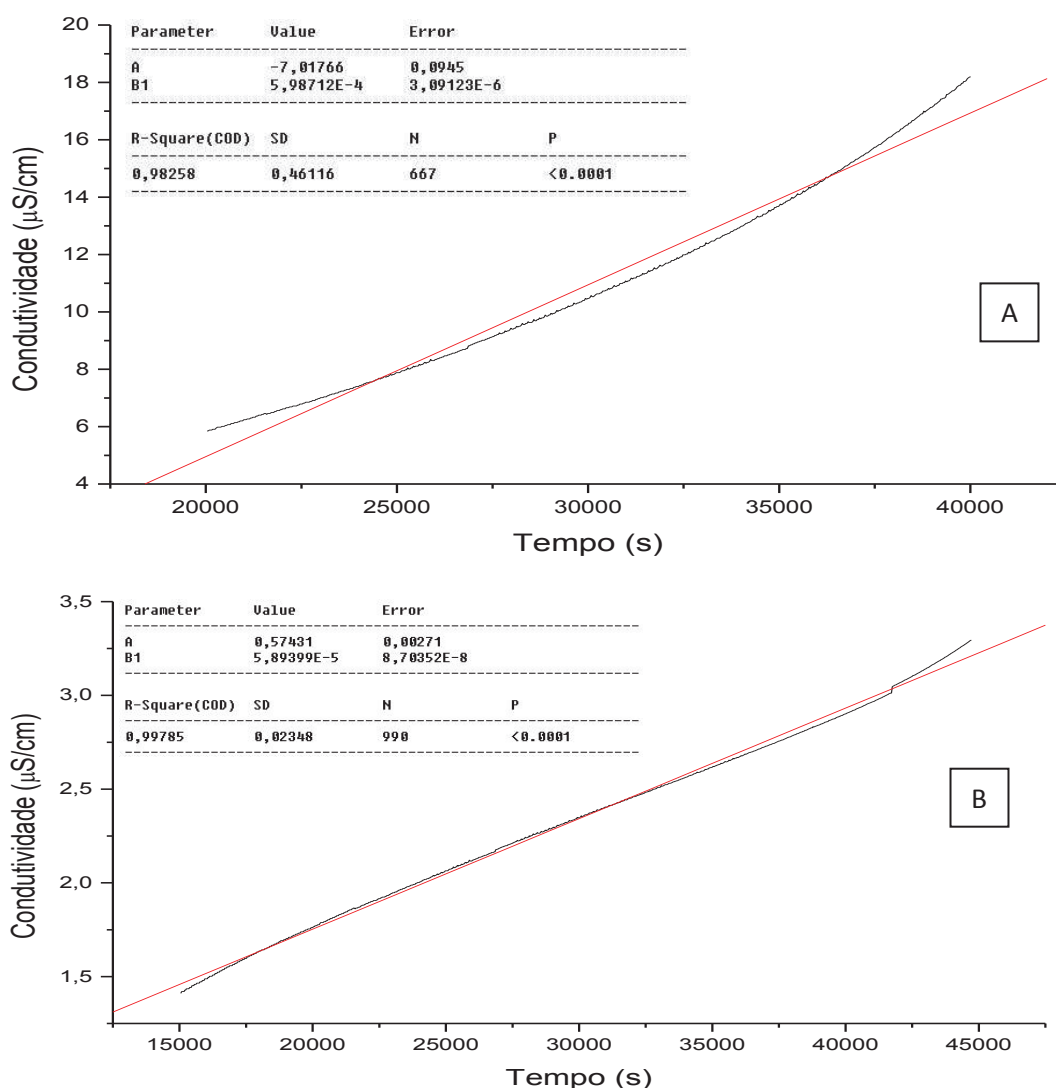
Neste caso, a ordem da reação é calculada pela variação da condutividade em função do tempo, pois à medida que o biodiesel se oxida ácidos voláteis são liberados e aumentam a condutividade, logo a condutividade pode ser considerada um parâmetro válido para o cálculo da ordem da reação de oxidação do biodiesel.

Para tanto, as equações convencionalmente utilizadas, que relacionam a variação da concentração com o tempo, precisam ser adaptadas, como segue:

**Tabela 5.** Equações para o cálculo da ordem de reação utilizando a variação da condutividade

	Equação convencional	Equação adaptada
Ordem Zero	$A = A_0 - kt$	$\Lambda = \Lambda_0 - kt$
Primeira Ordem	$\ln[A] = \ln[A]_0 - kt$	$\ln\Lambda = \ln\Lambda_0 - kt$

A figura 18 apresenta o resultado do cálculo de ordem de reação de oxidação do biodiesel.



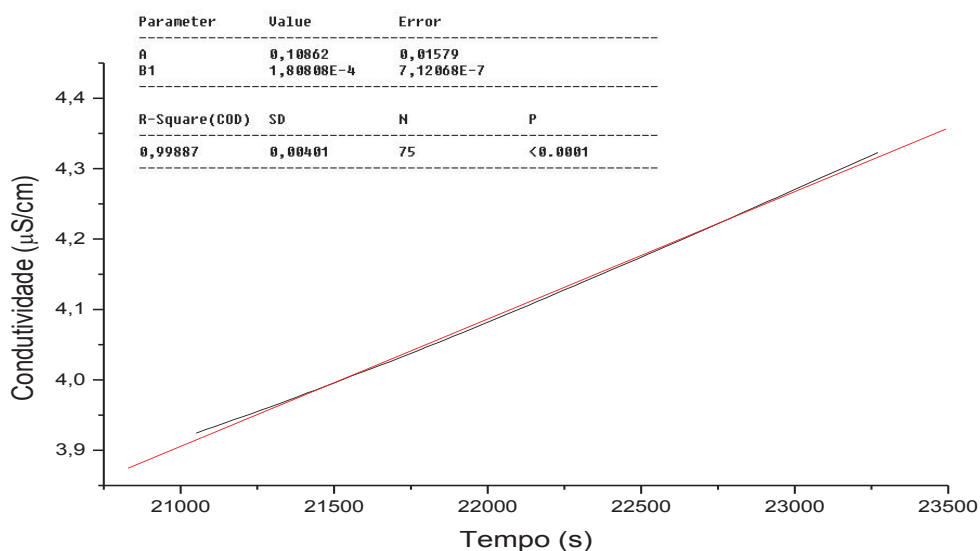
**Figura 18.** Gráfico de ordem zero (a) e primeira (b) para a amostra 10 de biodiesel a temperatura de 90 °C.

Os resultados apresentados na Figura 18 mostram que o gráfico de primeira ordem apresenta um coeficiente de correlação mais próximo de 1 ( $R = 0,99785$ ) quando comparado ao gráfico de ordem zero ( $R = 0,98258$ ), indicando que a primeira ordem explica melhor os

dados coletados. Por esta razão, para as demais temperaturas estudadas aplicou-se a equação de primeira ordem.

No mesmo gráfico pode ser extraído outro dado importante, a constante de velocidade, representada pelo parâmetro B. A 90 °C a constante de velocidade é  $5,89 \cdot 10^{-5} \mu\text{S} \cdot \text{s}^{-1}$ .

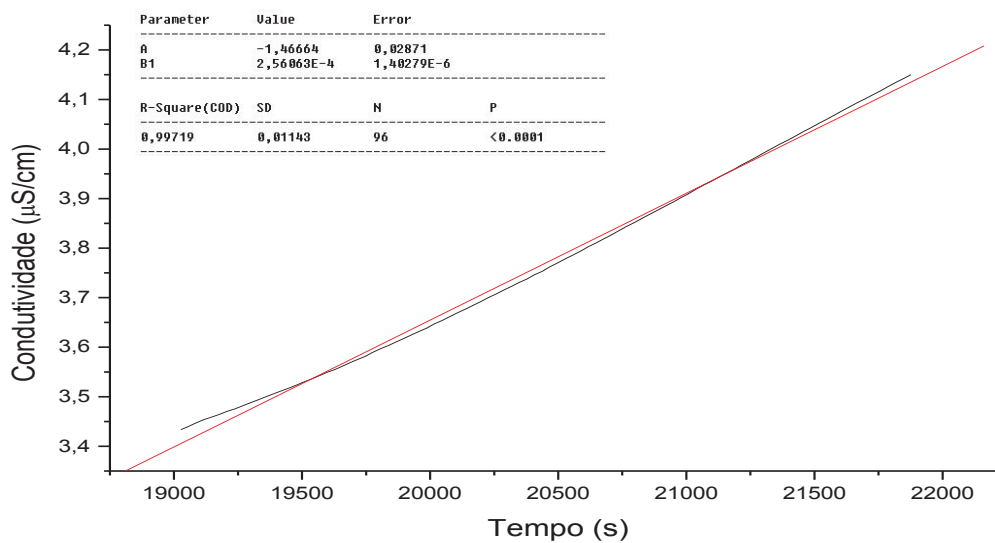
Na figura 19 é apresentado o gráfico de primeira ordem referente a temperatura de 100 °C.



**Figura 19.** Gráfico de primeira ordem para a amostra 10 de biodiesel a temperatura de 100 °C.

O coeficiente de correlação a 100 °C é 0,99887 estando muito próximo de 1 e apresentando o mesmo comportamento do gráfico apresentado na figura 18-B para a temperatura de 90 °C, indicando que a reação é de primeira ordem. A constante de velocidade para esta temperatura é  $1,81 \cdot 10^{-4} \mu\text{S} \cdot \text{s}^{-1}$ .

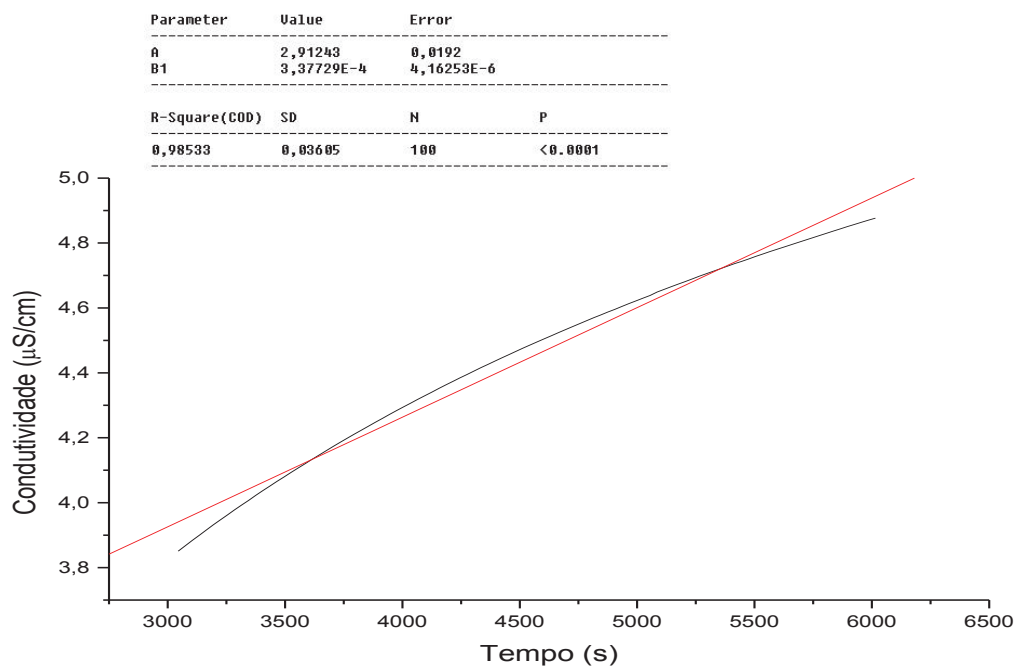
Na figura 20 é apresentado o gráfico de primeira ordem para a temperatura de 110 °C.



**Figura 20.** Gráfico de primeira ordem para a amostra 10 de biodiesel a temperatura de 110 °C.

Na figura 20 observa-se que o coeficiente de correlação a 100 °C é 0,99719 estando muito próximo de 1 assim como nos gráficos anteriores. A constante de velocidade para esta temperatura é  $2,56 \cdot 10^{-4} \mu\text{S} \cdot \text{s}^{-1}$ .

Na figura 21 é apresentado o gráfico de primeira ordem para a temperatura de 120 °C.



**Figura 21.** Gráfico de primeira ordem para a amostra 10 de biodiesel a temperatura de 120 °C.

O coeficiente de correlação a 100 °C é 0,98533 ficando um pouco abaixo dos valores de R para as temperaturas apresentadas anteriormente. A constante de velocidade para esta temperatura é  $3,38 \cdot 10^{-4} \mu\text{S} \cdot \text{s}^{-1}$ .

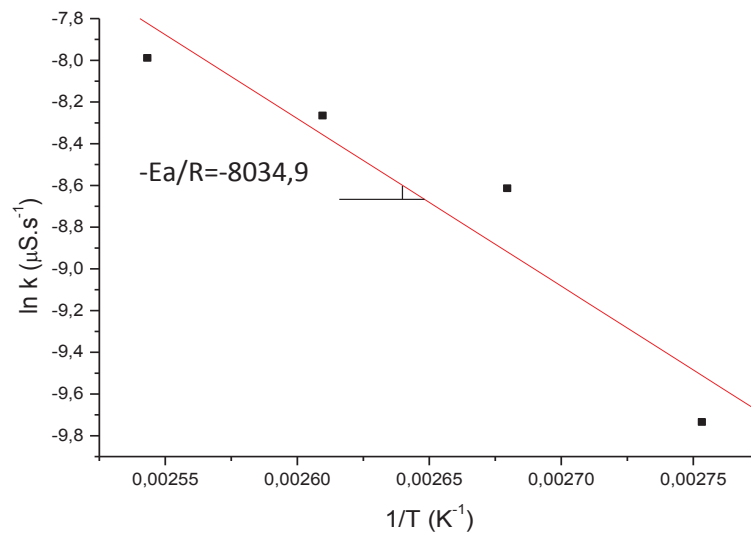
Para calcular a energia de ativação as constantes de velocidade obtidas em todas as temperaturas estudadas, apresentadas na tabela 6, são aplicadas na equação de Arrhenius e um gráfico é construído.

**Tabela 6.** Constantes de velocidade obtidas dos cálculos de ordem de reação para a oxidação do biodiesel.

Temperatura (°C)	Constante de velocidade ( $\mu\text{S/s}$ )
90	$5,89 \cdot 10^{-5}$
100	$1,81 \cdot 10^{-4}$
110	$2,56 \cdot 10^{-4}$
120	$3,38 \cdot 10^{-4}$

A tabela 6 apresenta um comportamento já esperado, quanto maior a temperatura maior o valor da constante de velocidade e menor é o tempo para que a oxidação ocorra.

Na figura 22 é apresentado o gráfico para encontrar a energia de ativação.



**Figura 22.** Energia de ativação para a reação de oxidação do biodiesel obtido por catálise homogênea.

Utilizando os dados apresentados na figura 22 foi possível chegar ao valor da energia de ativação que foi de  $66,802 \text{ KJ.mol}^{-1}$ , valor este próximo dos valores encontrados na literatura para o óleo de soja que foi de aproximadamente  $84 \text{ KJ.mol}^{-1}$  (DANTAS, 2006) e para o óleo extraído da tiririca que foi de aproximadamente  $76 \text{ KJ.mol}^{-1}$  (GALLINA, 2011). Estes resultados indicaram que o método utilizado para realizar o estudo cinético da reação de oxidação do biodiesel é válido.

