

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA MARIA  
CENTRO DE TECNOLOGIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

Matheus Afonso de Lima Alves

**AVALIAÇÃO DO FOSFATO DE NIÓBIO COMO CATALISADOR  
HETEROGÊNEO NA ESTERIFICAÇÃO DE ÁCIDO OLEICO COM  
ACETATO DE METILA**

Santa Maria, RS  
2017

**Matheus Afonso de Lima Alves**

**AVALIAÇÃO DO FOSFATO DE NIÓBIO COMO CATALISADOR HETEROGÊNEO  
NA ESTERIFICAÇÃO DE ÁCIDO OLEICO COM ACETATO DE METILA**

Dissertação apresentada ao Curso de Mestrado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Área de Concentração em Desenvolvimento de Processos Industriais e Ambientais, da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM, RS), como requisito parcial para obtenção do título de **Mestre em Engenharia Química.**

Orientador: Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Fernanda de Castilhos

Santa Maria, RS  
2017

Ficha catalográfica elaborada através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Central da UFSM, com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

Afonso de Lima Alves, Matheus  
Avaliação do Fosfato de Nióbio como Catalisador  
Heterogêneo na Esterificação de Ácido Oleico com Acetato  
de Metila / Matheus Afonso de Lima Alves.- 2017.  
79 p. ; 30 cm

Orientadora: Fernanda de Castilhos  
Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa  
Maria, Centro de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em  
Engenharia Química, RS, 2017

1. Biodiesel 2. Esterificação 3. Catálise Heterogênea  
4. Fosfato de Nióbio I. Castilhos, Fernanda de II. Título.

**Matheus Afonso de Lima Alves**

**AVALIAÇÃO DO FOSFATO DE NIÓBIO COMO CATALISADOR HETEROGÊNEO  
NA ESTERIFICAÇÃO DE ÁCIDO OLEICO COM ACETATO DE METILA**

Dissertação apresentada ao Curso de Mestrado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Área de Concentração em Desenvolvimento de Processos Industriais e Ambientais, da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM, RS), como requisito parcial para obtenção do título de **Mestre em Engenharia Química**.

**Aprovado em 29 de setembro de 2017:**

---

**Fernanda de Castilhos, Dra. (UFSM)**  
(Presidente/Orientadora)

---

**Gabriela Carvalho Collazzo, Dra. (UFSM)**

---

**William Leonardo da Silva, Dr. (UNIFRA)**

Santa Maria, RS  
2017

## AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço aos meus pais, Marcio e Mariluce, por serem acima de qualquer coisa meus melhores amigos, pelo amor incondicional, pelo exemplo, por apoiarem minhas decisões e pelo incentivo de seguir sempre em frente.

À minha orientadora, prof.<sup>a</sup> Fernanda de Castilhos, pela confiança, pela oportunidade de trabalharmos juntos e pelos ensinamentos trocados durante a realização do trabalho.

Aos colegas de laboratório, pelos conhecimentos compartilhados.

Às alunas de iniciação científica, Nadini e Gabriela, pela ajuda nos experimentos, pela aprendizagem compartilhada, pela amizade e pelas risadas que tornavam o dia a dia no laboratório mais leve e agradável.

Aos colegas de pós-graduação, Isabela, Gislane e Tuany, pela tranquilidade e apoio quando tudo parecia dar errado, estávamos todos no mesmo barco.

Aos meus amigos, Amanda, Andressa e Dionatan, pelos momentos de descontração, pelas risadas frequentes, por serem a família que eu escolhi e por estarem ao meu lado em todos os momentos.

Aos professores Gabriela Carvalho Collazzo e William Leonardo da Silva, que aceitaram fazer parte da banca avaliadora deste trabalho.

Ao PPGEQ e CNPq pelo apoio institucional e financeiro.

E a todos aqueles que de alguma forma estiveram presente durante essa trajetória.

Obrigado!

*Pois, diante desse imenso ponto de interrogação que é o futuro de todos nós, reformulei minhas crenças: estou me dando o direito de não pensar tanto, de me cobrar menos ainda, e deixar para compreender depois. Desisti de atracar o barco e resolvi aproveitar a viagem.*

(Martha Medeiros)

## RESUMO

### AVALIAÇÃO DO FOSFATO DE NIÓBIO COMO CATALISADOR HETEROGÊNEO NA ESTERIFICAÇÃO DE ÁCIDO OLEICO COM ACETATO DE METILA

AUTOR: Matheus Afonso de Lima Alves

ORIENTADORA: Fernanda de Castilhos

A preocupação com o aquecimento global e a busca por segurança energética, são os principais responsáveis por impulsionar o desenvolvimento de combustíveis renováveis. Entre os biocombustíveis, o biodiesel é um potencial sucessor aos combustíveis fósseis por se tratar de uma fonte de energia ambientalmente melhor, além de que, a busca por novas tecnologias para sua produção, que permitam o uso da matéria-prima e subprodutos de forma eficiente e sustentável, é altamente incentivada. Dessa forma, o objetivo deste estudo foi investigar a reação de esterificação do ácido oleico com acetato de metila catalisada por fosfato de nióbio. O catalisador escolhido foi o fosfato de nióbio, que apresentou estrutura amorfa e alta área superficial nos testes de caracterização por difração de raio-X (DRX) e análise textural utilizando o método BET (Brunauer-Emmett-Teller). Os testes catalíticos foram realizados conforme previsto por um planejamento experimental e os níveis superiores estabelecidos apresentaram os melhores resultados de concentração de metil oleato (biodiesel). Nas condições de reação de 230°C, 10% de massa de catalisador e razão molar de ácido oleico para acetato de metila de 1:10, em 4 horas de reação, obteve-se a concentração de 76,88% de metil oleato. Os resultados foram analisados estatisticamente se mostraram significativas, sendo a temperatura o fator mais expressivo, permitindo o desenvolvimento de modelos lineares, validando os resultados obtidos. A fim de otimizar o processo de produção e identificar as melhores condições reacionais foi realizado o estudo cinético da reação variando temperatura, percentual mássico de catalisador e razão molar. Após 2 horas de reação, foi possível obter a concentração de 81,52% de metil oleato utilizando 240°C de temperatura, 10% de massa de catalisador e razão molar ácido oleico/ acetato de metila de 1:10. Nestas condições, o catalisador foi recuperado e reutilizado sem tratamento em 5 ciclos reacionais apresentando queda na atividade catalítica gradualmente no decorrer dos ciclos. A reação também foi realizada sem a presença de catalisador, com o intuito de observar a importância da utilização do fosfato de nióbio, e apresentou a concentração máxima de 37,98% de metil oleato após 6 horas de reação. A esterificação entre ácido oleico e acetato de metila apresentou resultados significativos para sua utilização e o fosfato de nióbio pode ser considerado um catalisador heterogêneo promissor para síntese de biodiesel.

**Palavras-chave:** Biodiesel. Esterificação. Catálise Heterogênea. Fosfato de Nióbio.

## ABSTRACT

### ASSESSMENT OF NIOBIUM PHOSPHATE AS HETEROGENEOUS CATALYST IN ESTERIFICATION OF OLEIC ACID WITH METHYL ACETATE

AUTHOR: Matheus Afonso de Lima Alves

ADVISOR: Fernanda de Castilhos

The concern about global warming and the search for energy security are main responsible for promote the development of renewable fuels. Among biofuels, biodiesel is a potential successor to fossil fuels because it is an environmentally better source of energy, and the search for new technologies for your production as allows the use of feedstock and byproducts efficiently and sustainable is highly encouraged. Thus, the objective of this study was to investigate the esterification reaction of oleic acid with methyl acetate catalyzed by niobium phosphate. The catalysts selected was niobium phosphate, which presented amorphous structure and high surface area by X-ray diffraction (XRD) and textural analysis using the BET method (Brunauer-Emmett-Teller). The catalytic tests were performed as planned by an experimental design and the higher levels established showed the best methyl oleate (biodiesel) concentration results. When the reaction conditions were 230°C, 10 wt% of catalyst and molar ratio of oleic acid to methyl acetate of 1:10, in 4 hours of reaction it was reached 76.88 wt% of methyl oleate concentration. The results were statistically analyzed and the studied variables were significant, with temperature being the most expressive factor, allowing the development of linear models, validating the results obtained. To optimize the production process and identify the best reaction conditions, a kinetic study of the reaction was carried out, varying the temperature, the mass percentage of the catalyst and the molar ratio. After 2 hours of reaction, it was possible to obtain the 81.52 wt% methyl oleate concentration using 240°C temperature, 10 wt% of catalyst and oleic acid/methyl acetate molar ratio of 1:10. About these conditions, the catalyst was recovered and reused without treatment in 5 reaction cycles, showing a decrease in the catalytic activity gradually over the course of the cycles. The reaction was also carried out without the presence of a catalyst, in order to observe the importance of the use of niobium phosphate, and presented a maximum concentration of 37.98 wt% of methyl oleate after 6 hours of reaction. The esterification between oleic acid and methyl acetate showed significant results for its use and the niobium phosphate can be considered a promising heterogeneous catalyst for biodiesel synthesis.

**Keywords:** Biodiesel. Esterification. Heterogeneous Catalyst. Niobium Phosphate.



## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Evolução da produção de biodiesel no Brasil.....	20
Figura 2 – Matérias-primas utilizadas para a produção de biodiesel no Brasil.....	23
Figura 3 – Reação global de transesterificação de triglicerídeos.....	26
Figura 4 – Etapas da reação de transesterificação.....	26
Figura 5 – Reação de esterificação de ácidos graxos.....	29
Figura 6 – Reação de esterificação de ácidos graxos e acetato de metila.....	30
Figura 7 – Difratoograma de raio-X do fosfato de nióbio.....	43
Figura 8 – Isotermas de adsorção e dessorção do fosfato de nióbio calcinado a 300°C.....	45
Figura 9 – FTIR estrutural do fosfato de nióbio.....	46
Figura 10 – Diagrama de Pareto para os efeitos das variáveis nas concentrações após 30 minutos de reação.....	48
Figura 11 – Diagrama de Pareto para os efeitos das variáveis nas concentrações após 4 horas de reação.....	49
Figura 12 – Superfície de resposta da concentração de metil oleato após 30 minutos de reação em função da temperatura e concentração de catalisador.....	52
Figura 13 – Curvas de contorno da concentração de metil oleato após 30 minutos de reação em função da temperatura e concentração de catalisador .....	52
Figura 14 – Superfície de resposta da concentração de metil oleato após 30 minutos de reação em função da temperatura e razão molar.....	54
Figura 15 – Curvas de contorno da concentração de metil oleato após 30 minutos de reação em função da temperatura e razão molar.....	54
Figura 16 – Superfície de resposta da concentração de metil oleato após 4 horas de reação em função da temperatura e concentração de catalisador.....	56
Figura 17 – Curvas de contorno da concentração de metil oleato após 4 horas de reação em função da temperatura e concentração de catalisador.....	56
Figura 18 – Superfície de resposta da concentração de metil oleato após 4 horas de reação em função da temperatura e razão molar.....	58
Figura 19 – Curvas de contorno da concentração de metil oleato após 4 horas de reação em função da temperatura e razão molar.....	58
Figura 20 – Perfil da concentração de metil oleato obtido na esterificação com 10% (m/m) de catalisador e razão molar ácido oleico/ acetato de metila de 1:10 em diferentes temperaturas.....	60
Figura 21 – Perfil da concentração de metil oleato obtido na esterificação com razão molar ácido oleico/ acetato de metila de 1:10 em diferentes temperaturas, sem a adição de catalisador.....	62
Figura 22 – Perfil da concentração de metil oleato obtido na esterificação a 240°C e razão molar ácido oleico/ acetato de metila de 1:10 com diferentes concentrações de catalisador.....	63
Figura 23 – Perfil da concentração de metil oleato obtido na esterificação a 240°C e 10% (m/m) de catalisador com diferentes razões molares .....	64
Figura 24 – Concentração de metil oleato obtidas no teste de reuso do fosfato de nióbio a 240°C, 10% (m/m) de catalisador, razão molar de 1:10 e 2 horas de reação.....	66