#### 5.2.4 Testes físico-químicos

O teste visual da amostra de biodiesel foi realizado em uma proveta, como mostra a Figura 23.



**Figura 23.** Imagem da amostra referente ao ensaio 10 do planejamento experimental.

Observando a Figura 23 nota-se que o biodiesel apresenta-se límpido e também não apresenta qualquer impureza visível, podendo assim ser classificado como límpido e isento de impurezas (L.I.I.).

A tabela 7 apresenta um resumo dos resultados dos testes físico-químicos realizados para a amostra de biodiesel.

**Tabela 7.** Resultados dos testes físico-químicos realizados para a amostra de biodiesel referente ao ensaio 10.

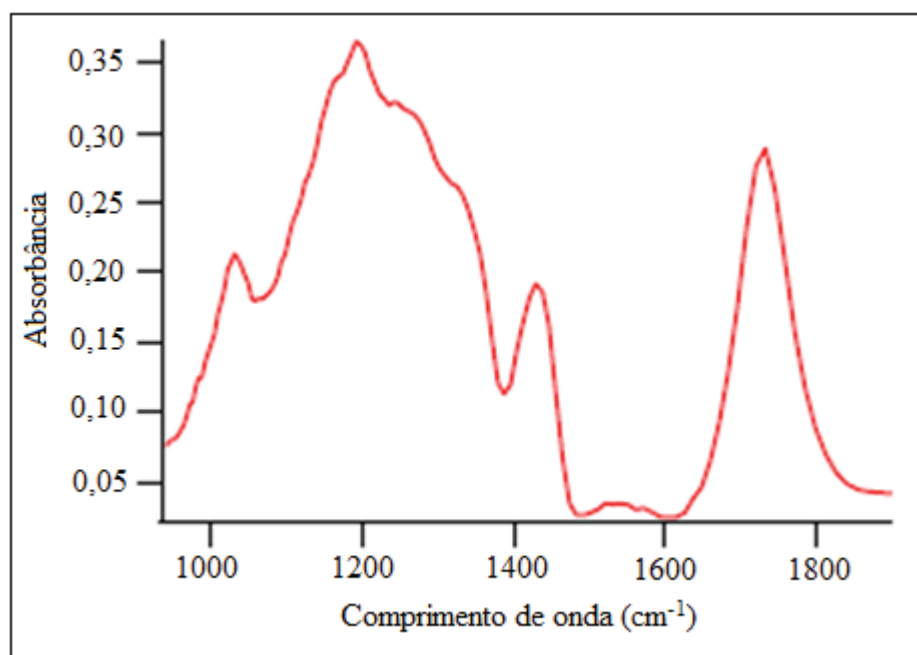
<b>Característica</b>	<b>Método</b>	<b>Especificação</b>	<b>Biodiesel</b>
<b>Aspecto visual</b>	Visual	L.I.I.	L.I.I.
<b>Massa específica</b>	NBR 7148	850-900 kg.m <sup>-3</sup>	882,8
<b>Ponto de Fulgor</b>	ASTM D 56	mín. 100°C	102
<b>Condutividade</b>	ASTM D 1125	máx. 350 µS.m <sup>-1</sup>	0
<b>Potencial Hidrogeniônico</b>	-	7±1	7
<b>Tempo de Indução</b>	EN 14112	mín. 6h a 110°C	<b>5,3<sup>#</sup></b>
<b>Teor de ésteres</b>	NBR 14598	mín. 96,5%	99,75

<sup>#</sup> Valor abaixo do especificado pela ANP devido à ausência de antioxidante na amostra de biodiesel.



Nota-se pelos resultados apresentados na tabela 7 que a amostra analisada está em conformidade com as especificações da Agência Nacional do Petróleo – ANP, sugerindo que este biodiesel pode ser utilizado como biocombustível. A única análise que obteve não esta em conformidade com a especificação da ANP foi o de tempo de indução, indicando que o biodiesel oxidou antes do tempo previsto, essa oxidação ocorre devido a presença de ésteres com dupla ligação, no entanto este comportamento já era esperado, visto que não foi adicionado qualquer tipo de anti-oxidante.

Na Figura 24 é apresentado o gráfico de infravermelho obtido para a amostra 10.



**Figura 24.** Espectro de infravermelho obtido para a amostra de biodiesel.

Na Figura 24 é possível observar um pico em aproximadamente 1750  $\text{cm}^{-1}$  que segundo a literatura é a região de vibração da dupla ligação entre carbono e oxigênio (C=O), presente no éster. Na faixa que vai de 1100-1300  $\text{cm}^{-1}$  observa-se uma banda de absorbância referente a vibração axial da ligação simples entre carbono e oxigênio (C-O) caracterizando éster. A dupla ligação entre carbonos (C=C) aparece em aproximadamente 1500  $\text{cm}^{-1}$ .

## 6 RESULTADOS E DISCUSSÕES – DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DO CATALISADOR SÓLIDO

### 6.1 Obtenção do catalisador

A obtenção do catalisador sólido foi realizada conforme metodologia apresentada na Figura 9 do capítulo 4. A porcentagem de catalisador utilizada foi de 3% em relação à massa de óleo, apesar de outros trabalhos com condições semelhantes às propostas neste trabalho utilizarem 10 % de catalisador (BRAGA, 2007). Isso se deve ao fato do catalisador estar aderido a superfície metálica, pois quando muitas camadas de catalisador são adicionadas o mesmo perde aderência.

Após a calcinação, a superfície do alumínio se modificou completamente, adquirindo uma cor escura, como pode ser observado na Figura 25.

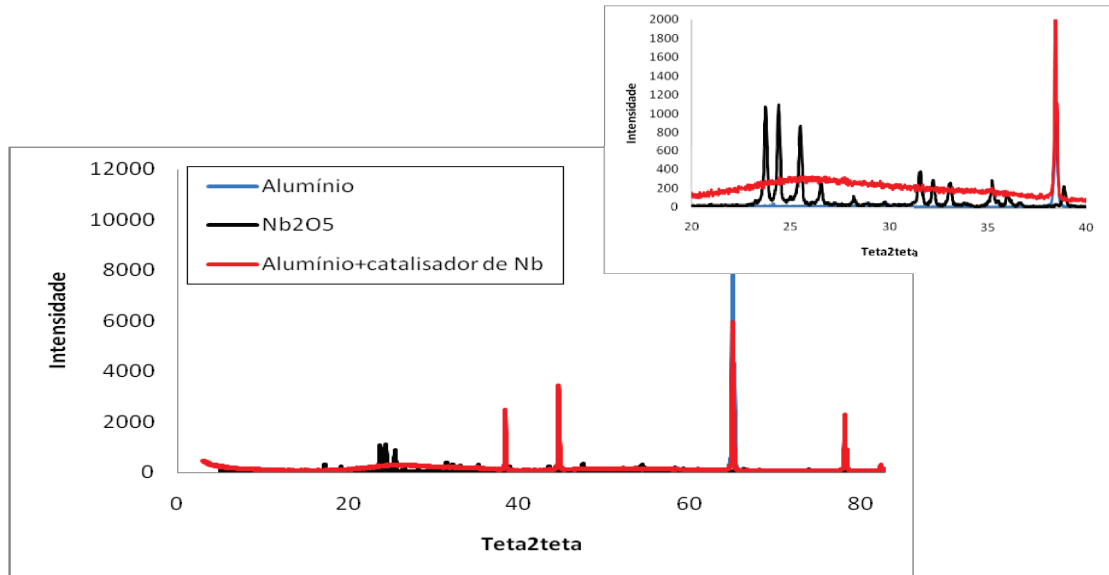


**Figura 25.** Imagem da superfície do alumínio recoberta pelo catalisador de níbio.

O aspecto do revestimento é rugoso e não uniforme. Nas regiões onde houve acúmulo de sol-gel o revestimento deslocou do metal.

## 6.2 Caracterização do catalisador

A fim de averiguar se o pentóxido de nióbio está na superfície do alumínio foram feitas análises de difração de raios X, os difratogramas são apresentados na figura 26.



**Figura 26.** Difratogramas de Raio X para a amostra revestida por catalisador sólido a base de nióbio comparada com a amostra de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> comercial em pó.

Observa-se pela Figura 26 na curva referente ao pentóxido de nióbio comercial que existem picos característicos em ângulos próximos a 25 graus. Na amostra de alumínio revestida é possível observar nesta mesma faixa de varredura uma elevação na intensidade, como pode ser mais bem observado na ampliação da Figura 26. Estes picos não aparecem na curva referente ao alumínio sem catalisador, indicando que o pentóxido de nióbio está presente na superfície do alumínio.

### 6.2.1 Teste de transesterificação por catálise heterogênea - Variação da temperatura

Para testar o material obtido na transesterificação do óleo de soja foi realizado um teste seguindo o procedimento apresentado em forma de fluxograma na Figura 10, em temperaturas de ensaio de 80, 100, 130 e 150 °C.

O tempo de exposição do reator à temperatura de 12 horas foi escolhido com base em testes iniciais. Após 6 horas de ensaio apenas havia na amostra ácidos carboxílicos, apesar de trabalhos mostrarem resultados satisfatórios com 1 hora de ensaio utilizando reatores comerciais (ARANDA, 2008; MONTEIRO et al, 2005; LEÃO, 2009).

As amostras obtidas foram submetidas a ensaios de CG-MS, e os principais componentes encontrados nas amostras são apresentados nas tabelas 8, 9, 10 e 11. Os espectros de massa estão disponíveis nos anexos 2 e 3.

**Tabela 8.** Principais componentes encontrados na amostra de óleo submetida a temperatura de 80 °C.

<b>Função orgânica</b>	<b>Composto</b>	<b>Fórmula molecular</b>	<b>Peso molecular (g.mol<sup>-1</sup>)</b>	<b>Teor (%)</b>
Ácido Carboxílico	Ácido Esteárico	C <sub>18</sub> H <sub>36</sub> O <sub>2</sub>	284	11
Aldeído	9,12 Octadecanodienal	C <sub>18</sub> H <sub>32</sub> O	264	76,9

**Tabela 9.** Principais componentes encontrados na amostra de óleo submetida à temperatura de 100 °C.

<b>Função orgânica</b>	<b>Composto</b>	<b>Fórmula molecular</b>	<b>Peso molecular (g.mol<sup>-1</sup>)</b>	<b>Teor (%)</b>
Ácido Carboxílico	Ácido Esteárico	C <sub>18</sub> H <sub>36</sub> O <sub>2</sub>	284	6,96
Aldeído	9,12 Octadecanodienal	C <sub>18</sub> H <sub>32</sub> O	264	90,03

**Tabela 10.** Principais componentes encontrados na amostra de óleo submetida à temperatura de 130 °C.

<b>Função orgânica</b>	<b>Composto</b>	<b>Fórmula molecular</b>	<b>Peso molecular (g.mol<sup>-1</sup>)</b>	<b>Teor (%)</b>
Éster	Ácido Nonadecanóico etil éster	C <sub>21</sub> H <sub>42</sub> O <sub>2</sub>	326	0,82
Ácido Carboxílico	Ácido Esteárico	C <sub>18</sub> H <sub>36</sub> O <sub>2</sub>	284	8,50
	Ácido Linoleico	C <sub>18</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>	280	4,75
Aldeído	9,12 Octadecanodienal	C <sub>18</sub> H <sub>32</sub> O	274	67,1

**Tabela 11.** Principais componentes encontrados na amostra de óleo submetida ao teste de transesterificação à temperatura de 150 °C.

Função Orgânica	Composto	Fórmula molecular	Peso molecular (g.mol <sup>-1</sup> )	Teor (%)
Hidrocarboneto	Tolueno	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>	92	19,26
	Heptano	C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>	100	
	Hept-1-ino	C <sub>7</sub> H <sub>12</sub>	96	
	3,3,5-trimetil-hexa-1,4-dieno	C <sub>9</sub> H <sub>16</sub>	124	
Aldeído	2-metil-pentanal	C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O	98	40,91
	Octadeca-9,12-dienal	C <sub>18</sub> H <sub>32</sub> O	264	
	Octadec-9-enal	C <sub>18</sub> H <sub>34</sub> O	262	
Éster	Ácido 2,6,10,14 – tetrametil-pentadecanóico metil éster	C <sub>20</sub> H <sub>40</sub> O <sub>2</sub>	312	8,55

Os resultados apresentados nas tabelas 8, 9, 10 e 11 mostram que o teste realizado promoveu a degradação térmica do óleo de soja.

Sabe-se que a degradação térmica de óleos é um processo bastante complexo que envolve muitas reações, podendo haver rearranjos, craqueamento de cadeias carbonílicas, acoplamentos radicalares, entre outras. Segundo a literatura, a degradação térmica do óleo de soja resulta primeiramente em ácidos carboxílicos, aldeídos e hidrocarbonetos. São muitos os fatores que podem influenciar na formação dos produtos por degradação térmica, tais como: a temperatura utilizada, vapores presentes, o tempo de exposição à temperatura, a presença ou ausência de catalisadores, composição da matéria prima (SUAREZ *et al*, 2009).

Os compostos apresentados nas tabelas 8, 9, 10 e 11 são aqueles relatados na literatura como produto de degradação térmica de óleo vegetal. Todavia, os fatores envolvidos neste processo são muitos e tornam as reações mais complexas, como, por exemplo, a presença de álcool etílico no sistema.

Nas tabelas 10 e 11 nota-se que com o aumento da temperatura aumentaram os compostos detectados por cromatografia, indicando que o processo de degradação térmica foi mais intenso. Outra evidencia disso é a presença de compostos com cadeias carbônicas mais

curtas e compostos desoxigenados, como os hidrocarbonetos. A elevação da temperatura interna do sistema ocorreu devido ao reator utilizado, mostrado na figura 11, ser de aço inoxidável que impede a variação de volume, assim faz com que a pressão interna aumente e, conseqüentemente, a temperatura também aumenta. A presença de hidrocarbonetos nas amostras indicou que o sistema alcançou valores acima de 350 °C, utilizada no processo de craqueamento térmico (ARAÚJO, 2008; SUAREZ *et al*, 2009).

O teor de éster presente na amostra testada a 150 °C, cujos resultados são apresentados na tabela 11, é consideravelmente maior que o teor encontrado na amostra obtida a 130 °C, porém a estrutura é completamente diferente. Apesar de ser utilizado álcool etílico, trata-se de um metil éster de estrutura ramificada, decorrente das reações e rearranjos que ocorrem em temperaturas elevadas. Nesta amostra não foi detectada a presença de ácidos carboxílicos.

A função orgânica de interesse, de acordo com o objetivo deste trabalho, é o éster, porém os resultados não foram satisfatórios como pode ser observado na tabela 12.

**Tabela 12.** Teor de éster obtido para a amostra de óleo submetida ao teste a 150 °C com o catalisador heterogêneo.

Amostra	Teor de ésteres (%)	
	Obtido com a utilização de catalisador de nióbio	Especificação da ANP pelo método NBR 14598
Óleo de soja+60% de etanol anidro+5% de catalisador. Condições de reação: 130 °C por 12 horas. Proporção 1:4:1.	8,55	96,5

Observando os resultados apresentados na tabela 12 nota-se que o material estudado a base de nióbio não se mostrou eficiente como catalisador da reação de transesterificação de óleo de soja comercial com etanol cujo teor de éster ficou muito abaixo do valor especificado pela ANP pelo método NBR 14598.

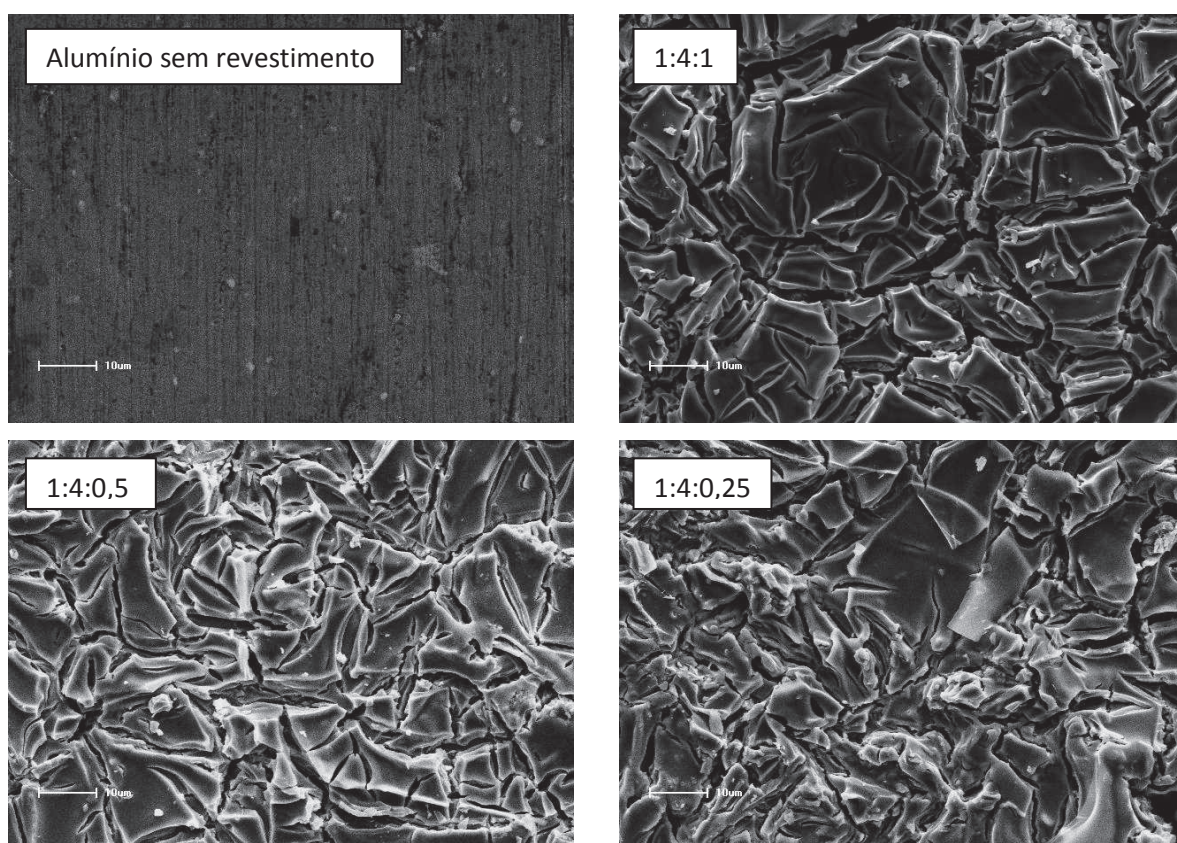
Diversos fatores podem estar associados ao baixo desempenho do material estudado. Um dos possíveis empecilhos é o reator utilizado no processo, pois em outros trabalhos em que os valores de rendimento são próximos a 90%, a reação se dá em um reator comercial com agitação mecânica, controle de temperatura e de pressão, (ARANDA, 2007; LEÃO, 2009). Além disso, estudos sobre a estrutura do Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e mostraram que o tratamento térmico está intimamente relacionado com a atividade do catalisador. Diversos autores descrevem o

processo de obtenção do catalisador com tratamento térmico de 2 horas a 300 °C (KO, 1990).

Desta maneira, estes resultados evidenciaram a necessidade de fazer um estudo mais profundo sobre o processo de obtenção do catalisador.

### 6.3 Método sol-gel

A proporção de ácido cítrico, etileno glicol e complexo amoniacal de nióbio é um fator que influencia na atividade catalítica do  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  composto, tal como descrito por Berton *et. al.* (2004). Assim, as proporções testadas foram 1:4:1, 1:4:0,5 e 1:4:0,25 (etileno glicol: ácido cítrico: complexo amoniacal de nióbio). As técnicas de caracterização empregadas foram: MEV e EDS. Na Figura 27 são apresentadas as imagens obtidas por MEV.



**Figura 27.** Microscopia eletrônica de varredura com aumento de 1000 vezes para as amostras de alumínio revestidas com catalisador sólido nas proporções estudadas.

Observando a Figura 27 nota-se que quando a superfície é revestida pelo catalisador e calcinada aparecem rachaduras que tendem a ficar menores à medida que a proporção de complexo de nióbio diminui. A seguir, o espectro de EDS mostra uma aproximação de valores em porcentagem dos elementos presentes na superfície.

**Tabela 13.** Porcentagens de elementos, obtidos por EDS, presentes nas amostras de alumínio com e sem a deposição do catalisador sólido.

Elementos	Liga de Al sem catalisador (%)	Proporções molares de preparo do sol-gel (%)		
		1:4:0,25	1:4:0,5	1:4:1
Al	95,40	0,34	0,34	11,19
Mg	1,35	----	----	----
Nb	----	60,38	66,19	56,32
O	3,26	39,30	33,47	32,50

Comparando os resultados apresentados na tabela 13, obtidos para cada proporção estudada, nota-se que a amostra tratada com o sol-gel na proporção 1:4:0,5 apresentou a maior porcentagem de nióbio na superfície. A porcentagem de alumínio foi baixa, cerca de 0,34 %, indicando que a superfície está mais bem recoberta pelo catalisador do que a amostra tratada com sol-gel na proporção 1:4:1, que apresentou aproximadamente 11% de alumínio na amostra.

Foram realizados testes de transesterificação para todas as proporções estudadas e também para uma amostra sem a presença de nióbio sendo denominada de branco segundo procedimento apresentado no fluxograma da figura 11. A temperatura de ensaio foi de 150 °C, devido aos resultados satisfatórios obtidos e explanados anteriormente. Ensaio de cromatografia foram realizados para todas as amostras a fim de detectar os componentes da amostra.

Na tabela 14 serão apresentadas as porcentagens de funções orgânicas detectadas em maior quantidade, que caracterizam a degradação térmica além de éster.



**Tabela 14.** Resultados dos ensaios de CG-MS para as amostras de elo submetidas a teste de transesterificação na ausência e presença de diferentes proporções de Nb.

Compostos	Porcentagem (%)			
	Branco	1:4:0,25	1:4:0,5	1:4:1
<b>Hidrocarbonetos</b>	7,1	7,74	10,37	19,26
<b>Aldeídos</b>	16,16	37	34,24	40,91
<b>Ácido Carboxílico</b>	13,59	0,19	----	----
<b>Éster</b>	<b>33,2</b>	<b>13,46</b>	<b>10,41</b>	<b>8,55</b>

Observa-se na tabela 14 que a utilização de nióbio está relacionada ao aumento na concentração de aldeídos, pois quando as amostras tratadas com Nb são comparadas a amostra sem tratamento observa-se que o teor de aldeídos dobra na presença de Nb. Os aldeídos são compostos indesejáveis nos biocombustíveis, pois a sua acidez está relacionada com os problemas de oxidação dos motores. Os aldeídos obtidos por degradação térmica são oriundos da desoxigenação dos ácidos carboxílicos, isto está associado ao fato de não ter sido detectada essa função química nas amostras tratadas com proporções mais altas de nióbio (1 e 0,5).

Na tabela 14 também é possível observar que foi detectada a presença de hidrocarbonetos, a medida que a concentração de nióbio aumentou a porcentagem de hidrocarbonetos também aumentou, indicando que o composto de Nb atua nas reações de obtenção destes compostos.

Os principais hidrocarbonetos obtidos são mostrados na tabela 15 e os espectros de massa estão disponíveis no anexo 4.

**Tabela 15.** Hidrocarbonetos encontrados nas amostras de óleo analisadas por CG-MS após tratamento térmico.

<b>Amostra</b>	<b>Fórmula Molecular</b>	<b>Amostra</b>	<b>Fórmula Molecular</b>
<b>Branco</b>	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>	<b>1:4:0,5</b>	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>
	C <sub>7</sub> H <sub>12</sub>		C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>
	C <sub>16</sub> H <sub>30</sub>		C <sub>7</sub> H <sub>12</sub>
	C <sub>14</sub> H <sub>24</sub>		C <sub>16</sub> H <sub>30</sub>
<b>1:4:0,25</b>	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>	<b>1:4:1</b>	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>
	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>		C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>
	C <sub>7</sub> H <sub>12</sub>		C <sub>7</sub> H <sub>12</sub>
	C <sub>9</sub> H <sub>16</sub>		C <sub>9</sub> H <sub>10</sub>

Na tabela 15 observa-se que todas as amostras apresentaram uma grande variedade de hidrocarbonetos, mas, em especial, a amostra obtida com o catalisador na proporção 1:4:1 apresentou hidrocarbonetos alifáticos com número de carbonos 7 e 9, que está dentro da faixa de número de carbonos que compõem a gasolina, sugerindo que o material a base de nióbio poderia ser aplicado para este fim e que mais estudos neste sentido são necessários.

Quanto ao teor de éster observa-se na tabela 14 que a amostra testada sem Nb apresentou uma porcentagem de ésteres maior que as amostras obtidas em presença do catalisador, uma explicação para este comportamento é a presença de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> na superfície do copo de alumínio onde os reagentes foram colocados. O óxido de alumínio é um catalisador bastante estudado e empregado na catálise de diversas reações, se trata de um catalisador cujos sítios ativos apresentam caráter ácido assim como o Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

Nas amostras obtidas em presença do catalisador de nióbio foi possível observar que à medida que a proporção de nióbio decresce o teor de éster aumenta, indicando que a tendência é que o teor de éster aumente se a proporção de éster diminuir.

Os ésteres encontrados nas amostras estudadas são apresentados na tabela 16 e os espectros de massa disponíveis no anexo 5.

**Tabela 16.** Ésteres formados nos testes de transesterificação para as proporções de complexo de nióbio estudadas.

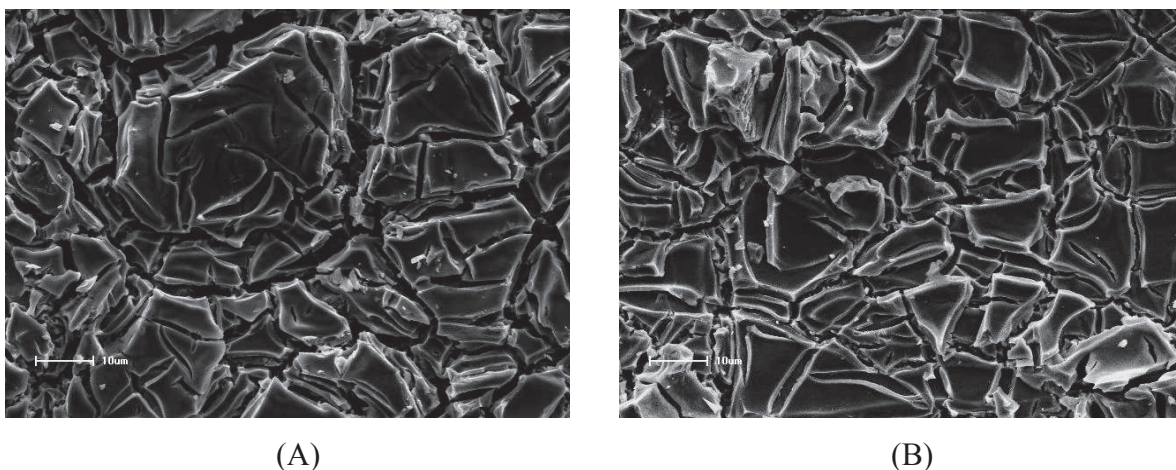
Amostra	Fórmula molecular
Branco	$C_{17}H_{34}O_2$
	$C_{19}H_{34}O_2$
	$C_{20}H_{40}O_2$
1:4:0,25	$C_{20}H_{40}O_2$
1:4:0,5	$C_{20}H_{40}O_2$
1:4:1	$C_{20}H_{40}O_2$

Na tabela 16 nota-se que a amostra obtida sem nióbio, apenas no copo de alumínio, apresentou uma variedade de ésteres, enquanto que as amostras obtidas com o composto de nióbio apresentaram apenas um tipo de éster, sugerindo que este catalisador é mais seletivo.

#### 6.4 Tratamento térmico

A continuidade do trabalho se deu pela inserção do tratamento térmico no processo apresentado no fluxograma da Figura 9. O sistema estudado anteriormente foi submetido ao aquecimento a 450 °C durante 2 horas. Para a caracterização do material à base de nióbio foram realizados ensaios de MEV.

As imagens das amostras de alumínio revestidas com o material à base de nióbio obtidas por MEV são apresentadas na Figura 28.



**Figura 28.** Microscopia eletrônica de varredura da superfície do alumínio tratado com sol-gel (A) sem e (B) com tratamento térmico.

Observa-se pela figura 28 que a superfície da amostra tratada apresenta-se levemente mais uniforme. Todavia, não existe diferença significativa na morfologia das amostras tratada e não tratada termicamente.

Para testar a eficiência do material obtido foram realizados ensaios de transesterificação utilizando o óleo de soja conforme procedimento apresentado no fluxograma da Figura 10, em seguida o produto do teste foi submetido a cromatografia gasosa. Para fins de comparação testou-se também o pentóxido de nióbio em pó comercial tratado termicamente nas mesmas condições das amostras obtidas por sol-gel. Os resultados são apresentados na tabela 17.

**Tabela 17.** Teor de éster obtido por CG-MS para as amostras produzidas com catalisador a base de nióbio tratadas e não tratadas termicamente.

Amostra	Teor de ésteres (%)	
	Obtido com a utilização de catalisador de nióbio	Especificação da ANP pelo método NBR 14598
Catalisador a base de Nb obtido pelo método sol-gel <b>sem</b> tratamento térmico.	8,55	
Catalisador a base de Nb obtido pelo método sol-gel <b>com</b> tratamento térmico.	19,58	96,5
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> comercial	29,82	

Na tabela 17 é possível notar que após o tratamento térmico realizado sobre o catalisador sólido a base de Nb obtido pelo método sol-gel o teor de éster analisado foi significativamente maior do que a mesma amostra sem tratamento, mostrando que o tratamento térmico melhorou a eficiência de catálise do material obtido.

O pó de Nb comercial mostrou-se muito mais eficiente na transesterificação quando comparado ao material obtido por sol-gel, possivelmente por estar “livre” no meio reacional e não aderido à superfície metálica. Além disso, o Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> comercial é de elevada pureza, sendo que quando obtido em laboratório a queima incompleta pode gerar impurezas que atrapalham a reação de transesterificação.

## 7 CONCLUSÕES

Estudo das variáveis do processo de produção de biodiesel por catálise homogênea indicou que as melhores condições para obtenção do biocombustível é temperatura a 70 °C, agitação mecânica e metóxido como catalisador.