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Especificações do biodiesel (B100).....	18
Tabela 2 – Composição em ácidos graxos de alguns óleos vegetais.....	23
Tabela 3 – Fatores e níveis do planejamento fatorial.....	39
Tabela 4 – Condições experimentais de acordo com o planejamento fatorial.....	40
Tabela 5 – Propriedades texturais do fosfato de nióbio.....	44
Tabela 6 – Concentração de metil oleato obtido nas reações de esterificação com ácido oleico e acetato de metila.....	47
Tabela 7 – Análise de variância para a concentração de metil oleato aos 30 minutos de reação.....	50
Tabela 8 – Análise de variância para a concentração de metil oleato a 4 horas de reação.....	50

## LISTAS DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ANP	Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
BET	Brunauer-Emmett-Teller
CAT	Catalisador
CLAE	Cromatografia Líquida de Alta Eficiência
DCCR	Delineamento Composto Central Rotacional
DRX	Difração de raio-X
EMAG	Ésteres metílicos de ácidos graxos
FAAE	Fatty Acids Alkyl Esters
FAME	Fatty Acids Methyl Esters
FRX	Fluorescência de raio-X
FTIR	Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier
Min	Minutos
Mm	Milímetros
Mpa	Megapascal
N <sub>2</sub>	Nitrogênio
Nb	Nióbio
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> .H <sub>2</sub> O	Pentóxido de níbio hidratado
NbOPO <sub>4</sub>	Fosfato de Nióbio
PNPB	Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel
RM	Razão Molar
Rpm	Rotações por minuto
SEEG	Sistema de Estimativa de Emissão de Gases do Efeito Estufa
T	Temperatura

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	<b>11</b>
1.1	OBJETIVOS .....	13
1.1.1	Objetivo geral .....	13
1.1.2	Objetivos específicos.....	14
1.2	ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO.....	14
<b>2</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	<b>15</b>
2.1	BIODIESEL.....	16
2.2	MATÉRIAS-PRIMAS PARA A PRODUÇÃO DE BIODIESEL .....	21
2.3	ROTAS PARA A PRODUÇÃO DE BIODIESEL.....	25
2.3.1	Reação de esterificação .....	28
2.4	CATALISADORES.....	31
2.4.1	Fosfato de nióbio.....	34
2.5	CONSIDERAÇÕES SOBRE A REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	36
<b>3</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	<b>38</b>
3.1	MATERIAIS .....	38
3.2	PREPARO E CARACTERIZAÇÃO DO CATALISADOR.....	38
3.3	PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL .....	39
3.4	REAÇÕES DE ESTERIFICAÇÃO .....	41
3.5	ESTUDO CINÉTICO DA REAÇÃO .....	41
3.6	QUANTIFICAÇÃO DOS PRODUTOS .....	41
3.7	REUSO DO CATALISADOR .....	42
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES</b> .....	<b>43</b>
4.1	CARACTERIZAÇÃO DO CATALISADOR .....	43
4.2	TESTES CATALÍTICOS .....	46
4.3	ESTUDO CINÉTICO DA REAÇÃO.....	59
4.4	REUSO DO CATALISADOR .....	65
<b>5</b>	<b>CONCLUSÃO</b> .....	<b>68</b>
5.1	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....	69
	<b>REFERÊNCIAS</b> .....	<b>70</b>

## 1 INTRODUÇÃO

Considerando que o petróleo e seus derivados são classificados como grandes poluidores do meio ambiente desde sua extração até o consumo final, o incentivo ao desenvolvimento de combustíveis renováveis está baseado na constante preocupação com a poluição ambiental e na busca por segurança energética. Os biocombustíveis, portanto, recebem destaque como substitutos aos combustíveis fósseis, que representam 88% do consumo global de energia, produzindo gases do efeito estufa que são inseridos na atmosfera, aumentando sua concentração e contribuindo para o aquecimento global (MILANO et al., 2016).

Segundo dados divulgados pelo Sistema de Estimativa de Emissão de Gases de Efeito Estufa (SEEG), em 2015, o setor energético foi responsável por 24% das emissões brutas de gases do efeito estufa no Brasil, onde 45% são provenientes do consumo de combustíveis fósseis em atividades de transporte, 15,9% do consumo de combustíveis fósseis em atividades produtivas e 11,9% da produção de combustíveis, entre outros fatores. Dessa forma, o biodiesel, combustível obtido a partir de gordura animal ou através da extração de óleos vegetais, é considerado uma alternativa promissora para reduzir a dependência dos combustíveis fósseis como fonte de energia, visando baixo custo de produção com alta eficiência e menor impacto ambiental.

Entre suas vantagens está o fato de ser um combustível renovável e biodegradável, podendo substituir o diesel mineral sem necessidade de nenhuma modificação nos motores diesel já existentes, além de emitir menos gases de efeito estufa em comparação ao combustível fóssil (RAMOS et al., 2003; BARROS, 2007; BEHÇET et al., 2015). O biodiesel é um biocombustível oriundo da biomassa, constituído de uma mistura de ésteres metílicos ou etílicos de ácidos graxos, obtidos a partir da reação de qualquer triglicerídeo, derivado de gordura animal ou vegetal, com um álcool de cadeia curta.

Através da Lei nº 11.097/2005, o Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel (PNPB) introduziu este combustível na matriz energética brasileira através do uso opcional da mistura de 2% do biodiesel ao diesel fóssil, tornando-se obrigatória no início de 2008. Hoje, o óleo diesel comercializado em todo o Brasil contém 8% de biodiesel, pretendendo-se alcançar o valor de 10% até março de 2019 (ANP, 2017).

Para sua produção, uma grande quantidade de óleos podem ser utilizados, como óleo de palma, óleo de girassol, óleo de soja, entre outros (BORGES e DÍAZ, 2012). As gorduras animais e o óleo produzido pelas microalgas também podem ser utilizados como fonte de triglicerídeos, representando o biodiesel de segunda e terceira geração, respectivamente. No

Brasil, o óleo de soja é a principal matéria-prima utilizada na produção, equivalente a 79,14% do total, porém outros materiais graxos que não competem com a alimentação têm atraído um crescente interesse ao longo das duas últimas décadas (ANP, 2017).

A principal rota para a produção de biodiesel é a transesterificação, geralmente na presença de catalisadores homogêneos básicos, e consiste na reação de um triglicerídeo e um álcool, produzindo o éster de ácido graxo e como subproduto o glicerol (SÁNCHEZ-CANTÚ et al., 2014). Porém, quando a reação de transesterificação é aplicada em matérias-primas com teores de ácidos graxos livres maiores que 1% há perda considerável de rendimento em biodiesel e consumo excessivo de catalisador (GAN et al., 2010), além de ocasionar a reação de saponificação que dificulta a separação final dos produtos. Então, para óleos vegetais com altos teores de ácidos graxos livres, a reação de esterificação é considerada uma boa alternativa, principalmente porque ocorre em uma única etapa, sendo, portanto, mais rápida que a transesterificação que consiste em três etapas reacionais (KUSDIANA e SAKA, 2004).

Além disso, a esterificação entre um ácido graxo livre e um álcool de cadeia curta (metanol ou etanol) gera água como subproduto, evitando a produção de glicerol que é superior à sua demanda (BONET et al., 2009). A produção excessiva de glicerol ocasiona sua desvalorização no mercado, além de sua separação ser uma etapa de custo e tempo significativos. Neste contexto, o uso de acetato de metila em substituição aos álcoois habitualmente utilizados nos processos de produção também vem sendo estudado como alternativa para resolver a questão relacionada a este subproduto e obter um lucro total na produção. Porém, esta nova rota para a síntese de biodiesel tem seu estudo ainda muito limitado na literatura, principalmente quando relacionado a reação de ácidos graxos livres, como o ácido oleico, com o acetato de metila.

Na reação de esterificação de um ácido graxo livre com acetato de metila o subproduto gerado é o ácido acético que, segundo Saka e Isayama (2009), pode desempenhar uma função de catalisador para o processo. Além disso, o ácido acético atua também como um co-solvente, melhorando a solubilidade entre os reagentes e facilitando a reação (WOO GO et al., 2014).

Usualmente, tanto nas reações de transesterificação como esterificação, os catalisadores homogêneos são industrialmente utilizados por serem simples, de baixo custo, proporcionarem altos rendimentos e por terem baixos tempos de reação de acordo com as condições de operação. Porém, reações indesejadas como a saponificação, corrosão de equipamentos e difícil separação do catalisador do produto final, são citados por alguns autores como inconvenientes causados pelo uso deste tipo de catalisador (KONDAMUDI, MOHAPATRA, MISRA, 2011; SEMWAL et al., 2011; ZHOU, NIU, LI, 2016).

Já os catalisadores heterogêneos, além de considerados ambientalmente corretos, são de fácil manuseio, facilitam a separação dos produtos, podem ser reutilizados e praticamente não geram resíduos ao final do processo (ZHANG et al., 2010). São utilizados principalmente em reações com óleos e gorduras que possuem altos teores de ácidos graxos livres, uma vez que, a síntese de biodiesel enfrenta dificuldades via catálise homogênea quando utilizada essa fonte de matéria-prima. O uso de catalisadores heterogêneos também permite realizar a reação de esterificação de ácidos graxos livres em temperaturas mais amenas que as utilizadas geralmente através da rota supercrítica (BORGES e DÍAZ, 2012). Através de operações unitárias simples como filtração, peneiramento ou outro processo conveniente os catalisadores sólidos são facilmente removidos do meio reacional líquido, evitando a geração de efluentes que necessitam de tratamento ou contribuindo significativamente para sua redução.

O fosfato de nióbio é um catalisador heterogêneo ácido que apresenta boa estabilidade, forte interação metálica como suporte e elevada acidez (ZIOLEK, 2003). Trata-se de um catalisador reutilizável, menos agressivo ao meio ambiente e que apresenta propriedades catalíticas, principalmente para a reação de esterificação de um ácido carboxílico com um álcool (OLIVEIRA, 2014). Catalisadores a base de nióbio já possuem diversas aplicações na indústria química, além de que, é um metal cujas reservas mundiais se encontram em quase sua totalidade no Brasil, ressaltando a importância do uso e da pesquisa do nióbio.

Neste contexto, no presente trabalho pretendeu-se investigar a reação de esterificação de ácidos graxos livres com acetato de metila via catálise heterogênea para a produção de biodiesel. Escolheu-se para o estudo o ácido oleico como molécula modelo de ácidos graxos livres.

## 1.1 OBJETIVOS

### 1.1.1 Objetivo geral

Investigar a reação de esterificação de ácido oleico com acetato de metila via catálise heterogênea, utilizando o fosfato de nióbio como catalisador heterogêneo.

### 1.1.2 Objetivos específicos

- Caracterizar as propriedades texturais e estruturais do fosfato de nióbio calcinado.
- Avaliar a atividade do catalisador na reação de esterificação do ácido oleico com acetato de metila.
- Avaliar a influência das variáveis temperatura, concentração mássica de catalisador e razão molar ácido oleico/ acetato de metila.
- Realizar um estudo cinético para otimizar as condições de reação.
- Avaliar o potencial de reutilização do catalisador na condição considerada mais adequada.

## 1.2 ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO

A presente dissertação encontra-se dividida em 5 capítulos. O Capítulo 1 apresenta a Introdução ao tema tratado, assim como o objetivo geral e objetivos específicos do trabalho. Em seguida, o Capítulo 2 traz uma breve Revisão Bibliográfica sobre o biodiesel, destacando suas vantagens técnicas e ambientais; sobre as matérias-primas e as rotas utilizadas para sua produção; e sobre o catalisador utilizado, destacando a catálise heterogênea.

O Capítulo 3 descreve a metodologia com os materiais e reagente utilizados, o aparato experimental e os procedimentos para caracterização do material estudado, no caso, o fosfato de nióbio. Os procedimentos usados no planejamento experimental, nos testes catalíticos e cinéticos, e na reutilização do fosfato de nióbio também são apresentados neste capítulo.

No Capítulo 4 os resultados obtidos em todas as etapas da metodologia utilizada no trabalho são discutidos e analisados. Neste capítulo encontram-se os resultados da etapa de caracterização do catalisador, reações de esterificação, efeito das variáveis na conversão do ácido oleico, bem como os resultados do estudo cinético e do reuso do catalisador.