O método utilizado para transesterificação por catalisador sólido causa a degradação térmica do óleo de soja.

A utilização de menores proporções de  $Nb_2O_5$  promoveu o aumento do teor de ésteres, porém ainda abaixo do valor especificado pela ANP, não podendo ser utilizado como biocombustível.

O  $Nb_2O_5$  mostrou-se promissor no craqueamento térmico de óleo vegetal, aumentando consideravelmente as porcentagens de hidrocarbonetos com número de carbonos na mesma faixa das cadeias carbonílicas que compõe a gasolina.

## 8. SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

Estudos sobre o pentóxido de nióbio obtido pelo método dos precursores poliméricos na transesterificação do óleo de soja utilizando um reator comercial com agitação e controle de temperatura e pressão.

Estudos sobre o tempo de exposição de reator nas diferentes temperaturas estudadas.

Estudos sobre a utilização de diferentes concentrações de complexo de nióbio no processo de produção de catalisador sólido pelo método dos precursores poliméricos para craqueamento térmico.

Separação por destilação e caracterização dos compostos formados por degradação térmica na presença do catalisador de nióbio.

Separação dos hidrocarbonetos formados e testes de qualidade exigidos pela ANP para qualificar gasolina.

## 9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ANP, **Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustível**. Disponível em: <www.anp.gov.br>. Acesso em 20 nov. 2012.
- ABREU, Y. V.; OLIVEIRA, M. A. G. de; GUERRA, S. M-G. **Eneria, Economia, Rotas tecnológicas**. Textos Selecionados. Málaga, Espanha: Eumed. Net, 2010, 330 p.
- AEGERTER, M.A.; Sol-gel niobium pentoxide: A promising material for electrochroming coatings, batteries, nanocrystalline solar cells and catalysis. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, local, v. 68, p. 401-422, 2001.
- ARANDA, D.A.G. et al; The use of acids, niobium oxide, and zeolites catalysts for esterification reactions. **Journal of Physical Organic Chemistry**, v. 22, p. 709-716, 2009.
- ARAÚJO, G. de S. **Produção de biodiesel a partir de óleo de côco (*Cocos Nicifera L.*)**. 2008. 105 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, RN.
- ATKINS, P., PAULA, J. **Atkins' Physical Chemistry**. 8.ed. Nova York: Oxford Press. 2006.
- BATISTA, A. C. F. **Biodiesel no Tanque**, 2007. Disponível em: <[http://www.ambientebrasil.com.br/composer.php3?base=./energia/index.html&conteudo=./energia/artigos/oleo\\_vegetal.html](http://www.ambientebrasil.com.br/composer.php3?base=./energia/index.html&conteudo=./energia/artigos/oleo_vegetal.html)>. Acesso em: 20 nov, 2012.
- BERTON, M. A. C.; OLIVEIRA, J. P. de; AVELLANEDA, C. O.; BULHÕES, L. O. S. Propriedades eletroquímicas de filmes finos de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> produzidos pelo método Pechini. In: **48º Congresso Brasileiro de Cerâmica**, 2004.
- BOLZON, L. B. **Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> como fotocatalisador para a degradação do índigo de carmina**. 2007. 72 p. Dissertação (Mestrado em Química) Universidade de Brasília, Brasília.
- BORSATO, D.; GALÃO, O. F.; MOREIRA, I.; **Combustíveis Fósseis: Carvão e Petróleo**. Londrina: Ed. Os Autores, 2005. 169p.
- BOURNAY, L.; CASANAVE, D.; DELFORT, B.; HILLION, G.; CHODORGE, J.A.; New heterogeneous process for biodiesel production: A way to improve the quality and the value of the crude glycerin produced by biodiesel plants. **Catalysis Today**, v. 106, p. 190-192, 2005.
- BRAGA, V. S. **Preparação e caracterização de catalisadores baseados em pentóxido de nióbio e óxido de cobre (III) aplicados em reações de esterificação e transesterificação**. 2007. 114 p. Tese (Doutorado em Química) Universidade de Brasília, Brasília.
- BRAGA, V. S.; BARROS, I. C. L.; GARCIA, F. A. C.; DIAS, S. C. L.; DIAS, J. A. Esterification of acetic acid with alcohols using supported niobium pentoxide on silica-alumina catalysis. **Catalysis Today**, v. 133, p.106-112, 2008.
- CANAKCI, M.; VAN GERPEN, J.; Biodiesel production from oils and fats with high free fatty acids, **Transaction of the ASAE**, v.44, n. 6, p. 1429-1436, 2001.



- CARDOSO, A. L. **Estudo cinético das reações de esterificação de ácidos graxos catalisadas por ácidos de Lewis e Bronsted para a produção de biodiesel**. 2008. 60 p. Dissertação (Mestrado em Agroquímica) Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG.
- CARVALHO, C.E.G.; BORGES, L.E.P.; WAUKE, F. T.; SCOFIELD, C.F.; ARAUJO, L.R.R.; GONZALEZ, W.A. Avaliação das propriedades texturais, ácidas e catalíticas de materiais a base de nióbio. **17º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais**, Foz do Iguaçu, 2006.
- CORDEIRO, C. S.; SILVA, F. R. da; WYPYCH, F.; RAMOS, L.P. Catalisadores heterogêneos para a produção de monoésteres graxos (biodiesel). **Química Nova**, São Paulo, v. 34, n. 3, p. 477-486, 2011.
- CULLITY, B. D.; STOCK S. R. **Elements of X-Ray Diffraction**, 3ª edição, Nova Jersey 2001; Editora Prentice Hall.
- DANTAS, H. J. **Estudo termoanalítico cinético e reológico de biodiesel derivado do óleo de algodão (*Gossypium hisutum*)**. Dissertação (Mestrado em Química) – Departamento de Química, Centro de Ciências Exatas e da Natureza, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2006.
- DEGANI, A. L. G.; CASS, Q. B.; VIEIRA, P. C. Cromatografia: um breve ensaio. **Química Nova na Esacola**, São Paulo, n. 7, 1998.
- ENCARNAÇÃO, A. P. G. **Geração de biodiesel pelos processos de transesterificação e hidroesterificação, uma avaliação econômica**. 2008. 164 p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ.
- FERRARI, R.A.; SOUZA, W.L. Avaliação da estabilidade oxidativa de biodiesel de óleo de girassol com antioxidantes. **Química Nova**, São Paulo, v. 32, n.1, p.106-111, 2009.
- FERRI, E. A. V. **Óxidos magnetoelétricos de Bi<sup>3+</sup> e Fe<sup>3+</sup> preparados pelo método Sol-Gel**. 2007, 97p. Dissertação (Mestrado em Química) Universidade Estadual de Maringá, Maringá, PR.
- FUKUDA H., KONDO A., NODO H.; Review - Biodiesel fuel production by transesterification of oils, **Journal of Bioscience and Bioengineering**, v. 92, p. 405- 416, 2001.
- FREITAS, R. G.; OLIVEIRA, R. T. S.; SANTOS, M. C.; BULHÕES, L. O. S.; PEREIRA, E. C. Preparation of Pt thin films electrodes using Pchini Method. **Materials Letters**, v. 60, p 1906- 1910, 2006.
- GALCERAN, M.; PUJOL, M.C; AGUILÓ, M; DÍAS, F. Sol-gel modified Pechini method for obtaining nanocrystalline KRE(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>. **Journal of Sol-Gel Science Technology**, v.42, p. 79-88, 2007.
- GALLINA, A. L. **Uma alternativa sustentável para a produção de biocombustível: *Cyperus Esculentus***. 2009. 103 p. Dissertação (Mestrado em Bioenergia) Universidade Estadual do Centro-Oeste, Guarapuava, PR.
- GARCIA, C. M. **Transesterificação de óleos vegetais**. 2006. 136 p. Dissertação (Mestrado em Química) Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP.

GHESTI, G. F. **Estudo de catalisadores para obtenção de biodiesel por transesterificação e determinação do rendimento por espectroscopia Raman**. 2006. 119 p. Dissertação (Mestrado em Química)-Universidade de Brasília, Brasília, 2006

GROBOSKI M. S.e McCORMICK R. L.; Combustion of fat and vegetable oil derived fuel in diesel engines, **Prog. Energy Combust.** v. 24, 125-164, 1998.

HIRATSUKA, R. S.; SANTILLI, C. V.; PULCINELI, S. H. O processo sol-gel: uma visão físico-química. **Química Nova**, São Paulo, v. 18, n.2, 1995.

HOEKMAN, S.K.; Review of biodiesel composition, properties, and specifications. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v.16, p.143–169, 2012.

JAIN, S.; SHARMA, M. P. Review of different test methods for the evaluation of stability of biodiesel. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 14, n. 7, p. 1937-1947, 2010.

JOSÉ ANTONIO VIDAL VIEIRA, JOSÉ LUIZ ZOTIN, MICHELE SABBA DA SILVA LIMA, MÁRCIO DE FIGUEIREDO PORTILHO, Petróleo Brasileiro S/A – PETROBRÁS. **Processo para produção de biodiesel a partir de óleos vegetais e gorduras utilizando catalisadores heterogêneos**. Int. CI B01J 23/20. PI 0702373-1 A2. 30 de mai. 2007, 20 de jan. 2009

KNOTHE, G.; GERPEN, J. V., KRHAL, J.; RAMOS, L. P. **Manual de Biodiesel**. 1º. ed. São Paulo: Edgard Blucher, 2006. 340 p.

KO, E. I.; WEISSMAN, J. G. Structures of niobium pentoxide and their implication on chemical behaviors. **Catalysis Today**, v. 8, p. 27-36, 1990.

LANÇAS, F. M.; McNAIR, H. M. Cromatografia em fase gasosa. **Química Nova**, São Paulo, 1983.

LEÃO, S. L. **Estudo empírico e cinético da esterificação de ácidos graxos saturados sobre o ácido nióico**. 2009. 97 p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ.

LÔBO, P. I.; FERREIRA, S. L. C.; CRUZ, R. S. da. Biodiesel: Parâmetros de qualidade e métodos analíticos. **Química Nova**, São Paulo, v. 32, n. 6, p. 1596-1608, 2009.

LUZ, L. P. **Estudo do ultra-som como técnica de extração de carvões e caracterização de hidrocarbonetos poliaromáticos**. 1998. 173 p. Dissertação (Mestrado em Química) Universidade Federal do Rio Grande do Sul, RS.

MARTINES, M.A.U.; DAVOLOS, M. R.; JAFELICCI JR, M. O efeito do ultra-som em reações químicas. **Química Nova**, v.22, n.2, p.251-256, 1999.

MELO, J.W.F.; BARROS, A. J. M.; Utilização do óxido de nióbio como catalisador heterogêneo na reação de transesterificação de óleos vegetais em biodiesel. **VIII Congresso de Iniciação Científica da Universidade Federal de Campina Grande**, 2011.

MONTEIRO, R. S.; SANTOS, R.T.P.; MONTEIRO Jr, N.; ARANDA, D.A.G. Biodiesel metílico e etílico de palma sobre ácido nióico. **3º Congresso Brasileiro de Petróleo e Gás**, 2005.

NASCIMENTO, S. F. do. **Novo processo de síntese de nanopartículas de óxidos mistos de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**. 2005. 153 p. Tese (Doutorado em Ciência dos Materiais) Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, RJ.

PAIVA, E. J. M. **Estudo da produção de biodiesel a partir do óleo de babaçu e etanol utilizando a transesterificação alcalina tradicional com agitação mecânica e assistida por ultrassons**. 2010. 173 p. Dissertação (Mestrado em Ciências) Universidade de São Paulo, Lorena, 2010.

PECHINI, M. P. **US Patent 3330697**, 11 de julho de 1967.

PETERLE, S.K.; LACERDA JR, V.; SANTOS, R.B; GRECO, S.J.; CASTRO, E.V.R. Efeito da temperatura na reação de esterificação do ácido oléico utilizando pentóxido de nióbio como catalisador. **32<sup>a</sup> Reunião da Sociedade Brasileira de Química**, Fortaleza, CE, 2009.

PETERSON, G.R.; SCARRAH, W.P.; Rapeseed oil transesterification by heterogeneous catalysis. **Journal of American Oil Chemists Society**, v. 61, p.1593, 1984.

PRADO, A. Química verde, os desafios da química do novo milênio. *Química Nova*, v. 26, n. 5, p.738-744, 2003.

QIU, F.; LI, Y.; YANG, D.; LI, X.; SUN, P. Heterogeneous solid base nanocatalyst: preparation, characterization and application in biodiesel production. **Bioresource Technology**, v. 102, p. 4150-4156, 2011.

RINALDI, R.; GARCIA, C.; MARCINIUK, L. L.; ROSSI, A. V.; SCHUCHARDT, U. Síntese de biodiesel: Uma proposta contextualizada de experimento para laboratório de química geral. **Química Nova**, v. 30, n. 5, p. 1374-1380, 2007.

ROSARIO, A. V. e PEREIRA, E. C.. Investigação do comportamento eletrocromico de filmes finos de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> por método quimimétrico. **Cerâmica**, v.45, n.291, p. 41-44, 1999

SAMPAIO, M. J. F. **Produção de biodiesel por catalise heterogênea**. 2008, 70 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) Instituto Politécnico de Bragança, Bragança.

SANTOS, A. F. X. G. **Catalisadores heterogêneos para a produção de biodiesel: metanólise de óleo de soja sobre hidrocalcites de magnésio e alumínio modificadas**. 2007. 76 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia do Meio Ambiente) Universidade Tecnica de Lisboa, Lisboa.

SANKARANARAYANANA, T.M.; PANDURANGANA, A; BANUB, M.; SIVASANKERB, S; Transesterification of sunflower oil over MoO supported on alumina. **Applied Catalysis A: General**, v. 409, p. 239-247, 2011.

SILVA, C. S. da. Nióbio. In: **Balanço Mineral Brasileiro - Departamento Nacional de Produção Mineral**. 2001. p. 1-17. Disponível em: <[http://www.dnpm.gov.br/mostra\\_arquivo.asp?IDBancoArquivoArquivo=361](http://www.dnpm.gov.br/mostra_arquivo.asp?IDBancoArquivoArquivo=361) >

SILVEIRA, B. I. **Produção de biodiesel: análise e projeto de reatores químicos**. São Paulo: Biblioteca24h, 2011, 413 p.

SCHUCHARDT, U.; SERCHELI, R.; VARGAS, R.M.; Transesterification of Vegetable Oils: a Review, **Journal of Brazilian Chemical Society**, São Paulo, v. 9, n.3, 1998.

SOARES, A.B.; SILVA, P. R. N. da; STUMBO, A. M.; FREITAS J. C.C.; Emprego de catalisadores heterogêneos de CaO e SnO<sub>2</sub> suportados em cinzas de casca de arroz. **Química Nova**, São Paulo, v. 35, n.2, 2012.

SOCHODOLAK, P. V. **Preparação e caracterização do composto multiferróico magnetoelétrico BiFeO<sub>3</sub> via método sol-gel**. 2009. 58 p. Dissertação (Mestrado em Química Aplicada) Universidade Estadual do Centro-Oeste, Guarapuava, PR.

SRIVASTAVA, A.; PRASAD, R. Triglycerides-based diesel fuels. **Renewable Sustainable Energy Reviews**, v. 4, p. 111-133, 2000.