O Capítulo 5 apresenta as conclusões dos resultados obtidos nas etapas anteriores, descrevendo o potencial catalítico do fosfato de nióbio, assim como as condições consideradas mais adequadas para a eficiência da reação proposta. Além disso, sugestões e melhorias para o trabalho e possíveis desdobramentos da pesquisa realizada são descritos.

Por fim, o Capítulo 6 traz as referências utilizadas no estudo.



## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Através da busca por segurança energética e a crescente preocupação com o meio ambiente, criou-se uma grande demanda por fontes alternativas e sustentáveis de energia em relação aos combustíveis derivados de petróleo. A partir disso, o uso de combustíveis renováveis tem atraído a atenção por parte de pesquisadores e governantes ao redor do mundo, como uma fonte alternativa de energia para suprir ou substituir os combustíveis fósseis (SINGH e SINGH, 2010).

Segundo a Lei nº 9.478/1997, biocombustíveis são definidos como derivados de biomassa renovável que podem substituir, parcial ou totalmente, combustíveis derivados do petróleo e gás natural em motores à combustão ou em outro tipo de geração de energia (BRASIL, 1997). Quando relacionado a questões sociais, o uso de biocombustíveis justifica-se a partir da oportunidade de geração de empregos no campo, valorizando a mão de obra rural, e no setor industrial, na especialização da produção do combustível (HOLANDA, 2004). No quesito ambiental, sua produção reduz os níveis de poluição ambiental devido à: i) isenção de enxofre e compostos aromáticos; ii) menor emissão de particulados; iii) não ser tóxico; iv) ser biodegradável; v) ser oriundo de fontes renováveis (ASRI et al., 2013).

Os dois principais biocombustíveis líquidos usados no Brasil são o etanol e o biodiesel, que podem ser usados tanto isoladamente como adicionados aos combustíveis convencionais em misturas. Além disso, são renováveis, isto é, são provenientes de fontes capazes de atender sua demanda em quantidade e velocidade proporcional a sua utilização, sem risco de esgotamento, e oferecem várias vantagens em relação aos combustíveis fósseis, especialmente no que diz respeito à redução da dependência do petróleo, minimizando gases do efeito estufa (CHARLES et al., 2007).

Dessa forma, a preocupação da sociedade com a preservação do meio ambiente, aliada com a busca pelo desenvolvimento sustentável, impulsiona o uso das energias renováveis. Os biocombustíveis tornam-se uma alternativa viável na redução das emissões de carbono fóssil na atmosfera, atenuando as mudanças climáticas, e o biodiesel, por se tratar de uma fonte de energia ambientalmente melhor que o combustível fóssil, surge como potencial sucessor do petróleo, podendo ser utilizado em motores diesel sem nenhuma ou com poucas alterações em suas propriedades (XU e WU, 2003). Além disso, o desenvolvimento de novas tecnologias para a produção de biocombustíveis, permitindo o uso de toda a matéria-prima e subprodutos de forma eficiente e sustentável, agregando valor à cadeia produtiva e podendo aumentar significativamente a sua produção.

## 2.1 BIODIESEL

As primeiras experiências com óleos vegetais em motor diesel surgiram em 1900, quando o engenheiro francês Rudolf Christian Carl Diesel testou o funcionamento de sua invenção (o motor a diesel) utilizando diversos produtos de origem vegetal (HOLANDA, 2004). Na década de 1940, a primeira patente de biodiesel feito com óleo de amendoim e metanol foi depositada no Japão, seguida de outras três patentes americanas na década de 1950 (BATISTA, 2002). Porém, quando descobertas as grandes reservas de petróleo, o uso de óleos vegetais como combustível foi substituído por óleo diesel derivado do petróleo, principalmente devido a fatores técnicos e econômicos, e as pesquisas relacionadas ao seu uso foram retomadas apenas após a crise energética em 1973, com a elevação dos preços do petróleo.

A Lei nº 11.097/2005 define biodiesel como o biocombustível derivado de biomassa renovável para uso em motores à combustão interna com ignição por compressão ou, conforme regulamento, para geração de outro tipo de energia, que possa substituir parcial ou totalmente combustíveis de origem fóssil (BRASIL, 2005). Por esta definição não existe nenhuma restrição quanto à rota tecnológica utilizada para sua produção, sendo possível utilizar como biodiesel os produtos obtidos pelos processos de transesterificação, esterificação, craqueamento de gorduras e óleos vegetais, entre outros processos (SUAREZ; MENEGHETTI, 2007).

Quimicamente, o biodiesel é uma mistura de alquil ésteres de ácidos graxos (do inglês, FAAE: *Fatty Acids Alkyl Esters*) e, tipicamente, sintetizado a partir de fontes biológicas, como óleos vegetais, gorduras animais e óleos residuais de cozinha (LEUNG; WU; LEUNG, 2010). As reações de transesterificação e esterificação ocorrem geralmente na presença de um álcool de cadeia curta, sendo mais utilizado o metanol, produzindo metil ésteres de ácidos graxos (do inglês, FAME: *Fatty Acids Methyl Esters*) (STACY; MELICK; CAIRNCROSS, 2014).

Quando comparado ao combustível de origem fóssil, o biodiesel apresenta maior lubricidade, biodegradabilidade e eficiência na combustão (TAN; ABDULLAH; NOLASCO-HIPOLITO, 2015), podendo ser usado em qualquer motor de ignição por compressão de forma isolada ou misturado em qualquer proporção ao diesel de petróleo (SANTOS, 2016). Além disso, seu consumo é energeticamente eficiente, uma vez que em seu uso tem-se um ganho estimado entre 40 e 90% em relação à energia despendida em sua produção (DI SERIO et al., 2008).

Os produtos gerados a partir da combustão do biodiesel são menos poluentes, por conterem uma menor quantidade de monóxido de carbono e hidrocarbonetos não queimados

(KUZHIYIL e KONG, 2009) e, neste caso, não contribuem para o aumento das emissões de gás carbônico e, conseqüentemente, não afetam o efeito estufa.

Carvalho e Ribeiro (2012) apontam que a utilização do biodiesel possui vantagens relacionadas a grande variedade de oleaginosas como matéria-prima, por ser uma fonte de energia renovável, considerado um ótimo lubrificante que pode aumentar a vida útil do motor, e por possuir produção mais barata em relação a produção do petróleo, levando em consideração gastos com desenvolvimento de tecnologias e perfuração de poços. Já as questões relacionadas com o aumento da viscosidade em baixas temperaturas, altas emissões de óxido de nitrogênio, grande quantidade de glicerina obtida na produção e aumento no preço dos alimentos, são apontadas, pelos autores, como desvantagens do uso de biodiesel. Além disso, a maior preocupação em relação a sua produção é a viabilidade econômica, considerando que o custo global do biodiesel relaciona-se com fatores como produção e processamento da matéria-prima; energia, mão de obra e materiais consumidos no processamento do biodiesel; catalisadores; transporte da matéria-prima e do produto final; e impostos locais e nacionais (HAAS et al., 2006).

Assim, a busca pelo uso do biodiesel ocorre em escala mundial, levando em consideração as características de ser um produto biodegradável e um combustível ecologicamente viável, podendo ser produzido a partir de diversas matérias-primas orgânicas (TAPANES et al., 2008). No Brasil, o biodiesel deve atender à algumas especificações estabelecidas pela Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), que determina os parâmetros de qualidade para o biodiesel comercial e estabelece os limites e métodos de ensaios para a determinação da qualidade. Entre estes parâmetros, devem ser observadas a viscosidade cinemática, ponto de fulgor, cinzas sulfatadas, teor de umidade, índice de iodo, teor de enxofre, entre outros (SILVEIRA, 2012).

As especificações são regidas pela Resolução ANP nº 45 de 25/08/2014 e pela Resolução ANP nº 51 de 25/11/2015, mediante o emprego das normas nacionais da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) e internacionais da American Society for Testing and Materials (ASTM), International Organization for Standardization (ISO) e European Committee for Standardization (CEN), conforme a Tabela 1.

Tabela 1 – Especificações do biodiesel (B100)

(continua)

CARACTERÍSTICA	UNIDADE	LIMITE	MÉTODO		
			ABNT NBR	ASTMD	EM/ISO
Aspecto	-	Límpido e ausente de impurezas	-	-	-
Massa específica a 20° C	kg/m <sup>3</sup>	850 a 900	7148 14065	1298 4052	EN ISO 3675 EN ISO 12185
Viscosidade Cinemática a 40°C	mm <sup>2</sup> /s	3,0 a 6,0	10441	445	EN ISO 3104
Teor de água, máx.	mg/kg	200,0	-	6304	EN ISO 12937
Contaminação Total, máx.	mg/kg	24	15995	-	EN 12662*
Ponto de fulgor, mín.	°C	100,0	14598	93	EN ISO 3679
Teor de éster, mín	% massa	96,5	15764	-	EN14103*
Cinzas sulfatadas, máx.	% massa	0,020	6294	874	EN ISO 3987
Enxofre total, máx.	mg/kg	10	15867	5453	EN ISO 20846 EN ISO 20884
Sódio + Potássio, máx.	mg/kg	5	15554 15555 15553 15556	-	EN14108* EN14109* EN14538*
Cálcio + Magnésio, máx.	mg/kg	5	15553 15556	-	EN14538*
Fósforo, máx.	mg/kg	10	15553	4951	EN14107* EN16294*
Corrosividade ao cobre, 3h a 50 °C, máx.	-	1	14359	130	EN ISO 2160
Número Cetano	-	Anotar	-	613 6890	EN ISO 5165
Ponto de entupimento de filtro a frio, máx.	°C	Exceto SP, MG, MS, GO, DF, MT, ES, RJ, PR, SC, RS	14747	6371	EN 116

Tabela 1 – Especificações do biodiesel (B100)

(continuação)

CARACTERÍSTICA	UNIDADE	LIMITE	MÉTODO		
			ABNT NBR	ASTMD	EM/ISO
Aspecto	-	Límpido e ausente de impurezas	-	-	-
Índice de acidez, máx.	mg KOH/g	0,50	14448	664	EN14104*
Glicerol livre, máx.	% massa	0,02	15341 15771*	6584*	EN14105* EN14106*
Glicerol total, máx. (8)	% massa	0,25	15344 15908*	6584*	EN14105*
Monoacilglicerol, máx.	% massa	0,7	15344 15908*	6584*	EN14105*
Diacilglicerol, máx.	% massa	0,20	15344 15908*	6584*	EN14105*
Triacilglicerol, máx.	% massa	0,20	15344 15908*	6584*	EN14105*
Metanol e/ou Etanol, máx.	% massa	0,20	15343	-	EN14110*
Índice de Iodo	g/100g	Anotar	-	-	EN14111*
Estabilidade à oxidação a 110°C, mín.	h	6	-	-	EN14112* EN15751*

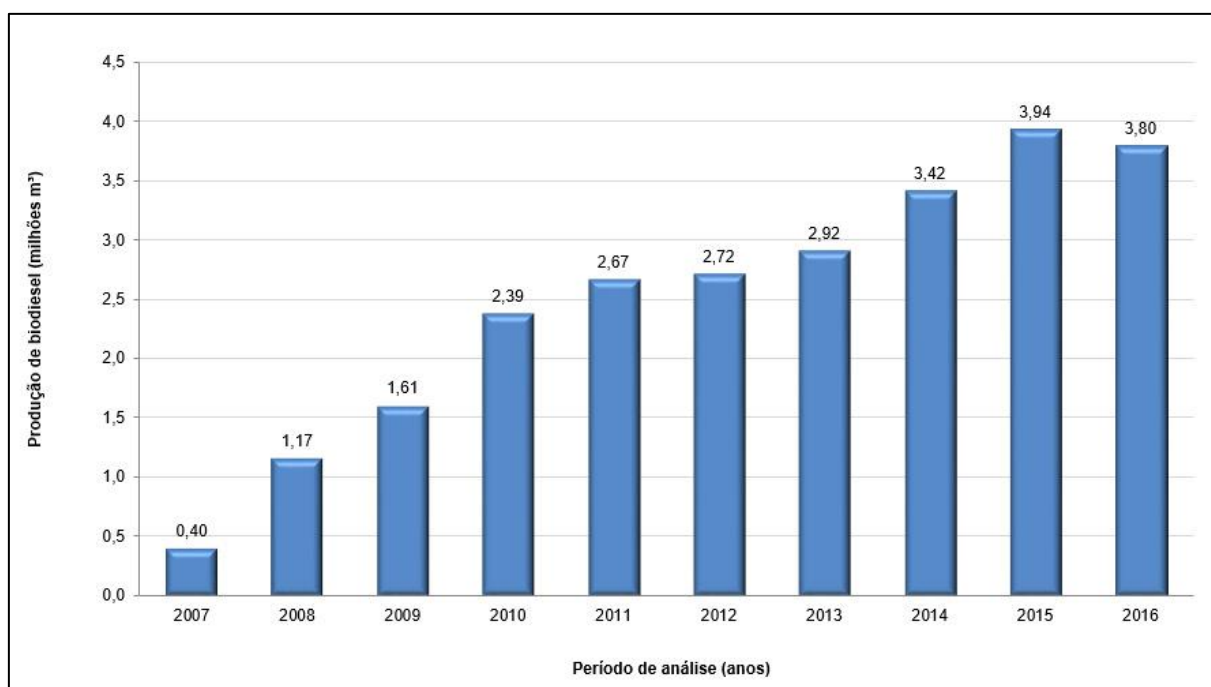
Nota: \*Os métodos referenciados demandam validação para os materiais graxos não previstos no método e rota de produção etílica.

Fonte: Resolução ANP nº 45 de 25/08/2014 e Resolução ANP nº 51 DE 25/11/2015.

O país está entre os maiores produtores e consumidores de biodiesel do mundo, principalmente por apresentar clima ideal e abundante quantidade de terras para o cultivo de diferentes matérias-primas (KLIGERMAN e BOUWER, 2015). A produção brasileira, em 2016, foi de 3,8 milhões de metros cúbicos, e uma capacidade instalada, no mesmo ano, em cerca de 7,5 milhões de metros cúbicos, correspondendo a 51,4% da capacidade total (ANP, 2017). Por estados, o Rio Grande do Sul é o maior produtor, com um volume de 1,1 milhão de metros cúbicos, equivalente a 28,3% do total nacional (ANP, 2017).

A Figura 1 mostra a evolução da produção de biodiesel de 2007 a 2016, onde observa-se que a produção nacional era pequena inicialmente com menos de 500 mil metros cúbicos em 2007. A partir de 2010 ocorre o crescimento expressivo da produção, sendo produzido 2,4 milhões de metros cúbicos, e em 2012 o crescimento da produção do biodiesel é reduzido quando comparado aos demais anos, justificado por condições climáticas adversas que afetaram a safra de soja daquele ano. Em 2016, foi registrada a primeira queda anual da produção de biodiesel, explicada pela desaceleração econômica do país.

Figura 1 - Evolução da produção de biodiesel no Brasil



Fonte: (ANP, 2017).

Após a implantação do Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel (PNPB), em dezembro de 2004, a Lei nº 11.097/2005 previu o uso opcional da mistura de 2% do biodiesel ao diesel fóssil até o início de 2008, quando o uso se tornou obrigatório, introduzindo o biodiesel na matriz energética brasileira. Entre 2008 e 2013 o percentual foi aumentado em até 5% de biodiesel e desde março de 2017, o óleo diesel comercializado em todo o Brasil contém 8% de biodiesel (ANP, 2017). Para o futuro, a Lei nº 13.263/2016 determina um cronograma de aumento anual do teor de biodiesel, quando o percentual deve ser aumentado para 9% em 2018, alcançando o valor de 10% até março de 2019 (ANP, 2016).

A comercialização do biodiesel é feita por meio de leilões públicos organizados pela Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), que visam a aquisição do biocombustível por refinarias e importadores para atenderem ao percentual mínimo obrigatório de adição do biodiesel ao óleo diesel e para fins de uso voluntários. Para a participação dos produtores, requisitos como o selo de combustível social e normatizações dos laboratórios, são exigidos a fim de atender os preceitos do Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel (PNPB) (ANP, 2017). Um ambiente mais transparente de comercialização devido ao conhecimento, por parte dos agentes envolvidos, dos fornecedores, dos volumes transacionados e das condições de preços, é visto como a grande vantagem do caráter público dos leilões (ANP, 2017).

## 2.2 MATÉRIAS-PRIMAS PARA A PRODUÇÃO DE BIODIESEL

O biodiesel pode ser produzido a partir de diversas matérias-primas, como óleos vegetais ou qualquer outra fonte de triglicerídeos, na presença de álcoois de cadeia curta e catalisadores (BARROSO, 2010). Segundo Singh e Singh (2010) o custo com matéria-prima representa aproximadamente 60% a 80% do total da produção de biodiesel, logo a escolha por uma fonte adequada é de extrema importância.

A matéria-prima é um fator crucial para a viabilidade do processo devido às suas propriedades físicas, químicas, custo e à grande preocupação a respeito da competição da agricultura destinada à alimentação e à produção de biodiesel (ARANSIOLA et al., 2014). Para Costa Neto et al. (2000), deve-se considerar o teor de óleo presente no material, a complexidade para extração, produtividade por unidade de área, logística e o impacto socioambiental no momento da escolha da matéria-prima, em adição a vários outros fatores.

Basicamente, os óleos vegetais são divididos em comestíveis e não comestíveis, e, a partir desta classificação, a produção de biodiesel pode ser dividida em gerações (ENDALEW; KIROS; ZANZI, 2011). A primeira geração utiliza óleos comestíveis obtidos através da extração do óleo da oleaginosa e no refino do óleo produzido a fim de eliminar impurezas (BARROSO, 2010). Entre estas oleaginosas que possuem potencial para serem empregadas na produção de biodiesel estão soja, girassol, palma, amendoim, entre outras fontes.

Já a segunda geração representa as matérias-primas não comestíveis, como óleo de pinhão manso, óleo de rícino (mamona) e as gorduras animais, que são subprodutos de indústrias alimentícias e uma possível fonte de matéria-prima para a produção de biocombustíveis, principalmente por possuírem menores custos. O alto grau de saturação dessas

gorduras contribui para que os ésteres produzidos apresentem excelentes propriedades combustíveis como poder calorífico, número de cetano e resistência a oxidação (MITTELBAACH; REMSCHMIDT, 2004).

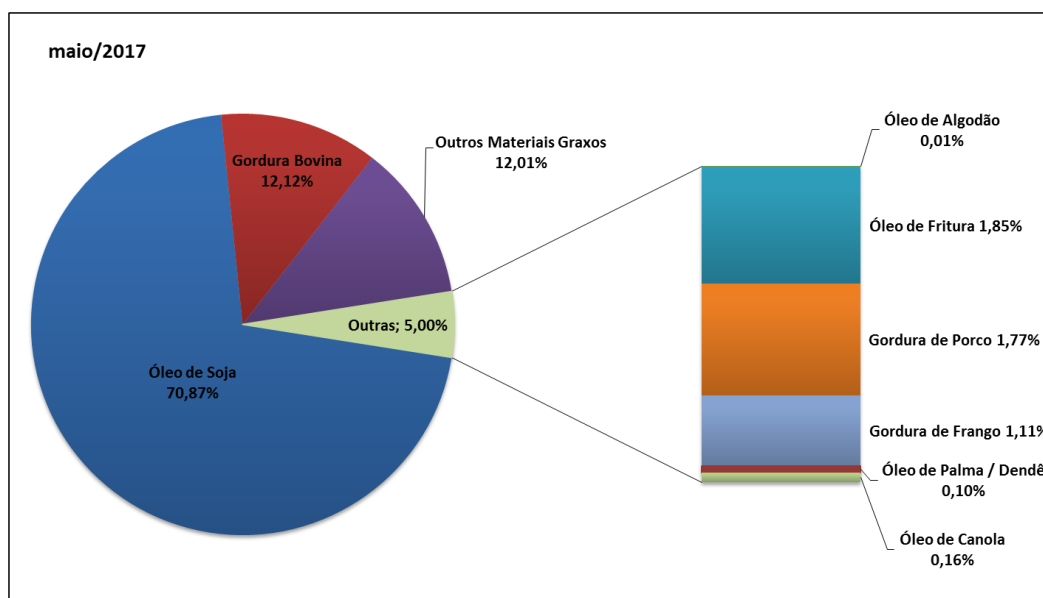
Por fim, outra fonte de matéria-prima que tem se mostrado interessante são as microalgas, representando a produção de biodiesel de terceira geração. Estas podem se desenvolver em diversas condições ambientais e são largamente disponíveis, minimizando, dessa forma, a competitividade com oleaginosas comestíveis (GALADIMA; MURAZA, 2014).

Zanetti, Monti e Berti (2013) afirmam que o uso de biomassas oleaginosas que não competem com a alimentação tem atraído um crescente interesse ao longo das duas últimas décadas. A utilização de óleos vegetais alimentícios para a produção de combustíveis renováveis poderá acarretar a escassez desses óleos, além da elevação dos preços (ARAÚJO et al., 2014). Segundo César et al. (2015), devido ao crescimento populacional e a utilização para a produção de biodiesel, o consumo de óleos vegetais aumentou 5% ao ano na última década, trazendo à tona a discussão a respeito do uso de matérias-primas comestíveis.

No Brasil, o óleo de soja é a principal matéria-prima para a produção de biodiesel, equivalente a 79,14% do total, seguido pela gordura animal, 16,3% do total, o óleo de algodão, 1,04% do total, e outros materiais graxos com 3,52% de participação, segundo dados do Anuário Estatístico Brasileiro do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP, 2017). Os dados apresentados na Figura 2 correspondem ao Boletim Mensal do Biodiesel referente ao mês de maio de 2017, observando-se uma pequena redução no uso do óleo de soja que continua sendo a principal fonte de matéria-prima.



Figura 2 – Matérias-primas utilizadas para a produção de biodiesel no Brasil



Fonte: (ANP – Boletim Mensal do Biodiesel, 2017).

Uma das características relevantes em um combustível está relacionada a densidade média dos ésteres de ácidos graxos, que depende da composição de cada óleo na produção de biodiesel (NASCIMENTO, 2009). Os ácidos graxos presentes nos óleos e gorduras possuem, em geral, uma longa cadeia constituída de átomos de carbono e hidrogênio e um grupo terminal chamado carboxila (-COOH), contendo de 4 a 30 átomos de carbono na sua cadeia molecular, que podem ser saturadas ou insaturadas (WUST, 2004). A composição em ácidos graxos de diversos óleos vegetais é apresentada na Tabela 2.

Tabela 2 – Composição em ácidos graxos de alguns óleos vegetais

Ácidos graxos	Saturados			Insaturados	
	Palmítico	Esteárico	Oleico	Linoleico	Linolênico
Canola	4%	2%	61%	20%	9%
Amendoim	10%	2%	49%	31%	-
Palma	45%	4%	40%	10%	-
Milho	11%	2%	25%	60%	1%
Oliva	11%	2%	73%	8%	1%
Soja	10%	10%	23%	54%	7%
Girassol	6%	5%	18%	65%	<1%

Fonte: (CAMARGOS, 2005).

O ácido oleico é encontrado no óleo de oliva em uma concentração acima de 70%. Também está presente em alta concentração no óleo de canola, óleo de amendoim, óleo de girassol, óleo de soja, óleo de palma, entre outros não citados, o que o torna uma boa molécula modelo para realizar as reações de esterificação.

Outra matéria-prima envolvida na produção do biodiesel é o álcool e, entre os álcoois utilizados, o metanol e o etanol são as alternativas mais viáveis na produção comercial. O metanol é considerado de maior importância devido a sua maior reatividade, o que permite o uso de temperaturas mais baixas e menores tempos reacionais (KNOTHE et al., 2006). Por outro lado, o etanol, apesar de ocasionar reações mais lentas, apresenta algumas vantagens do ponto de vista estratégico e ambiental, uma vez que, possui baixa toxicidade e pode ser produzido a partir da cana de açúcar que, levando em consideração o contexto brasileiro de produção, é uma matéria-prima de grande disponibilidade no país (MENEGHETTI; MENEGHETTI; BRITO, 2013).