SUAREZ, P.A.Z.; SANTOS, A.L.F.; RODRIGUES, J.P.; ALVES, M. B. Biocombustíveis a partir de óleo de soja e gorduras: Desafios Tecnológicos para viabilizá-los. **Química Nova**, v. 32, p.768-775, 2009.

SUPPES, G. J.; DASARI, M. A.; DOSKOCIL, E. J., MANKIDY, P. J.; GOFF, M. J.; Transesterification of soybean oil with zeolite and metal catalysts. **Applied Catalysis**. v. 257, p. 213-224, 2004.

TANABE, K; Niobic acids as an unusual acidic solid material. **Materials Chemistry and Physics**, v.17, p. 217-225, 1987.

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

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

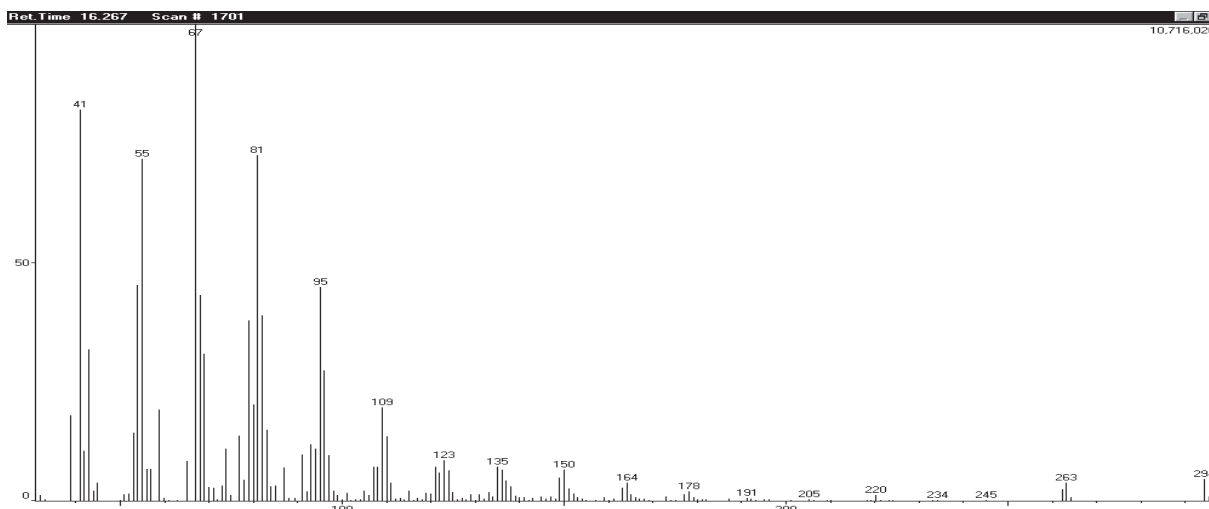
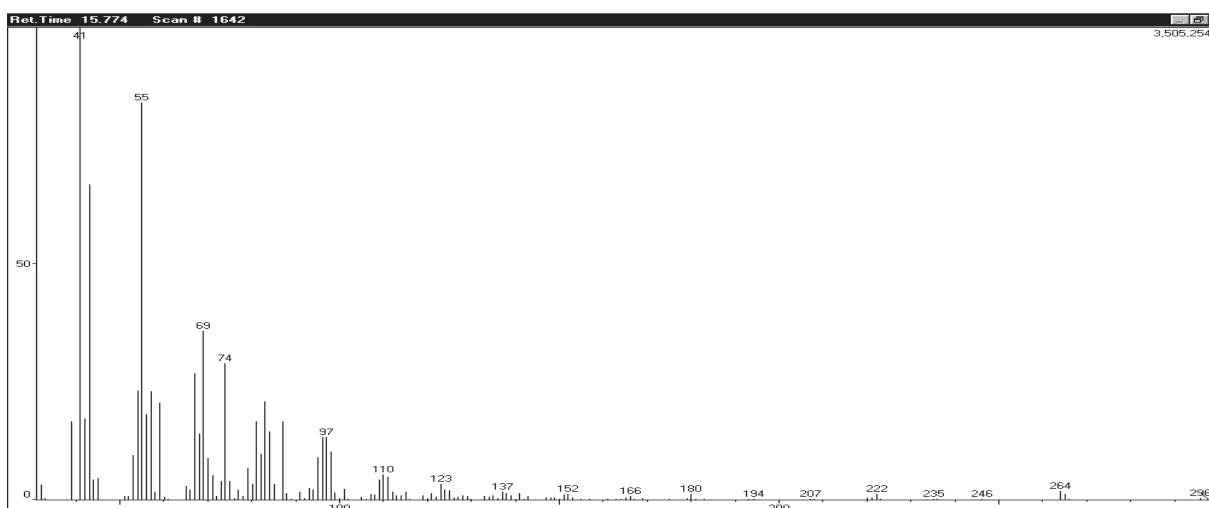
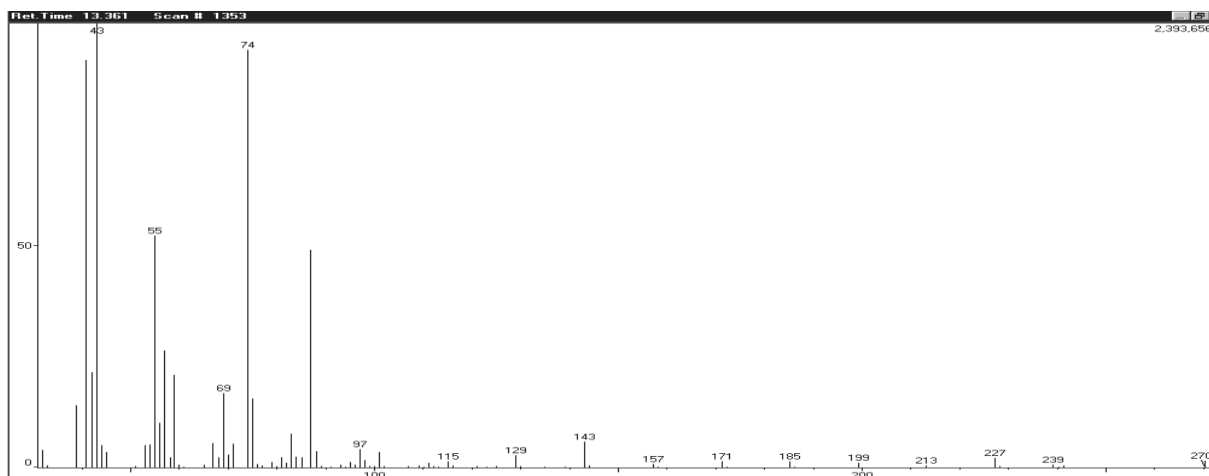
TOMASEVIC, A. V.; SILER-MARINKOVIC, S. S.; Methanolysis of used frying oil, **Fuel Processing Technology**, v. 81, p. 1-6, 2003.

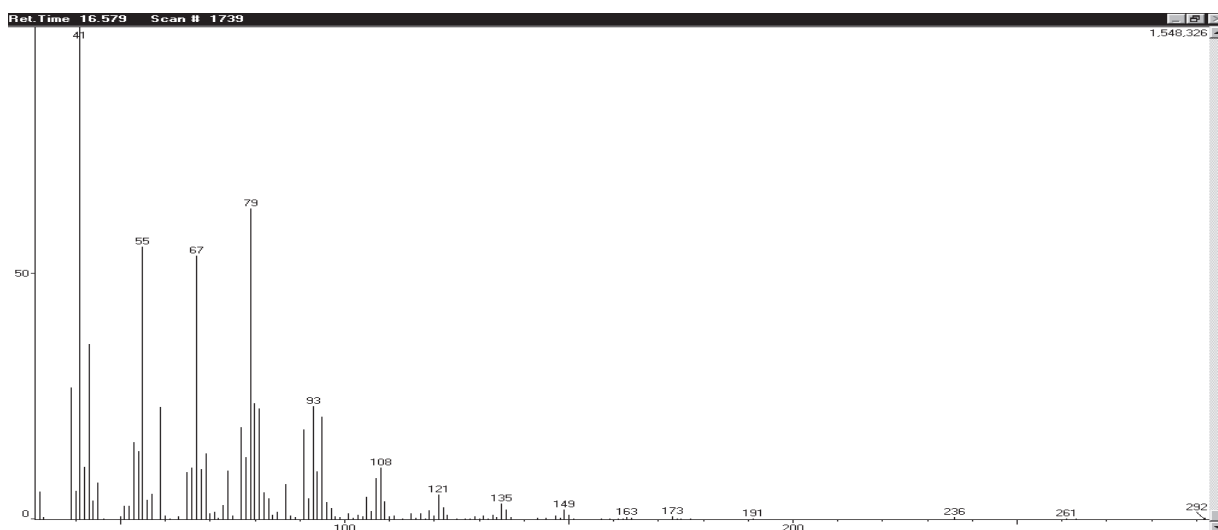
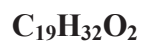
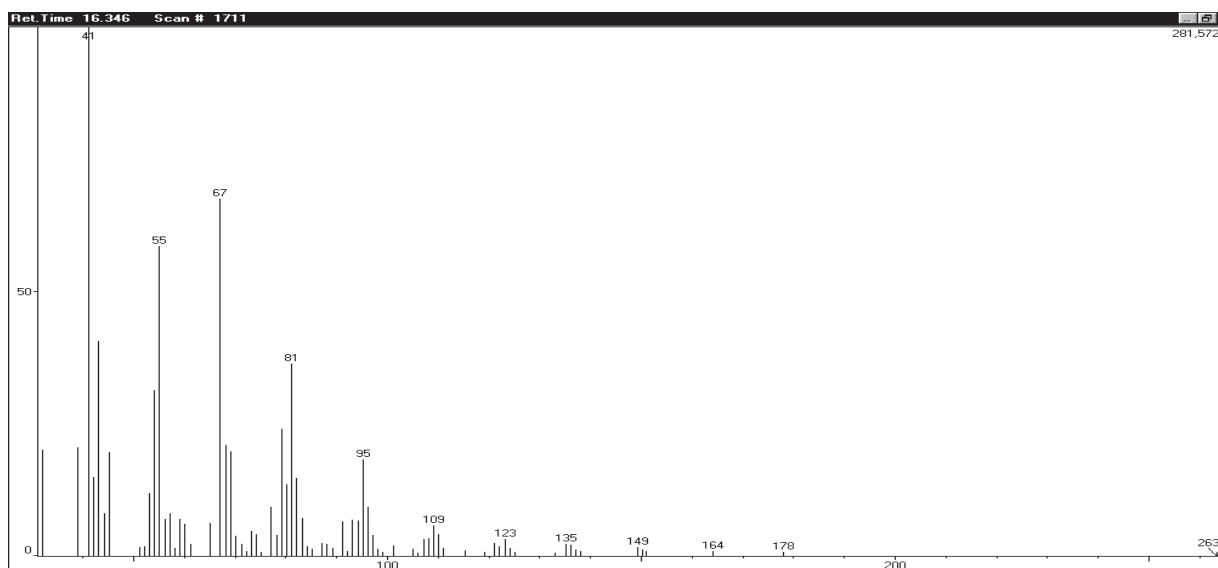
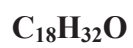
VALLE, P.W.de.P.A.do. **Produção de biodiesel via transesterificação do óleo de nabo forrageiro**. 2009. 206 p. Tese (Doutorado em Química) Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, MG.

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

## **ANEXOS**

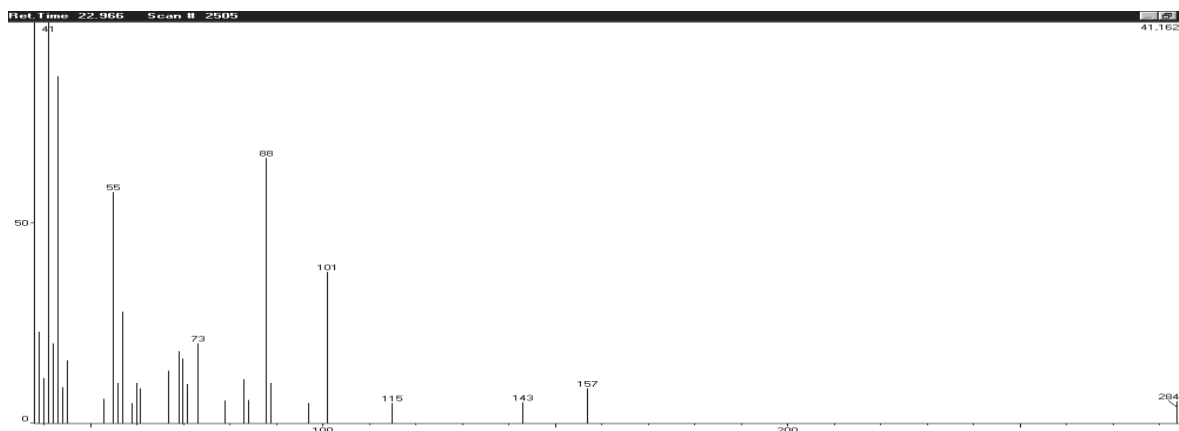
**Anexo 1** - Espectros de massa para os compostos encontrados na amostra 10 de biodiesel mostrados na tabela 4, pagina 36.



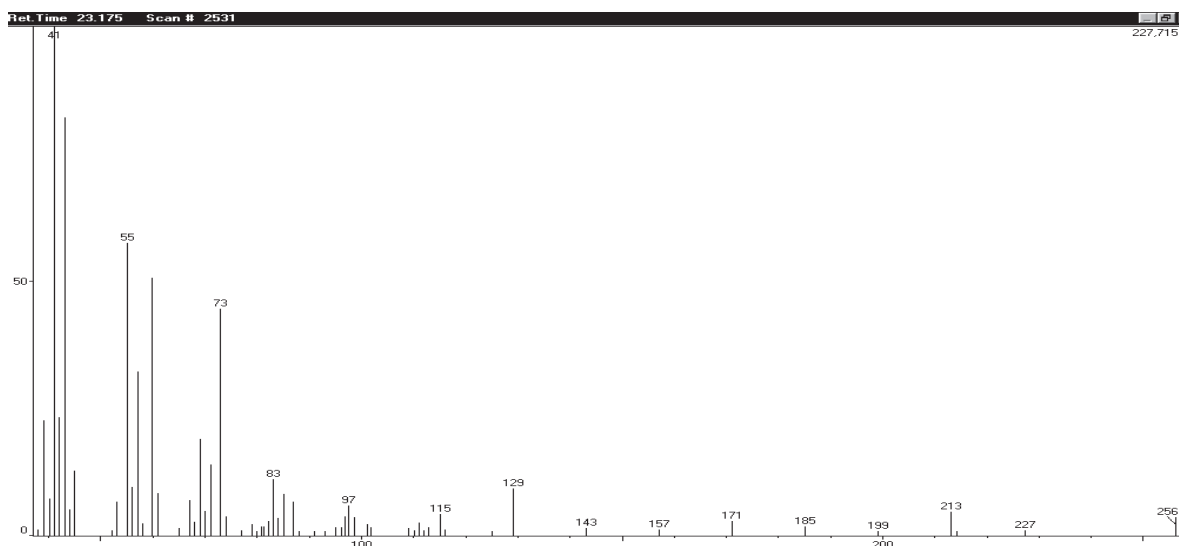


**Anexo 2** – Principais componentes encontrados na amostra de óleo submetida ao teste de transesterificação a 80, 100 e 130 apresentados nas Tabela 8, 9 e 10, página 47.

**$C_{21}H_{42}O_2$       Ácido Nonadecanóico Etil Éster**

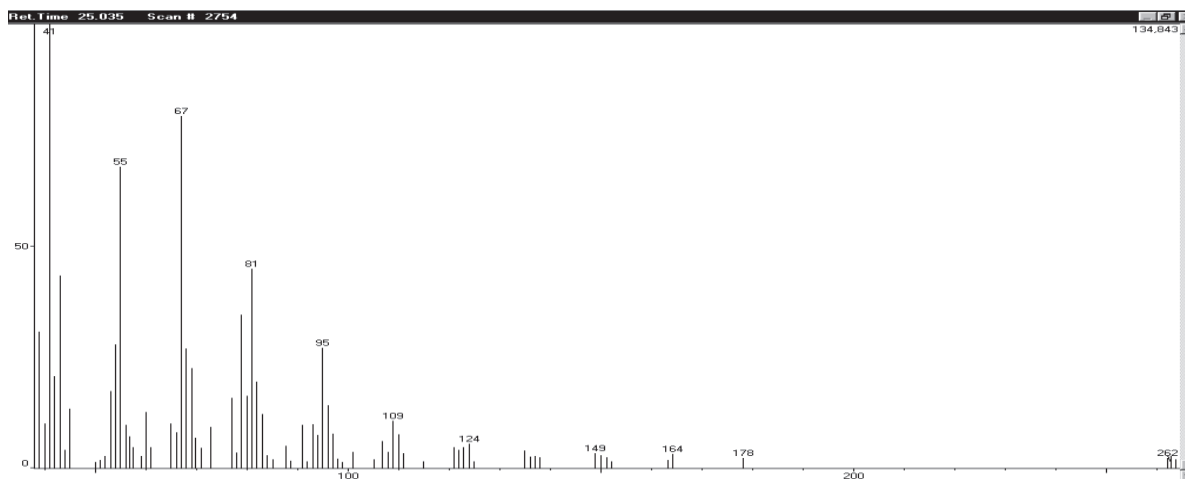


**$C_{18}H_{36}O_2$       Ácido Esteárico**

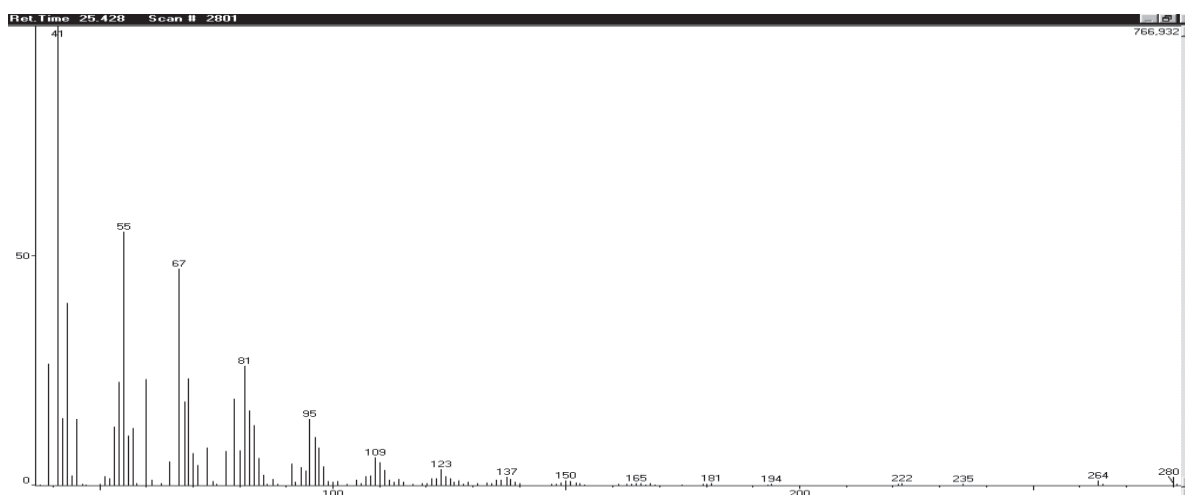


**$C_{18}H_{32}O_2$       Ácido octadec-9-inóico**



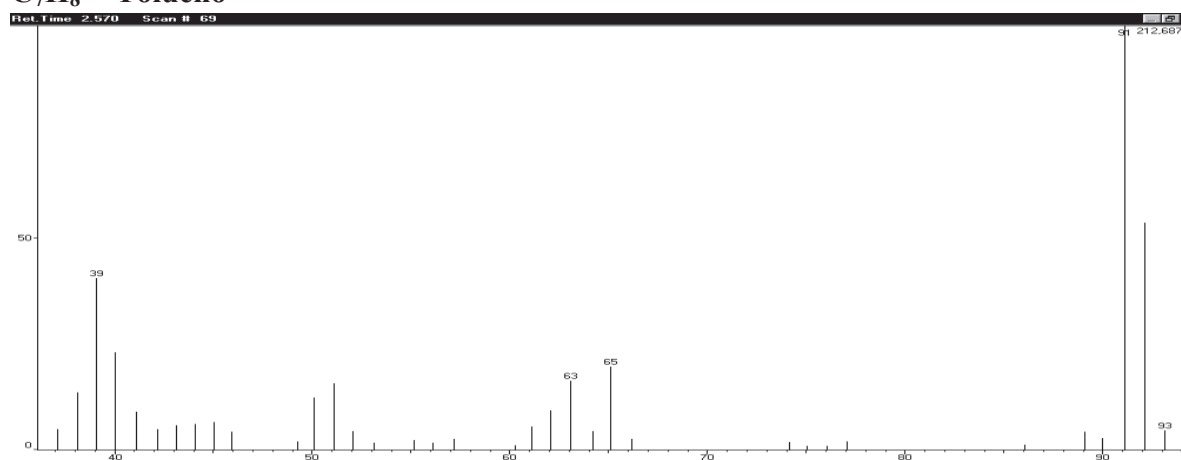


$C_{18}H_{32}O$  Octadeca-9,12-dienal

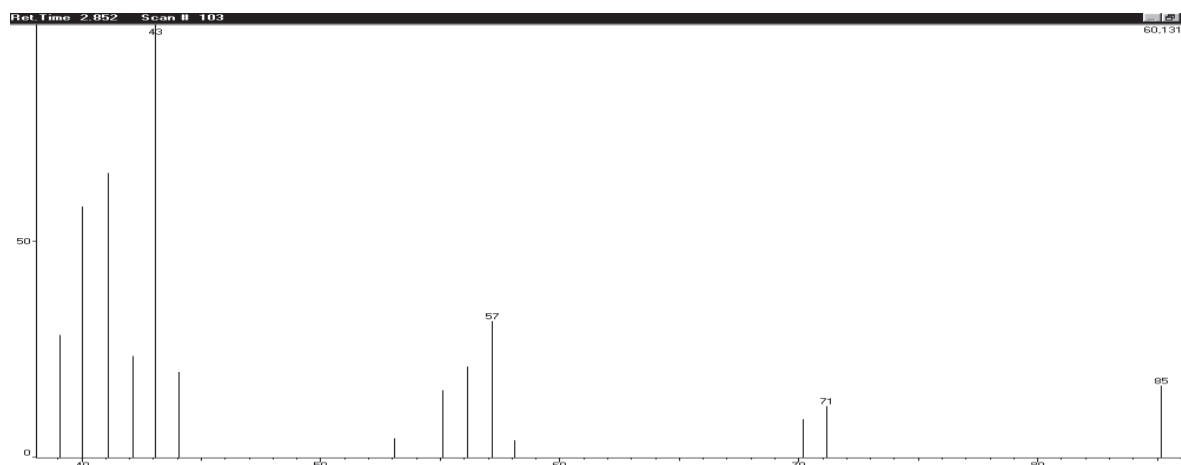


**Anexo 3** – Principais componentes encontrados na amostra de óleo submetida ao teste de transesterificação à temperatura de 150 °C apresentado na tabela 11, página 48.

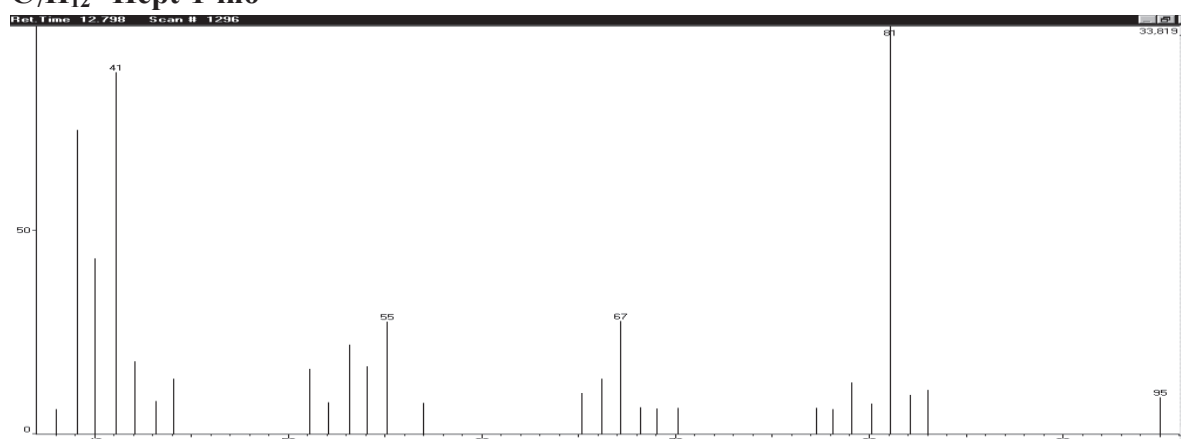
### **C<sub>7</sub>H<sub>8</sub> Tolueno**



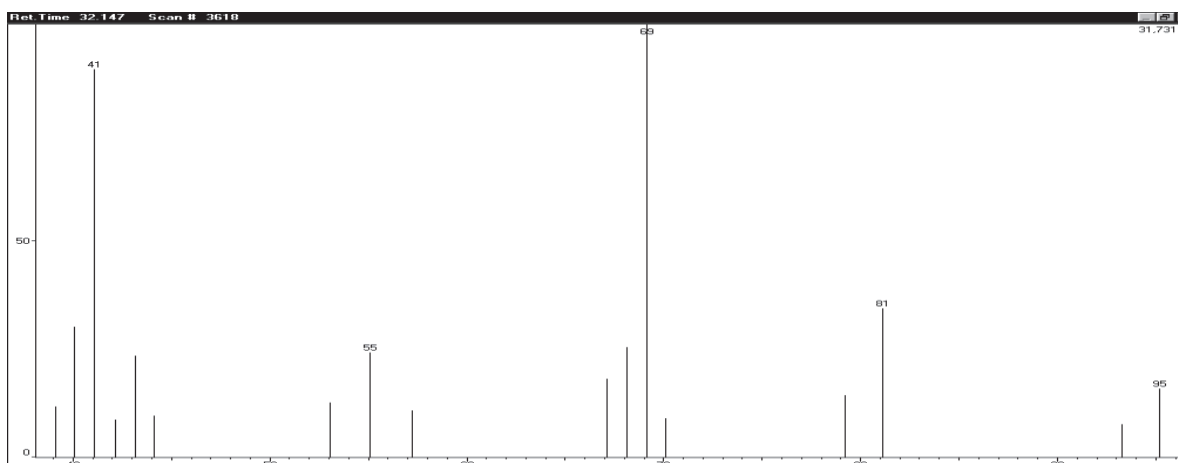
### **C<sub>7</sub>H<sub>16</sub> Heptano**



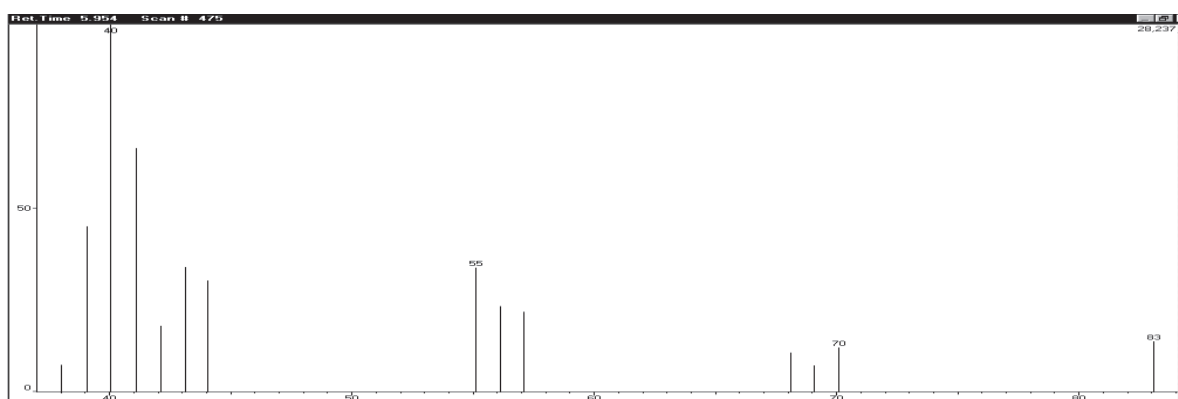
### **C<sub>7</sub>H<sub>12</sub> Hept-1-ino**



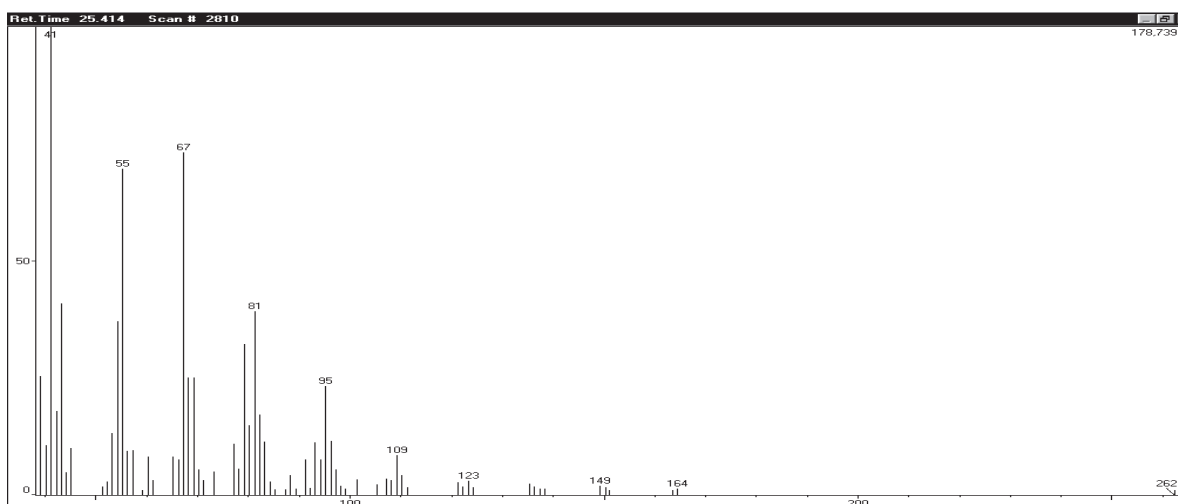
**C<sub>9</sub>H<sub>16</sub> 3,3,5-trimethyl-hexa-1,4-dieno**