Em substituição ao uso de metanol e etanol, a conversão de triglicerídeos com acetato de metila em biodiesel vem sendo estudada utilizando diferentes catalisadores e rotas de produção para a reação de esterificação e interesterificação. No entanto, seu estudo ainda é muito limitado na literatura quando relacionado a reação de ácidos graxos livres, como o ácido oleico, com o acetato de metila.

Esta nova rota para a síntese de biodiesel utilizando acetato de metila é uma alternativa interessante para o problema relacionado a produção excessiva de glicerol, consequência do aumento da produção de biodiesel realizado nos últimos anos. Esse excesso de produção fez com que o preço do glicerol diminuísse significativamente enquanto o seu custo de purificação permanece elevado (GALAN et al., 2009; JOHNSON e TACONI, 2007).

Quando utilizado acetato de metila na produção de biodiesel, o subproduto gerado é a triacetina, que pode ser aplicada na indústria de cosméticos, de alimentos e/ou indústria química, além de ser usada como aditivo do combustível de petróleo, ou incluída na formulação do biodiesel, melhorando assim suas qualidades (XU; DU; LIU, 2005). O seu uso foi proposto pela primeira vez em uma reação de transesterificação de óleos na presença de um biocatalisador para a produção de ésteres metílicos de ácidos graxos (EMAG) e triacetina simultaneamente, porém esse processo necessitou de um longo tempo de reação, aproximadamente 10 horas, não sendo considerado viável (XU et al., 2003).

### 2.3 ROTAS PARA A PRODUÇÃO DE BIODIESEL

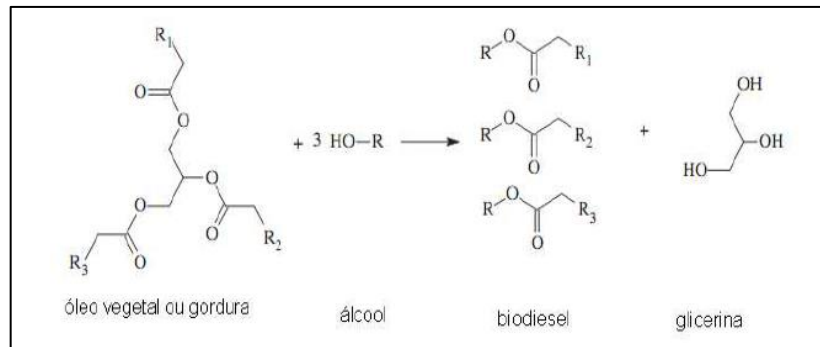
Segundo Raimundo (2012), é necessário aumentar a viabilidade do uso dos óleos vegetais como combustível através de manipulações para transformá-lo em biodiesel. Assim, os processos tecnológicos mais utilizados para produção do biocombustível são o craqueamento (pirólise), a transesterificação e a esterificação (PINTO et al., 2005).

O craqueamento térmico, ou pirólise, é um processo alternativo para a produção de biocombustíveis a partir de fontes renováveis, onde a degradação do composto é realizada em atmosfera ausente de oxigênio ou de quaisquer outros compostos oxigenados (FRÉTY et al., 2011). Então, é possível obter uma mistura de gases leves não condensáveis, produtos líquidos condensados (bio-óleo) e compostos sólidos (bio-carvão) (ALSBOU e HELLEUR, 2013).

Segundo Prado e Filho (2009) observam-se duas etapas sucessivas e distintas no craqueamento de óleos vegetais. Na primeira etapa ocorre a formação de ácidos carboxílicos e, na segunda etapa, ocorre a desoxigenação dos ácidos carboxílicos produzidos conduzindo a formação de hidrocarbonetos com características semelhantes aos produtos de origem fóssil. As reações podem ocorrer de forma lenta ou rápida, a depender da taxa de aquecimento, do tempo de permanência da amostra e da velocidade de condensação dos produtos obtidos, além de que, são extremamente complexas e envolvem muitas reações paralelas e consecutivas (ALMEIDA, 2015).

O principal processo para a produção de biodiesel em larga escala é a transesterificação, devido ao fato de ser uma técnica simples e amplamente estudada, que consiste numa reação de um óleo ou gordura com um álcool, geralmente na presença de um catalisador, formando ésteres e glicerol. Esta reação é reversível e seu rendimento depende essencialmente da relação molar entre o óleo e o álcool, da temperatura de reação, do álcool utilizado, da quantidade e do tipo de catalisador, e também do tempo de reação (MA; HANNA, 1999; MARCHETT; MIGUEL; ERRAZU, 2008; MEHER; SAGAR; NAIK, 2006). A Figura 3 mostra a reação global do processo de transesterificação.

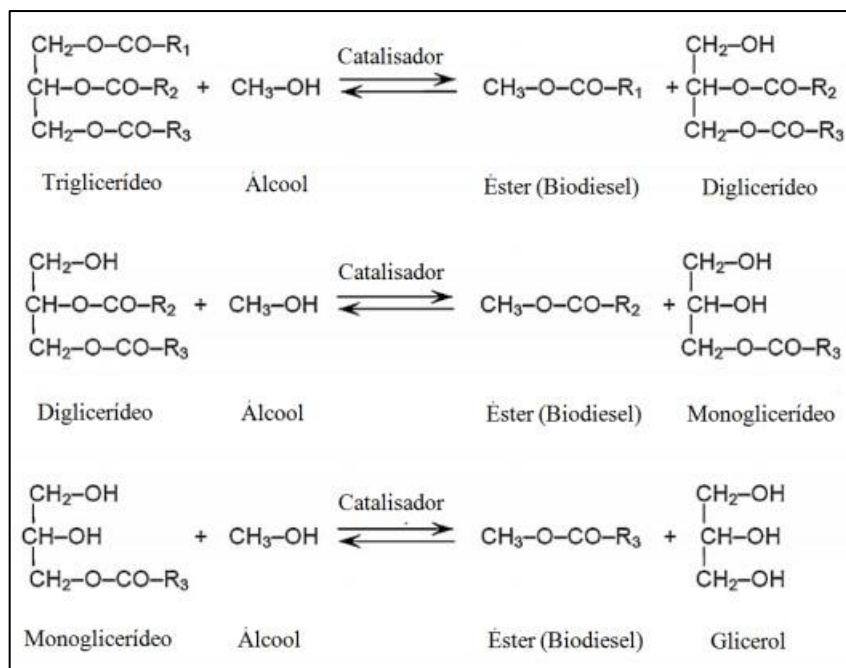
Figura 3 - Reação global de transesterificação de triglicerídeos



Fonte: (MELLO et al., 2011).

Para Huber, Iborra e Corma (2006), a transesterificação consiste em etapas consecutivas de reações reversíveis, conforme apresentado na Figura 4. Na primeira etapa, o triglicerídeo reage com uma molécula de álcool produzindo diglicerídeo e a primeira molécula de éster de ácido graxo. Na segunda etapa, o diglicerídeo reage com outra molécula de álcool produzindo monoglicerídeo e a segunda molécula de éster. Por fim, a terceira etapa consiste na reação do monoglicerídeo com outra molécula de álcool, produzindo a última molécula de éster de ácido graxo e formando a glicerina como subproduto.

Figura 4 - Etapas da reação de transesterificação



Fonte: (BORGES e DÍAZ, 2012).

A reação de transesterificação leva a uma ótima redução da viscosidade da matéria-prima de óleo ou gordura, tornando-o adequado para o uso como combustível (ALENEZI et al., 2010). Entretanto, para teores de ácidos graxos livres maiores que 1%, esta estratégia torna-se impraticável, devido ao consumo excessivo do catalisador e à perda considerável do potencial de rendimento em biodiesel, devido à formação de sabão que impede a separação final do biodiesel da glicerina (GAN et al., 2010).

Geralmente, a transesterificação é realizada na presença de catalisadores, que podem ser homogêneos ou heterogêneos. A catálise homogênea é a mais utilizada para a produção do biodiesel em escala industrial, mas apresenta limitações relacionadas a dificuldade de separação do catalisador, purificação dos produtos e formação de sabões (ANTCZAK et al., 2009). Por outro lado, a catálise heterogênea tem sido amplamente estudada, possibilitando o reuso e a maior facilidade na separação do catalisador. Entretanto, muitas vezes requerem condições mais drásticas de operação, como valores de temperatura e pressão maiores, elevando o consumo energético, além de serem limitados pela transferência de massa afetando a velocidade global da reação (SUAREZ et al., 2007; DABDOUB e BRONZEL, 2009).

A utilização de enzimas como catalisadores na reação de transesterificação de triglicerídeos também vem ganhando espaço na literatura. Entre as vantagens dessa rota estão a fácil separação dos produtos, a obtenção de um glicerol com maior grau de pureza e, por serem altamente específicas, as enzimas catalisam as sínteses químicas sem a ocorrência de reações paralelas (GONÇALVES, 2007). Porém, fatores como a estabilidade, as condições de cultivo, pureza, e o rendimento obtido determinam o custo de produção das enzimas, o que limita o seu emprego em escala industrial.

Existe ainda a possibilidade da produção de biodiesel por transesterificação supercrítica, quando a temperatura e pressão do sistema reacional estão acima do ponto crítico dos componentes, onde o rendimento e a velocidade da reação são elevados e as etapas de purificação dos produtos são simplificadas, além de prescindir o uso de catalisadores (SOARES et al., 2012). Porém, Crawford et al. (2007) relatam que no método supercrítico são necessárias altas razões de álcool para óleo, sendo que os melhores resultados são obtidos em temperaturas acima de 300°C e em elevadas pressões de reação, o que acarreta altos custos de processamento e consumo de energia.

Já a reação entre triglicerídeos e álcool acetatos, principalmente o acetato de metila, é geralmente chamada de interesterificação e consiste em três reações consecutivas e reversíveis, gerando como produtos três moléculas de ésteres (biodiesel) e uma molécula de triacetina. Esta reação fornece uma alternativa promissora a transesterificação por produzir triacetina ao invés

de glicerol, diminuindo consideravelmente as etapas de purificação e os custos na produção do biodiesel, tornando desnecessário uma série de processos para a retirada de subprodutos utilizadas no método convencional.

A viabilidade do potencial de utilização do acetato de metila vem sendo estudada, principalmente, em reações sob condições supercríticas (SAKA E ISAYAMA, 2009; DONÁ et al., 2013) e através de catálise enzimática (XU; DU; LIU, 2005; USAI et al., 2010). Tan, Lee e Mohamed (2010) propuseram a transesterificação com óleo de palma e acetato de metila em condições supercríticas, e obtiveram rendimentos próximos de 100% em ésteres metílicos de ácido graxos (EMAG) em um curto tempo de reação.

Saka e Isayama (2009) também estudaram a viabilidade do potencial de utilização de aceto de metila supercrítico não catalítico com óleo de pinhão manso. Utilizando um planejamento experimental, os autores constataram que o tratamento supercrítico reduziu o tempo de reação significativamente e as propriedades da mistura dos produtos, além de melhorar a qualidade do biodiesel, cumpriram as normas internacionais requeridas para a produção desse biocombustível, sendo uma opção viável para resolver as deficiências da produção de biodiesel.

Ribeiro et al. (2017) avaliaram a reação de interesterificação do óleo de macaúba com acetato de metila com diferentes catalisadores heterogêneos, que apresentaram boa atividade catalítica. A  $\gamma$ -alumina e o fosfato de nióbio apresentaram os melhores resultados de conversão em ésteres metílicos de ácido graxos (EMAG), com rendimento de 50,18% e 53,29%, respectivamente, considerando que a capacidade máxima de conversão do óleo era de 61,6% em peso, resultando em uma eficiência de conversão de 83,77% na reação utilizando a  $\gamma$ -alumina e 86,93% para o fosfato de nióbio. Segundo os autores, os bons resultados de rendimento encontrados podem ser explicados devido à cinética mais lenta da reação de interesterificação com acetato de metila comparada a reação de transesterificação com metanol.

A utilização de proporções elevadas de acetato de metila para deslocar o equilíbrio no sentido da formação dos monoésteres e triacetina é necessária, uma vez que esta reação é reversível (XU; DU; LIU, 2005).

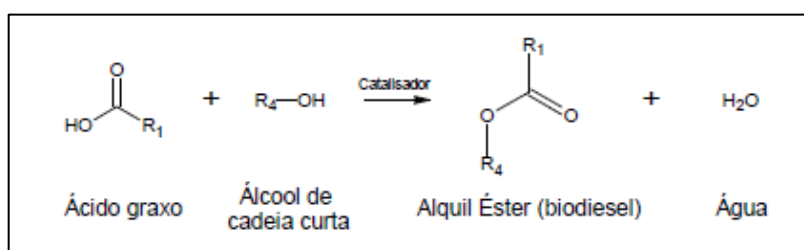
### **2.3.1 Reação de esterificação**

O desenvolvimento de novas rotas para a obtenção de biocombustíveis torna-se importante para o processo, principalmente quando se possui óleos vegetais com altos teores de ácidos graxos livres. A utilização destas matérias-primas reduz o custo e aumenta a

sustentabilidade na produção de biodiesel, minimizando o consumo de recursos naturais (MARCHETTI; MIGUEL; ERRAZU, 2008; CHAI et al., 2014).

A formação de ésteres por meio da reação entre um ácido graxo livre e um álcool de cadeia curta, gerando água como subproduto, conforme apresentado na Figura 5, é chamada esterificação e é considerada uma rota alternativa promissora (ARANDA et al., 2009).

Figura 5 - Reação de esterificação de ácidos graxos



Fonte: (KNOTHE et al., 2006)

Muita atenção tem sido dada para a esterificação de ácidos carboxílicos de cadeia longa no contexto da produção de biodiesel, uma vez que está presente em grandes culturas de oleaginosas tais como soja, girassol, canola, entre outros (JIANG et al., 2013). A reação de esterificação de ácidos graxos livres é mais rápida do que a reação de transesterificação, uma vez que ocorre em uma única etapa, enquanto que a transesterificação do triacilglicerol consiste em três etapas reacionais com formações de intermediários (KUSDIANA e SAKA, 2004).

As reações de esterificação são reversíveis, termodinamicamente limitadas e geralmente catalisadas por ácidos inorgânicos, responsáveis por catalisar tanto a reação direta como a inversa, chamada hidrólise. Conversões próximas a 100% são difíceis de serem atingidas, porém a utilização de catalisadores eficientes contribui para elevar o rendimento reacional em menores tempos de reação (HÁJEK et al., 2012; BORGES e DÍAZ, 2012). Além disso, para que ocorra maior formação dos produtos de interesse, é necessário a otimização de variáveis como temperatura, o uso de um excesso de álcool e concentração do catalisador (VIEIRA, 2011).

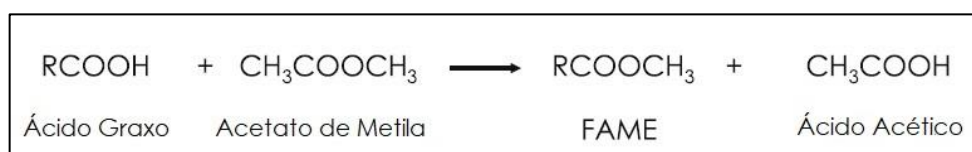
Patel e Brahmakhatri (2013) relataram uma conversão de 100% na produção de biodiesel por esterificação do ácido oleico com metanol utilizando o ácido *12-tungstophosphoric* como catalisador, com razão molar ácido/álcool de 1:40, 0,1 g de catalisador, temperatura de 60°C e tempo de reação de 4 h. Já na esterificação do ácido oleico com metanol

catalisada por Zeólita Y, Doyle et al. (2016) encontraram uma conversão máxima de 85%, utilizando temperatura de 50°C, 5% de catalisador, razão molar de 6:1 e 60 minutos de reação.

O emprego da esterificação em escala industrial continua pouco adotada, principalmente porque o custo dos ácidos graxos é considerado alto, e seu emprego se restringe praticamente a etapa de purificação dos óleos vegetais que possuem altos índices de acidez (CONCEIÇÃO et al., 2016; KWONG e YUNG, 2016). Esse processo reduz a acidez elevada do óleo e posteriormente aplica-se a rota tradicional da transesterificação para a conversão de óleos vegetais em biodiesel.

Segundo Lee e Saka (2010), o desenvolvimento de um novo processo, sem a produção de glicerol, é uma abordagem brilhante para gerar um lucro total na produção de biodiesel. Os autores ainda observaram que, em relação à transesterificação, a reação de esterificação entre ácido graxo e acetato de metila prossegue mais facilmente, produzindo ésteres metílicos de ácidos graxos (EMAG) e ácido acético, conforme apresentado na Figura 6.

Figura 6 - Reação de esterificação de ácidos graxos e acetato de metila



Fonte: (SAKA e ISAYAMA, 2009).

Saka e Isayama (2009) estudaram a reação de esterificação entre metil acetato e ácido oleico, a temperaturas variando entre 270 e 380°C e pressão de 20MPa em um reator tubular com o tempo reacional entre 10 e 120 min. Na reação de esterificação, a razão molar de ácido oleico e metil acetato foi 01:14, obtendo um rendimento de FAME de 91% em peso após 20 minutos de reação a 350°C. Segundo os autores, quando a reação de esterificação utiliza o acetato de metila, cada molécula de ácido graxo produz uma molécula de ácido acético, que também pode desempenhar uma função de catalisador ácido para o processo de esterificação. Woo Go et al. (2014) reforçam essa afirmação e acrescentam que o ácido acético atua também como um co-solvente, melhorando a solubilidade entre os reagentes e facilitando a reação.



## 2.4 CATALISADORES

Ciola (1981) define catalisadores como substâncias que aumentam a velocidade das reações químicas até se atingir o equilíbrio, atuando diretamente na seletividade a determinados produtos. Além disso, diminuem a energia de ativação necessária para que a reação ocorra, contribuindo para diminuir o tempo de reação e auxilia na obtenção de melhores rendimentos reacionais em determinadas condições de trabalho (ASAKUMA et al., 2009).

O uso de catalisadores oferece uma rota alternativa para a reação que, apesar de ser mais complexa que a reação não catalisada, é energeticamente mais favorável, uma vez que, a energia de ativação da reação catalisada é significativamente menor do que a reação não catalisada, tornando maior a velocidade da reação (OLIVEIRA, 2014). Teoricamente, um catalisador ideal não deve ser consumido, porém, na prática, devido a reações concorrentes, o catalisador é submetido a alterações químicas que diminuem a sua atividade catalítica (ROTHENBERG, 2008). Assim, os catalisadores devem ser substituídos periodicamente ou regenerados, além de que, sua escolha dependerá de diversos fatores, onde muitas vezes se faz necessário longos procedimentos de tentativas e erros a fim de produzir um catalisador satisfatório para o processo estudado (LEVENSPIEL, 2000).

No cenário atual, quando relacionada com problemas ambientais, a catálise parece ser ainda mais importante como uma das principais fontes de melhorias dos processos químicos (FECHETE; WANG; VÉDRINE, 2012). A chamada catálise ambiental busca desenvolver novos catalisadores para a despoluição atmosférica ou de efluentes líquidos ou na substituição por catalisadores menos poluentes (SCHMAL, 2011), incentivando pesquisas por catalisadores alternativos para a produção de biodiesel.

De forma geral, os catalisadores podem ser classificados como homogêneos, quando estão presentes na mesma fase dos reagentes, ou heterogêneos, presentes em fase diferente daquela dos reagentes (SCHMAL, 2011). Os catalisadores mais tradicionais são os homogêneos, que apresentam vantagens relacionadas ao baixo custo, tempo reacional e rendimento (VASCONCELLOS, 2010). Todavia, tanto os catalisadores homogêneos ácidos quanto básicos apresentam alguns inconvenientes, como reações indesejáveis, corrosão do equipamento, formação de rejeitos, difícil separação do catalisador do produto final, e ocorrência de saponificação (VASCONCELLOS, 2010; ZHOU; NIU; LI, 2016).

Catalisadores homogêneos alcalinos, principalmente hidróxido de sódio e de potássio, estão entre os mais empregados por funcionar em condições brandas de reação, geralmente ocorrendo em pressão ambiente e temperaturas entre 25 e 70°C, e obtendo conversões elevadas

nos produtos de interesse (COELHO, 2016). Matérias-primas com baixo teor de ácidos graxos devem ser utilizadas na transesterificação empregando catálise alcalina a fim de evitar inconvenientes relacionados a custos e elevação do tempo reacional.

Quando utilizada em matérias-primas com teor de ácidos graxos superior a 1%, a formação de sabões e a grande quantidade de águas residuais pelo processo de lavagem reduzem o rendimento dos ésteres formados, além de que, o catalisador permanece no meio reacional, não podendo ser reutilizado e tornando mais complicadas as etapas de separação e purificação. Estas desvantagens aumentam o número de operações no processo e elevam o custo final, tornando-o desfavorável (ARANDA et al., 2008; HE et al., 2013; MALINS et al., 2015).

A catálise ácida homogênea é mais lenta e necessita de temperaturas mais elevadas, quando comparada a catálise alcalina, porém o catalisador não é afetado pela concentração de ácidos graxos, não ocorrendo a formação de sabões e resultando em menores custos de separação. Por outro lado, as principais desvantagens se relacionam ao maior potencial corrosivo do catalisador e pelos resíduos gerados serem considerados mais perigosos.

Para a indústria, a catálise heterogênea é mais vantajosa e de maior importância, uma vez que o emprego de catalisadores homogêneos acarreta diversos problemas técnicos e ambientais (VÉDRINE, 2014). O uso de catalisadores heterogêneos facilita a separação dos produtos e, em muitos casos, podem ser regenerados e reutilizados; provocam pouca ou nenhuma corrosão nos equipamentos; são de fácil manuseio e têm menor geração de resíduos ao final do processo de produção (ZHANG et al., 2010), o que os caracteriza como ambientalmente corretos (KIRUMAKKI; NAGARAJU; CHARY, 2006).

A catálise heterogênea é um fenômeno superficial que ocorre entre as moléculas de um determinado reagente e os sítios catalíticos expostos, ou seja, a reação acontece na interface formada entre as fases existentes e a velocidade da reação está relacionada principalmente com a área de contato (YAN; SALLEY; SIMON NG, 2009). A principal restrição encontrada quanto ao uso de catalisadores heterogêneos é que este tipo de catalisador não se apresenta tão ativo quanto os catalisadores homogêneos e, em sua maioria, necessitam de condições experimentais mais severas ou maior tempo de reação para alcançar valores de conversão próximos aos obtidos no processo homogêneo (ZANETTE, 2010).

A atividade dos catalisadores heterogêneos depende da sua natureza, sítios ativos, morfologia estrutural, porosidade e estabilidade térmica, além de que apresentam menores taxas de reação que os catalisadores homogêneos, o que pode ser solucionado aumentando a temperatura da reação e a sua concentração na mistura (AVHAD e MARCHETTI, 2015).

Segundo Mbaraka e Shanks (2006), esse fato pode ser explicado pelas reduzidas taxas de transferência de massa, uma vez que há a formação de três fases distintas: óleo, álcool e sólidos.

Óleos e gorduras que possuem altos teores de ácidos graxos livres, quando utilizados como matéria-prima para a produção de biodiesel, enfrentam dificuldades na síntese do biodiesel via catálise homogênea. Portanto, os catalisadores heterogêneos ácidos, que promovam simultaneamente reações de transesterificação de triglicerídeos e de esterificação dos ácidos graxos livres, são substitutos promissores dos catalisadores homogêneos.

Quando comparados aos homogêneos, os catalisadores heterogêneos têm sido usados em diversos processos industriais, mesmo com baixa atividade, além de serem mais seguros ao manuseio. Borges e Díaz (2012) ainda relatam que, em geral, para realizar a reação de esterificação de ácidos graxos livres são necessárias altas temperaturas, sendo utilizada principalmente a transesterificação supercrítica como rota para produção. Assim, o uso de catalisadores heterogêneos possibilita realizar a reação em temperaturas mais baixas do que as utilizadas normalmente.