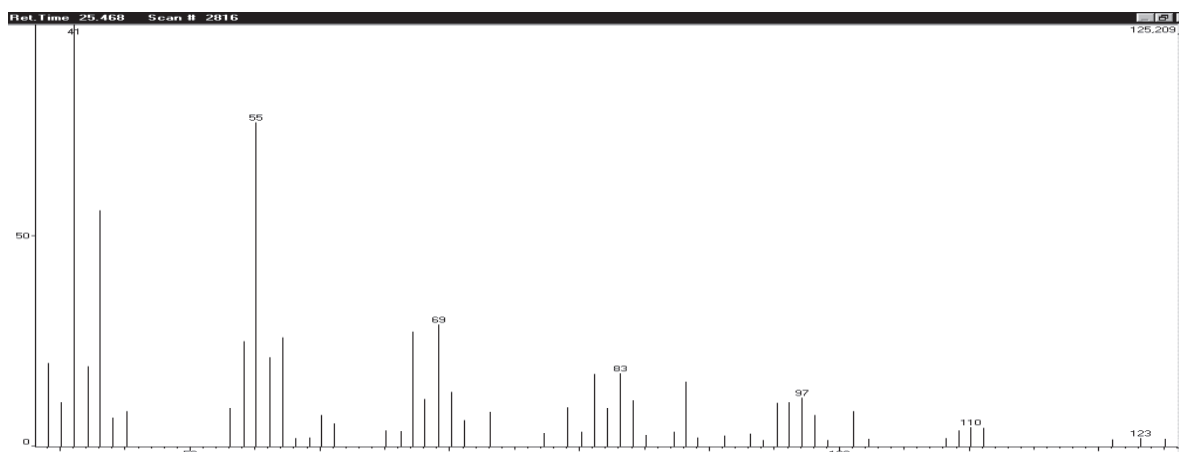
**C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O 2-metil-pentanal**



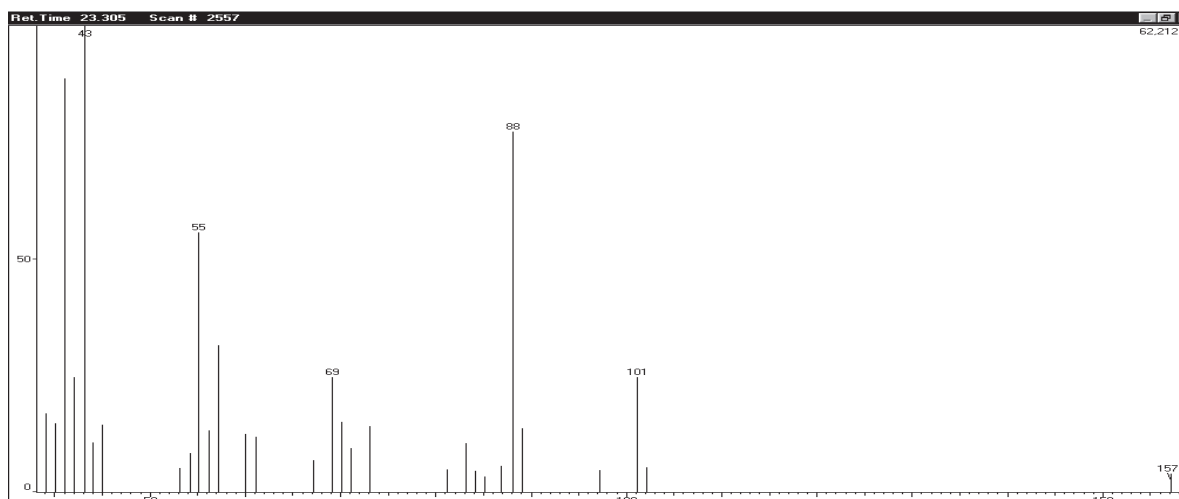
**C<sub>18</sub>H<sub>32</sub>O Octadeca-9,12-dienal**



**C<sub>18</sub>H<sub>34</sub>O Octadec-9-enal**

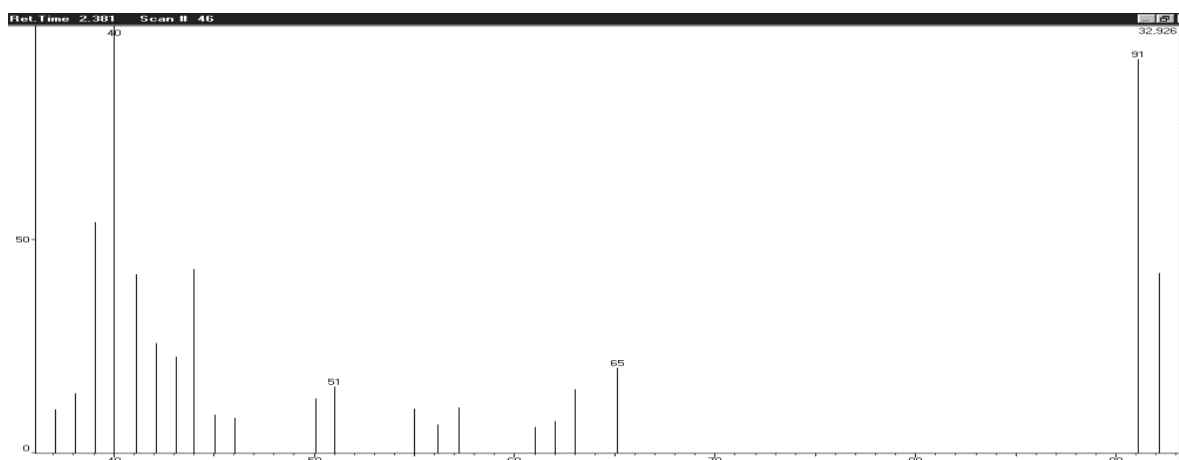


**C<sub>20</sub>H<sub>40</sub>O<sub>2</sub> Ácido 2,6,10,14-tetrametil- pentadecanoico metil éster**

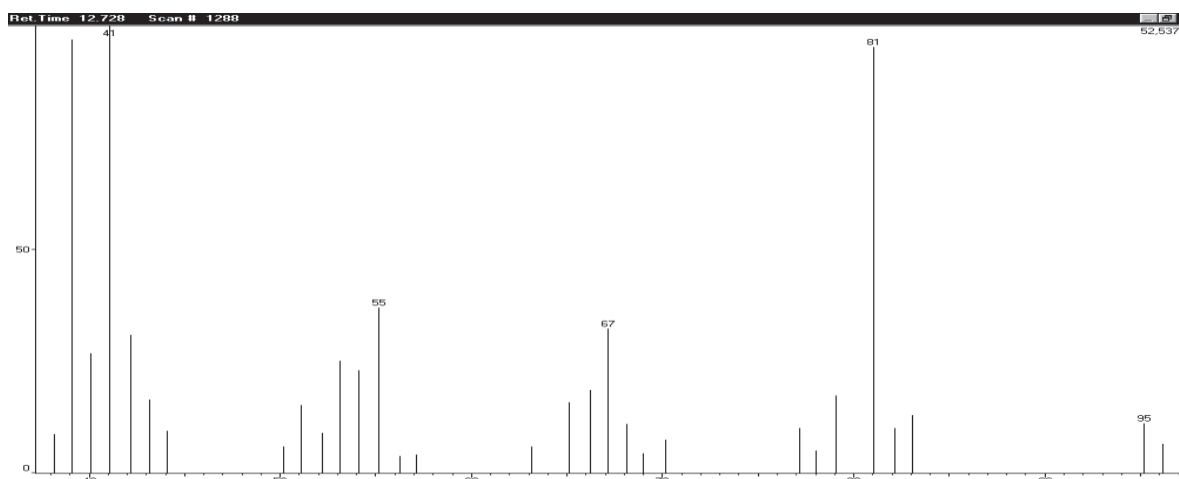


**Anexo 4** – Hidrocarbonetos encontrados nas amostras de óleo analisadas após tratamento térmico apresentados na Tabela 15, página 53.

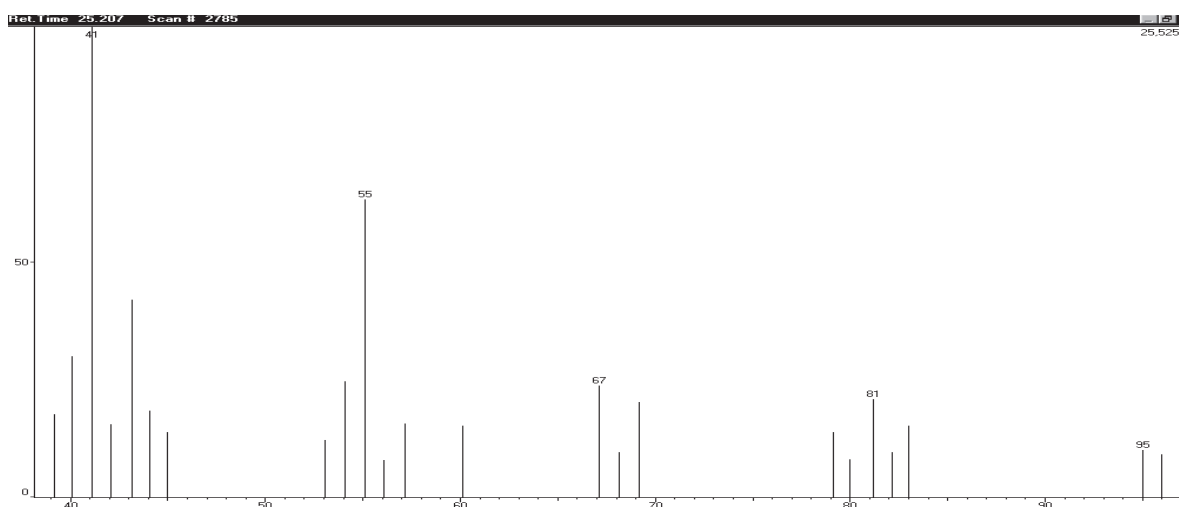
**C<sub>7</sub>H<sub>8</sub> Tolueno**



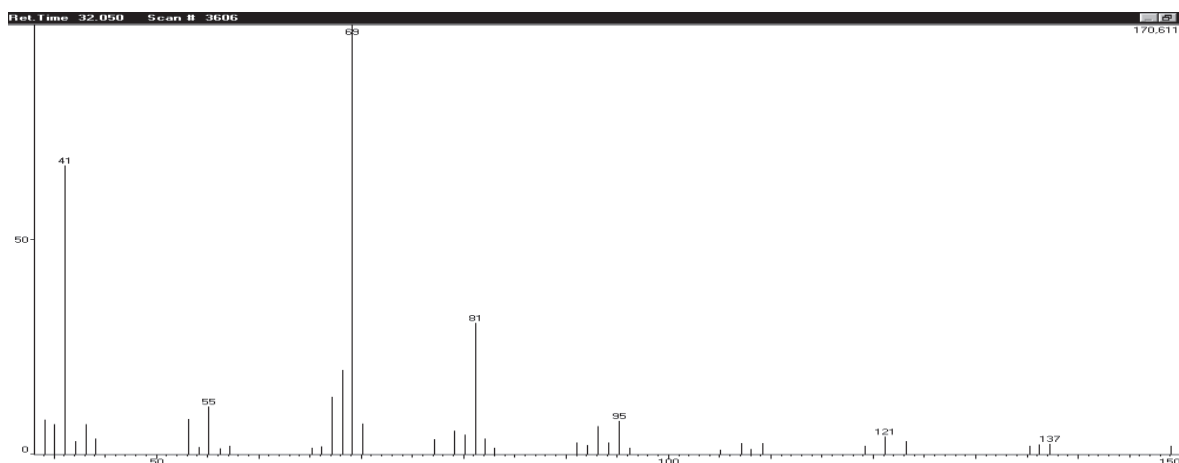
**C<sub>7</sub>H<sub>12</sub> hept-1-ino**



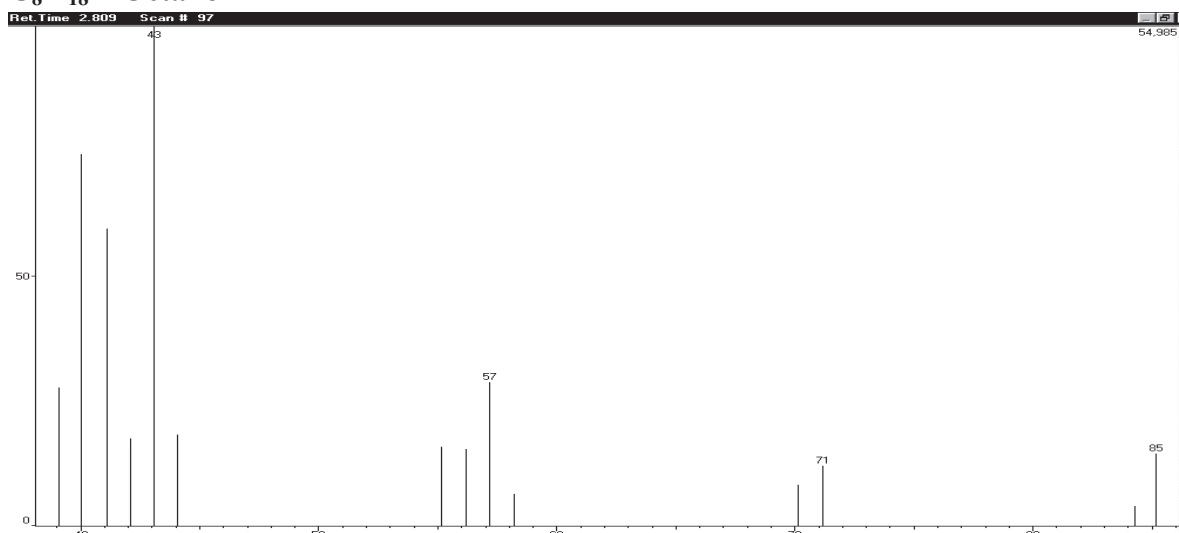
**C<sub>16</sub>H<sub>30</sub> Hexadeca-1,9-dieno**



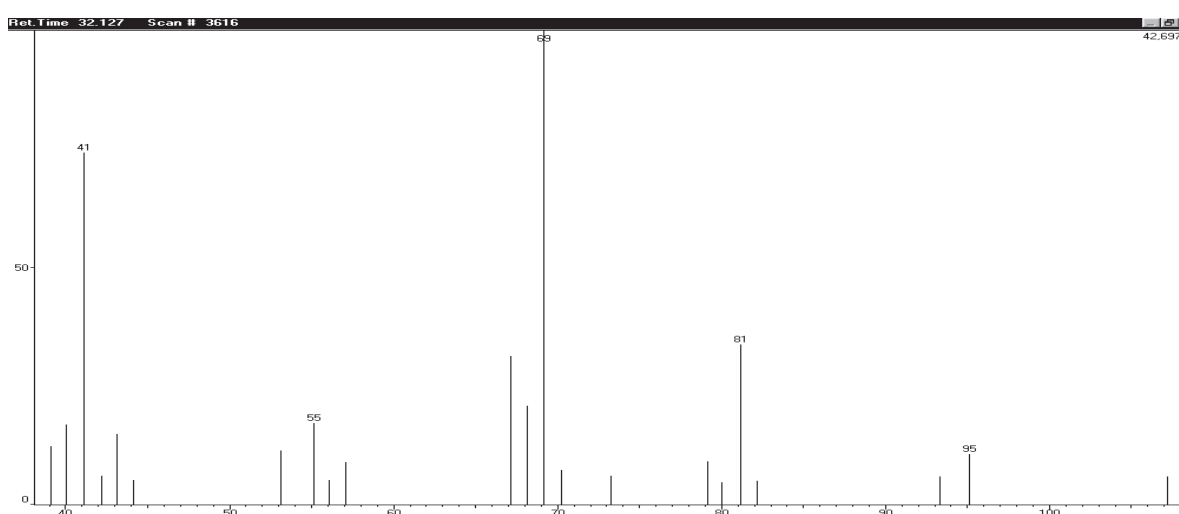
**C<sub>14</sub>H<sub>24</sub> 2,6,10-trimetil-undeca-1,5,9-trieno**