Chung, Chang e Park (2008) estudaram a atividade catalítica de diferentes zeólitas como catalisadores heterogêneos na esterificação de óleo de fritura residual e metanol. A conversão de ácidos graxos livres, quando catalisada por ZSM-5, foi ligeiramente melhorada para 80% com o aumento da temperatura de reação, mas não exibiu aumento acima de 60°C.

Hájek et al. (2014) observaram a reação de esterificação de ácido oleico com metanol sob as seguintes condições: razão molar metanol/ácido oleico de 24:1, 4% de catalisador e temperatura de reação de 117°C. Foram utilizados cinco tipos de catalisadores heterogêneos ácidos e comparados com alumina pura, sendo que a zeólita mesoporosa apresentou os melhores resultados com 76% de rendimento, enquanto a alumina apresentou 36%.

Lira (2014) alcançou rendimentos de 80% de biodiesel com etanol e 87% com metanol em razões molares álcool/ácido graxo de 3:1 e 5:1, respectivamente, na reação de esterificação de óleo de soja com o uso de alumina neutra como catalisador heterogêneo, onde ambas as reações obtiveram a conversão máxima com temperatura de reação de 180°C

Nesse contexto, um dos principais desafios a ser vencido para se obter um avanço significativo na tecnologia de produção de biodiesel está relacionado ao desenvolvimento de catalisadores que sejam eficientes no processo de produção e que visem também redução de custos desse biocombustível (SOARES et al., 2012; GALVÃO et al., 2012). Entre os fatores que devem ser observados na escolha de um catalisador adequado para realizar a reação que se deseja estão a seletividade, atividade e estabilidade.

A seletividade é um fator importante em reações catalíticas, uma vez que a reação principal é acompanhada por reações secundárias, que conduzem a formação de produtos indesejáveis e conseqüentemente diminuem a conversão (LOGLI, 2008). Um catalisador seletivo, portanto, produz grandes quantidades do produto de interesse e o mínimo possível de produtos indesejáveis. Outra característica importante para catalisadores heterogêneos é apresentar uma elevada atividade, considerando a relação entre quantidade de produto produzido e massa de catalisador consumido. Por fim, a estabilidade do catalisador também é um fator a ser observado, onde este deve resistir a vários ciclos reacionais, sem perder sua atividade, para ser economicamente viável (COELHO, 2016).

#### **2.4.1 Fosfato de nióbio**

O elemento químico nióbio foi descoberto em 1801 pelo britânico Charles Hatchett, originalmente chamado de colúmbio, e foi melhor caracterizado posteriormente pelo químico alemão Heinrich Rose, que o chamou de nióbio. É uma das substâncias de mais baixa concentração na crosta terrestre e está estreitamente associado ao tântalo, ou seja, são encontrados juntos na maioria nos minerais e rochas em que ocorrem (OLIVEIRA, 2014).

Atualmente, as três maiores reservas exploradas de nióbio no mundo estão localizadas no Brasil, nos estados de Minas Gerais e Goiás, e no Canadá. Possui diversas utilidades e aplicações em diferentes ramos econômicos, como na siderurgia, onde é principalmente utilizado, em setores intensivos de tecnologia e na fabricação de aços inoxidáveis, garantindo melhor desempenho em condições de trabalho com temperatura elevada e maior durabilidade a peça, entre outros usos.

Segundo Nowak e Ziolk (1999), Ziolk (2003) e Tanabe (2003) existe um crescente interesse em materiais e compostos a base de nióbio (Nb), que podem ser aplicados em diversas áreas, entre elas a aplicação com catalisador para diversas reações químicas de interesse industrial. Estes compostos e materiais apresentam uma boa estabilidade e uma forte interação metálica como suporte, permitindo que sejam considerados catalisadores com excelente qualidade (ZIOLEK, 2003).

As características catalíticas do nióbio são relevantes tanto como fase ativa na catálise, ou como agente promotor ou ainda como efeito de suporte. Segundo Oliveira (2014), acrescentando em catalisadores já conhecidos pequenas quantidades de óxido de nióbio obtém-se um ganho na atividade catalítica assim como prolonga o tempo de vida útil do catalisador. O pentóxido de nióbio hidratado ( $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ), comercialmente conhecido como ácido nióbico, e

o fosfato de nióbio ( $\text{NbOPO}_4$ ) possuem forte propriedade ácida na sua superfície e são geralmente usados como catalisadores sólidos de caráter ácido (CARVALHO et al., 2006).

Os compostos de nióbio se tornam, portanto, excelentes candidatos para substituir os catalisadores homogêneos em reações de transesterificação e esterificação para a produção de biodiesel a partir de óleos vegetais, principalmente por se tratar de um catalisador reutilizável, menos agressivo ao meio ambiente e que apresenta propriedades catalíticas úteis e interessantes, principalmente para a reação de esterificação. Segundo Nowak e Ziolk (1999), o fosfato de nióbio possui textura e propriedades ácidas e catalíticas semelhantes do óxido de nióbio, além de possuir forte acidez superficial, se tornando uma boa opção para catálise heterogênea.

Uma das primeiras referências relacionada a síntese do fosfato de nióbio é de Hahn (1951), que concluiu que a fórmula deste composto poderia ser descrita como  $\text{NbOPO}_4$ , sem qualquer outra informação a respeito de acidez ou atividade catalítica. Okazaki e Wada (1993) estudaram as propriedades texturais e catalíticas do fosfato de nióbio e observaram que os fosfatos amorfos não cristalizam abaixo de  $800^\circ\text{C}$  e exibem alta atividade catalítica na conversão do álcool terc-butílico com metanol em metil terc-butil éter, mesmo em condições de tratamento de  $500^\circ\text{C}$ .

Reguera (2001) avaliou o fosfato de nióbio comercial no processo de descarboxilação de ácidos carboxílicos, apresentando força ácida superior a do ácido nióbico e melhores resultados de conversão e seletividade no processo. Na comparação entre fosfatos de nióbio sintetizados e comerciais, La Cruz (2004) obteve fosfatos sintetizados com estrutura cristalina, baixa área específica e desempenho catalítico inferior ao fosfato comercial em reações de alquilação de compostos aromáticos. Ainda segundo o autor, tanto para fosfatos de nióbio comerciais quanto para os sintetizados, a acidez está relacionada com a área específica.

Reguera et al. (2004) estudaram a viabilidade do uso de nióbio como agente catalítico na reação de conversão do ácido oleico em hidrocarbonetos. Foram preparados três catalisadores a base de nióbio: fosfato de nióbio ( $\text{NbOPO}_4$ ), óxido de nióbio ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ) e o óxido de nióbio impregnado com ácido fosfórico ( $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{Nb}_2\text{O}_5$ ). Os três catalisadores foram calcinados em um forno mufla a  $400^\circ\text{C}$  por 2 horas, e os testes catalíticos foram conduzidos em reator tubular de fluxo contínuo de leito fixo, com 5 g de catalisador, em uma temperatura de  $400^\circ\text{C}$ , vazão de ácido oleico de 20,5 g/h, sendo coletadas amostras após 30 e 60 minutos de reação. Foram obtidas, para ambas as amostras, conversões de 32,4% para o  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , 54% para o  $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{Nb}_2\text{O}_5$  e uma conversão de 81,9% para  $\text{NbOPO}_4$ , sendo o mais eficiente e apresentado os melhores resultados em atividade e seletividade.

O uso de fosfato de nióbio como catalisador também foi estudado por Bassan et al. (2013) na esterificação de ácidos graxos com álcoois (metanol, etanol e butanol). O ácido de nióbio atingiu uma conversão de 41%, enquanto a reação catalisada por fosfato de nióbio obteve a conversão de 81%, em 4 horas a 120°C e razão molar de butanol/ácido graxo de 10:1. Quando realizada durante 7 horas, a reação catalisada pelo fosfato obteve conversão superior a 95%.

A atividade de ácido de nióbio sólido tratado com ácido sulfúrico e ácido fosfórico na esterificação catalítica de ácido oleico com metanol, também foi estudada. Utilizando 4g de ácido oleico, 7mL de metanol e 0,30g de catalisador, sob refluxo a 70°C durante 5 horas, o ácido de nióbio tratado com ácido sulfúrico (NbSO<sub>4</sub>) apresentou melhor desempenho, originando 78% de conversão de ácido oleico em metil oleato (PIETRE et al., 2010).

Na esterificação de ácido oleico com metanol, catalisada por óxido de nióbio usando radiação de micro-ondas, obteve-se a conversão de 68% sob temperatura de 200°C, com tempo de reação de 20 minutos, razão molar 10:1 e 5% em massa de catalisador (JÚNIOR et al., 2010). Já Aranda et al. (2009) estudaram a utilização de óxido de nióbio para a esterificação de ácidos graxos de óleo de palma com aquecimento convencional, obtendo uma conversão de cerca de 65% a 170°C, por 20 minutos, com razão molar 3:1 e 2% em massa de catalisador. Apesar das condições da reação não serem as mesmas, as conversões obtidas estão na mesma ordem de grandeza, indicando que não houve aumento significativo na conversão por utilizar aquecimento por micro-ondas, que fornece apenas um aquecimento mais rápido (JÚNIOR et al., 2010). Após 45 minutos de reação, o óxido de nióbio promove uma conversão de 84%, sob as mesmas condições, na reação com aquecimento por micro-ondas (JÚNIOR et al., 2010). Enquanto que, na reação com aquecimento convencional, sob as mesmas condições, a conversão de 80% foi obtida após 1 hora de reação (ARANDA et al., 2009).

## 2.5 CONSIDERAÇÕES SOBRE A REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Este capítulo apresentou uma breve revisão bibliográfica conceituando e destacando a importância dos biocombustíveis, principalmente o biodiesel. As matérias-primas utilizadas e as rotas de produção também foram discutidas, com destaque especial a busca por rotas alternativas para a síntese do biodiesel que permitam o uso de toda a matéria-prima e subprodutos de forma eficiente e sustentável, agregando valor à cadeia produtiva.

A esterificação é considerada uma rota alternativa promissora, principalmente quando se possui óleos vegetais com altos teores de ácidos graxos livres como matéria-prima, e a utilização de acetato de metila, em substituição aos álcoois comuns, se torna uma solução

interessante para o problema relacionado à produção excessiva de glicerol, consequência do aumento da produção de biodiesel realizado nos últimos anos.

No entanto, esta reação de ácidos graxos livres, como o ácido oleico, com o acetato de metila ainda é pouco explorada, e as principais referências encontradas utilizam a rota supercrítica. Assim, a ausência de trabalhos contundentes justifica a importância deste estudo, principalmente quando se trata da reação de esterificação do ácido oleico com acetato de metila via catálise heterogênea.

A catálise heterogênea, por sua vez, facilita a separação dos produtos e permite que o catalisador seja reutilizado, além de gerar menos resíduos ao final do processo, sendo caracterizado como ambientalmente corretos. O fosfato de nióbio possui textura e propriedades ácidas e catalíticas interessantes, além de possuir forte acidez superficial, se tornando uma boa opção para catálise heterogênea e o estudo da sua aplicação na reação de esterificação se torna importante na busca de uma alternativa viável de produção de biodiesel.

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 MATERIAIS

Na reação de esterificação foram utilizados como reagentes o ácido oleico da marca Vetec P.A. com 99% de pureza e o acetato de metila *ReagentPlus*<sup>®</sup> 99% da marca Sigma-Aldrich, catalisados por fosfato de nióbio doado pela Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração (CBMM). Para a análise dos produtos por cromatografia líquida foram utilizados padrões de metil oleato e etil oleato da marca Sigma-Aldrich, com fase móvel composta por acetonitrila (Sigma-Aldrich), metanol (Dinâmica<sup>®</sup>) e água Milli-Q<sup>®</sup>.

#### 3.2 PREPARO E CARACTERIZAÇÃO DO CATALISADOR

O fosfato de nióbio (NbPO<sub>4</sub>) foi calcinado em um forno tipo mufla a 300°C por 2 horas, com taxa de aquecimento de 10°C/min. Segundo Tanabe (1987) quando calcinado em baixa temperatura, entre 100 e 300°C, o fosfato de nióbio apresenta aproximadamente 90% da acidez do ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). Ainda segundo o autor, o aumento da temperatura de calcinação pode diminuir a acidez do material e quando calcinado em temperaturas acima de 500°C pouquíssima acidez é observada na superfície.