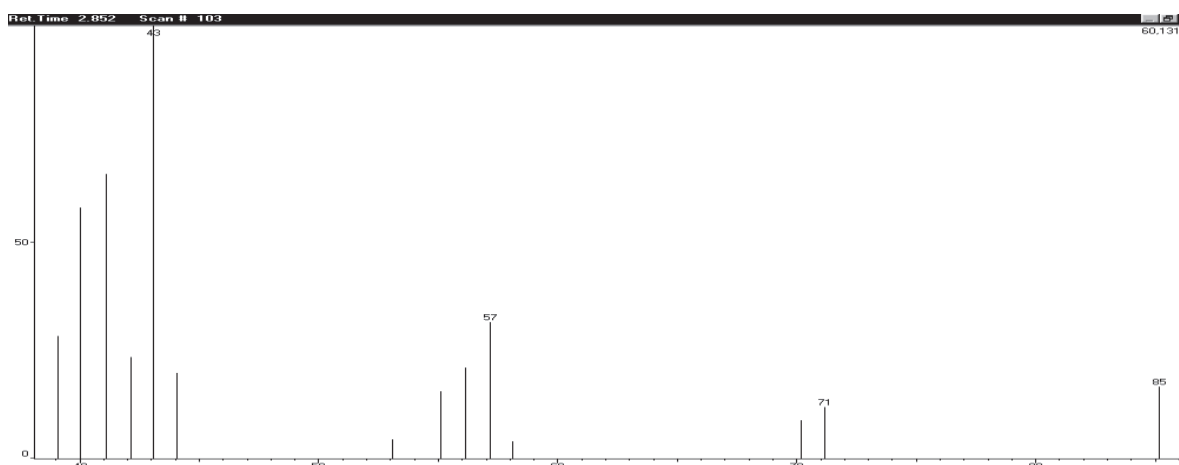
**C<sub>8</sub>H<sub>18</sub> Octano**



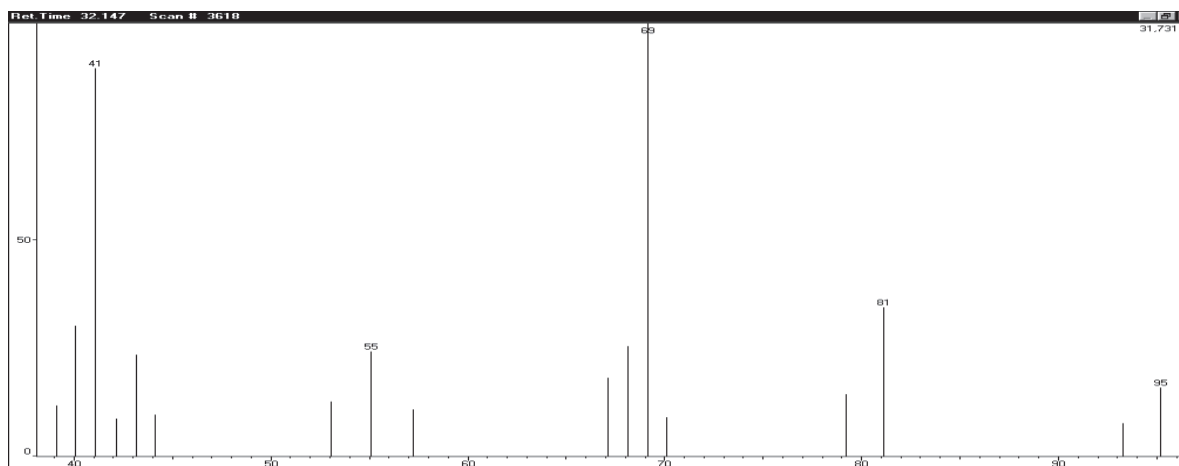
**C<sub>9</sub>H<sub>16</sub> 3,3,5-trimetil-hexa-1,4-dieno**



## C<sub>7</sub>H<sub>16</sub> Heptano

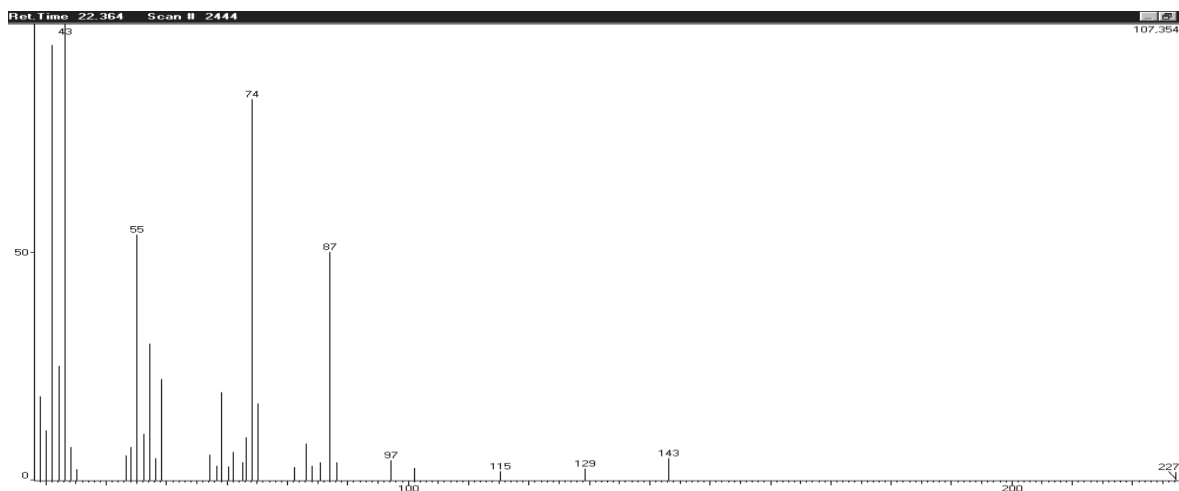


## C<sub>9</sub>H<sub>16</sub> 3,3,5-trimetil-hexa-1,4-dieno

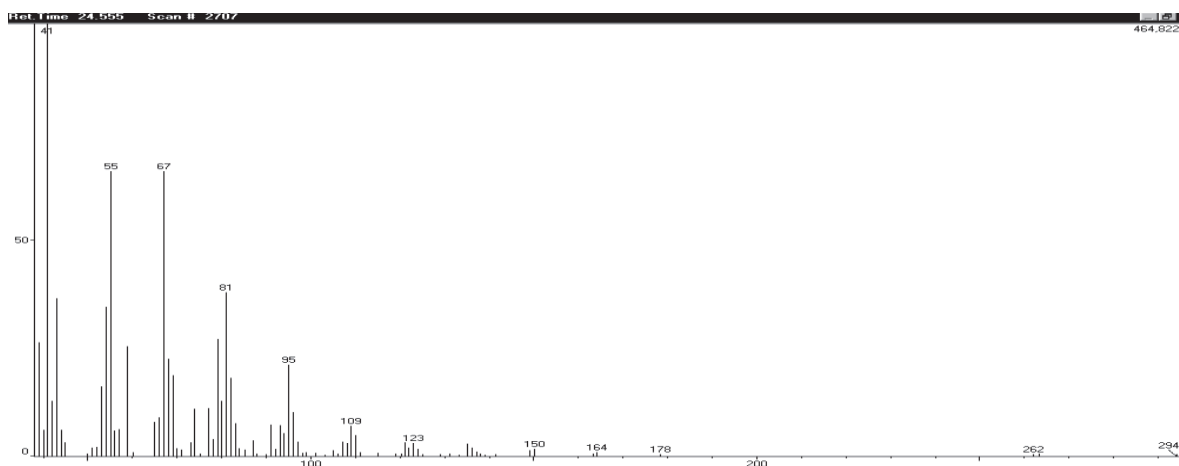


**Anexo 5** – Ésteres detectados nas amostras após tratamento térmico apresentados na tabela 16, página 54.

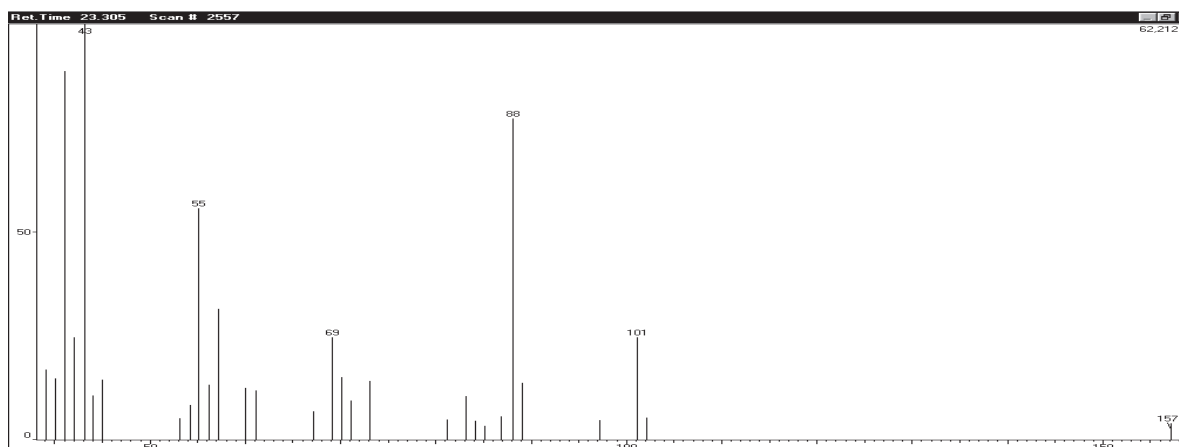
**C<sub>17</sub>H<sub>34</sub>O<sub>2</sub>    Ácido 14-metil-pentadecanóico metil éster**



**C<sub>19</sub>H<sub>34</sub>O<sub>2</sub>    Ácido octadodeca-9,12-dienóico metil éster**



**C<sub>20</sub>H<sub>40</sub>O<sub>2</sub>    Ácido 2,6,10,14-tetrametil-pentadecanóico metil éster**





---

**Dados Pessoais**

**Nome:** Aline Viomar

**Nascimento:** 15/07/1988 – Prudentópolis/PR – Brasil

---

**Formação Acadêmica/Titulação**

**2011-2013:** Mestrado em Bioenergia. Bolsista Capes.

Universidade Estadual Do Centro-Oeste – UNICENTRO, Guarapuava/PR, Brasil

Título: Estudo das Variáveis da Produção de Biodiesel

Orientador: Paulo Rogério Pinto Rodrigues

**2010-2011:** Graduação em Química Licenciatura

Universidade Estadual Do Centro-Oeste – UNICENTRO, Guarapuava/PR, Brasil

Título: Quem é esse tal de Sr. Eletrodo?

Orientador: Neide Hiroko Takata

**2006-2009:** Graduação em Química Bacharelado

Universidade Estadual Do Centro-Oeste – UNICENTRO, Guarapuava/PR, Brasil

Título: Estudo da adsorção de aminoácidos e SAM no aço inoxidável 304.

Orientador: Paulo Rogério Pinto Rodrigues

---

**Atuação Profissional**

**1. Universidade Estadual do Centro-Oeste**

**Projetos**

**2009-2012:** Desenvolvimento de processos nanocerâmicos alternativos e inovadores em tratamento de superfícies metálicas

Descrição: Este projeto trata do desenvolvimento de um novo produto dentro da linha de trabalho da Tecnoquisa, de tratamento de superfícies metálicas, referente à substituição de processos tradicionais de fosfatização de cromatização. O Projeto é uma transferência de tecnologia de interação UNIVERSIDADE - EMPRESA, Unicentro - Tecnoquisa.- PAPPE III subveção Paraná- FIEP/SEBRAE / FINEP/2010. Situação: Em Andamento Natureza: Pesquisa 105

Alunos envolvidos: Graduação (2); Mestrado acadêmico (1); Doutorado (2);  
Integrantes: Aline Viomar, André Lazarin Gallina; Paulo Rogério Pinto Rodrigues  
(Responsável); Cunha, Maico Taras da; Marilei Fátima de Oliveira

---

## **Produção em C, T & A**

### **Produção Bibliográfica**

#### **Artigos completos publicados em periódicos**

- 1 - Artigo aceito na revista REM (Revista Escola de Minas), título “ Aplicação de SAM em liga de alumínio AA 2024-T3 com desengraxe alcalino”. 2012.
- 2 - Artigo aceito na revista REM (Revista Escola de Minas), título “ Electrochemical behavior of indole for AISI 430 stainless steel in changing the media from 1 mol.L<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> to 1 mol.L<sup>-1</sup> HCl”.2012.

#### **Co-autoria em capítulo de livro**

- 1- Livro “Fuelling the Future: Advances in Science and Technologies for Energy Generation, Transmission and Storage” sob ISBN-13: 978-1-61233-558-2, editora: BrownWalker Press, publicado no ano de 2012. Capítulo Energy Production from Biomass – Chemometric Study of Biodiesel Production from Soybean Oil, p. 1-133.

#### **Trabalhos completos publicados em anais de eventos**

- 1 - Trabalho apresentado no 14º EBRATS - Encontro e exposição brasileira de tratamento de superfície, com o título “Aperfeiçoamento do processo de tratamento do aço carbono”, abril/ 2012.
- 2 - Trabalho apresentado no XI Seminário Brasileiro de Aço Inoxidável, com o título “Resistência a corrosão dos aços inoxidáveis austeníticos 304 e 316 em meio de HNO<sub>3</sub>”, outubro/2012.
- 3 - Trabalho apresentado no XI Seminário Brasileiro de Aço Inoxidável, com o título “Estudo da corrosão do aço inoxidável austenítico tipo ABNT 304 em etanol derivado da glicerina”, outubro/2012.
- 4 - Trabalho apresentado no I congresso do Setor de Ciências Agrárias e Ambientais – I CONSEAG, com o título “ Desenvolvimento de catalisador sólido a base de nióbio para a transesterificação do óleo de soja” , novembro de 2012.
- 5 - Trabalho apresentado no I congresso do Setor de Ciências Agrárias e Ambientais – I CONSEAG, com o título “A oxidação do aço inoxidável 304 em sistema álcool/ácido”, novembro de 2012.

## **Produção Técnica**

### **Produtos tecnológicos com registro ou patente**

- 1 - Patente registrada junto ao INPI sob o número 0000221112762480, tendo como título “Processo de geração de nanocerâmicas para tratamento de superfícies metálicas utilizando óxidos metálicos e moléculas auto-organizáveis”.