A estrutura cristalina do composto foi identificada através da difração de raios-X (DRX) utilizando-se de um difratômetro Rigaku modelo Miniflex, com radiação Cu K $\alpha$  e fonte de energia 30 kV e 10 mA. A varredura foi realizada entre os ângulos 2° e 80° com passo de 0,03° por 1 segundo. A identificação dos picos de difração foi realizada de modo qualitativo por comparação do espectro de difração de raios-X da amostra com os padrões.

As propriedades texturais do catalisador foram determinadas por meio da técnica de adsorção e dessorção de N<sub>2</sub> a 77 K, em equipamento ASAP 2020, Micromeritics. O método utilizado foi o de BET (Brunauer-Emmett-Teller) e BJH (Barret-Joyner-Halenda), que consiste na adsorção e dessorção gasosa, por meio do qual é possível obter parâmetros, como a área superficial específica, volume de poros e distribuição do tamanho dos poros de uma amostra sólida.

Por fim, a identificação de grupos funcionais do material em estudo foi realizada através de espectros de absorção na região do infravermelho obtidos na região entre 400 e 4000 cm<sup>-1</sup> em espectrômetro com Transformada de Fourier, FTIR UVPC 2401, da marca Shimadzu. Para



a análise, as amostras na forma ácida foram diluídas em aproximadamente 5% em massa de brometo de potássio (KBr) (Pike Technologies) e prensadas para a obtenção de pastilhas.

### 3.3 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

A fim de avaliar a influência dos fatores temperatura (T), razão molar ácido oleico/acetato de metila (RM) e concentração de catalisador (CAT), em relação à massa de ácido oleico, foi realizado um planejamento experimental fatorial.

O significado estatístico das variáveis e suas interações foram avaliados pela análise de variância (ANOVA), calculando-se os efeitos, em um nível de confiança de 95%, através do software Statística®. Os níveis inferiores (-1), superiores (+1) e o ponto central (0) do planejamento proposto estão representados na Tabela 3.

Os valores estabelecidos para cada variável foram baseados em reações de esterificação entre o ácido oleico e álcoois (metanol ou etanol) presentes na literatura, uma vez que a reação com acetato de metila é pouco estudada, além de testes preliminares realizados para determinar as condições de reação. Entre alguns dos trabalhos utilizados como referência, Costa et al. (2012) estudaram a esterificação de ácido oleico com etanol a 200°C, com razão molar de ácido oleico/ etanol de 1:6 e 10 % de catalisador durante 1 e 2 horas. Yn et al. (2012) realizaram a reação de esterificação entre ácido oleico e etanol variando as condições de temperatura em 90, 100, 110 e 120°C, razão molar de ácido oleico/ etanol em 1:6, 1:8, 1:10 e 1:12, e utilizando 7, 8, 9, 11, 12 e 14% de catalisador.

Tabela 3 – Fatores e níveis do planejamento fatorial

	-1	0	1
Razão Molar (ácido oleico/acetato de metila)	1:2	1:5	1:10
Catalisador (% em massa)	2	5	10
Temperatura (°C)	130	180	230

Fonte: Produção do próprio autor.

A partir dos fatores e níveis do planejamento fatorial, é possível determinar o número de experimentos a serem realizados. Neste caso, com três variáveis independentes, foi utilizado o Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR), portanto realizou-se um planejamento fatorial completo  $2^3$ , no qual são utilizados todos os níveis superiores e inferiores para os três

fatores, resultando em dezessete experimentos com triplicata no ponto central, conforme apresentado na Tabela 4. Os ensaios 15, 16 e 17 correspondem as triplicatas do ponto central definidas pelo planejamento.

Tabela 4 – Condições experimentais de acordo com o planejamento fatorial

Ensaio	RM	CAT(%)	T (°C)
01	1:2 (-1)	2 (-1)	130 (-1)
02	1:2 (-1)	10 (1)	230 (1)
03	1:10 (1)	2 (-1)	230 (1)
04	1:10 (1)	10 (1)	130 (-1)
05	1:2 (-1)	2 (-1)	230 (1)
06	1:2 (-1)	10 (1)	130 (-1)
07	1:10 (1)	2 (-1)	130 (-1)
08	1:10 (1)	10 (1)	230 (1)
09	1:0 (-1,6818)	5 (0)	180 (0)
10	1:12 (1,6818)	5 (0)	180 (0)
11	1:5 (0)	0 (-1,6818)	180 (0)
12	1:5 (0)	12 (1,6818)	180 (0)
13	1:5 (0)	5 (0)	96 (-1,6818)
14	1:5 (0)	5 (0)	264 (1,6818)
15 (C)	1:5 (0)	5 (0)	180 (0)
16 (C)	1:5 (0)	5(0)	180 (0)
17 (C)	1:5 (0)	5 (0)	180 (0)

Fonte: Produção do próprio autor.

A partir das respostas obtidas com o planejamento, que foi a concentração de metil oleato, foi possível avaliar a influência das variáveis estudadas tanto no início da reação quanto no equilíbrio, uma vez que as amostras analisadas foram retiradas após 30 minutos e 4 horas de reação. A avaliação estatística dos efeitos principais e da interação entre as variáveis estudadas, além das respostas obtidas pelo planejamento fatorial, foram realizadas também com o auxílio do programa Statistica®. Os gráficos de superfície de respostas e curvas de contorno também foram obtidos, onde é possível localizar a região onde é encontrada a melhor concentração através das combinações de dois fatores entre as variáveis estudadas.

### 3.4 REAÇÕES DE ESTERIFICAÇÃO

As reações de esterificação do ácido oleico com acetato de metila foram realizadas em um reator Parr® modelo 4575 de alta pressão, que consiste em um vaso de aço inox com 500mL de capacidade, acoplado a um controlador de temperatura e agitação mecânica, com monitoramento de pressão (Parr® modelo 4848).

De acordo com as relações molares e mássicas determinadas, o reator foi preenchido com os reagentes e catalisador em até 50% de sua capacidade volumétrica. Após preenchimento e vedação do reator iniciou-se o aquecimento e, somente a partir do momento em que o sistema atingiu a temperatura desejada, iniciou-se a contagem do tempo de reação. A pressão do sistema foi monitorada e a velocidade de agitação foi determinada em, aproximadamente, 600 rpm.

Para obter as respostas do planejamento experimental, as amostras foram coletadas em dois momentos, após 30 minutos e após 4 horas de reação. O produto reacional foi separado do catalisador por centrifugação e em seguida filtrado em filtro de seringa PTFE hidrofóbico de 25mm. O restante dos produtos presentes nas amostras, ácido acético e acetato de metila residual, foram evaporados por rota-evaporação sob as condições de 100°C, 100 rpm e 60 minutos.

### 3.5 ESTUDO CINÉTICO DA REAÇÃO

A partir dos valores de concentração obtidos nas reações realizadas através do planejamento experimental, realizou-se o estudo cinético da reação de esterificação do ácido oleico com acetato de metila, determinando as condições de reação mais adequadas para o processo de produção de biodiesel. Utilizando o mesmo sistema reacional as variáveis temperatura, razão molar e catalisador, foram novamente estudadas. As amostras da reação foram coletadas em 30 minutos, 1 hora, 2 horas, 3 horas, 4 horas e 6 horas de reação e, em seguida, avaliada a concentração de metil oleato em cada amostra.

### 3.6 QUANTIFICAÇÃO DOS PRODUTOS

Os perfis cromatográficos foram obtidos em cromatógrafo líquido da marca SHIMADZU modelo LC-20AT, com sistema de gradiente binário e detector de UV/VIS, modelo SPD-20<sup>a</sup>, utilizando como fase móvel solvente constituído de 87% de acetonitrila, 8% de metanol e 5% de água.

O preparo das amostras consistiu na diluição de 100mg destas em 10mL de álcool isopropílico (Dinâmica, P.A./ACS), utilizando como padrão interno etil oleato também diluído em álcool isopropílico. As amostras analisadas por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) foram preparadas com 500  $\mu$ L da amostra diluída e 500  $\mu$ L de padrão interno. Uma alíquota de 5  $\mu$ L das amostras foi injetada e o tempo de análise fixado em 13 minutos, determinando a concentração de metil oleato (biodiesel) presente na amostra estudada.

### 3.7 REUSO DO CATALISADOR

Determinando as melhores condições reacionais (temperatura, razão molar e concentração de catalisador) da esterificação de ácido oleico com acetato de metila, a eficiência catalítica do fosfato de nióbio foi verificada diante do processo de reuso, submetendo o catalisador a testes sucessivos de sua atividade com 2 horas de duração.

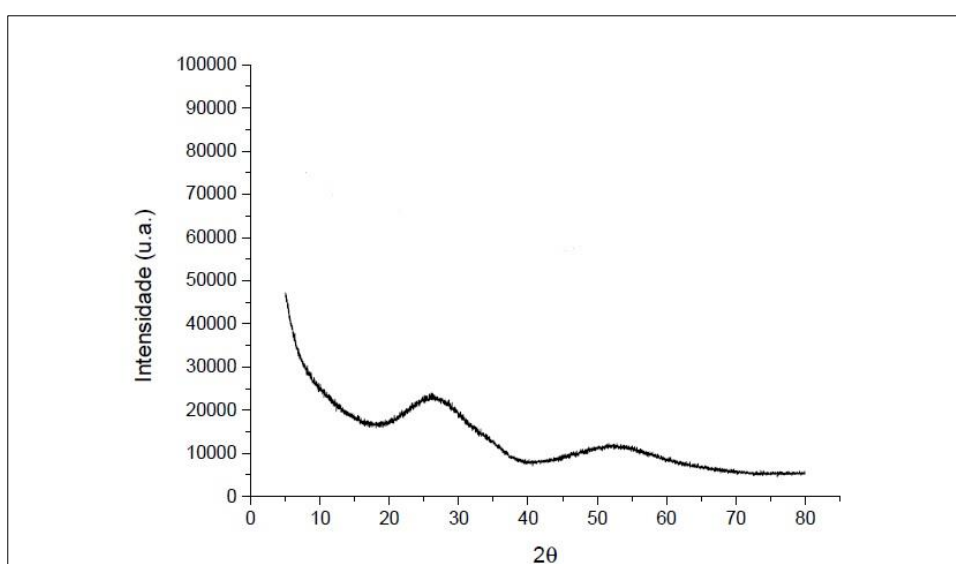
Após esse tempo, uma amostra da reação foi retirada para análise do teor de metil oleato e o meio reacional líquido foi retirado do reator e centrifugado para a separação do catalisador heterogêneo utilizado no estudo. O catalisador foi reutilizado sem nenhum tratamento em uma nova reação onde adicionou-se ácido oleico e acetato de metila nas mesmas proporções anteriores. O catalisador foi testado em mais quatro ciclos reacionais, totalizando em cinco experimentos de reutilização do fosfato de nióbio.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 4.1 CARACTERIZAÇÃO DO CATALISADOR

O fosfato de nióbio foi caracterizado quanto a sua estrutura cristalina por difração de Raios-X, assim como foi realizada a análise textural com adsorção e desorção de N<sub>2</sub>. Após sua calcinação a 300°C, a amostra foi submetida à análise por difração de raio-X e o resultado pode ser observado na Figura 7.

Figura 7 – Difratoograma de raio-X do fosfato de nióbio calcinado a 300°C.



Fonte: Produção do próprio autor.

Pode-se observar que não houve a ocorrência de nenhum pico de difração para as amostras estudadas, indicando que este material é amorfo, conforme descrito na literatura (SUN et al., 2007; ROCHA et al., 2008; ZHANG et al., 2012). Segundo Nowak e Ziolk (1999), o fosfato de nióbio torna-se completamente cristalino apenas quando calcinado em temperaturas superiores a 800°C. Em estudo realizado por La Cruz et al. (2010) catalisadores a base de fosfato de nióbio comercial foram avaliados na reação de alquilação do éter dimetílico e, através da difração de raios-X, também apresentaram estrutura amorfa, mesmo quando calcinados a 500°C durante 4 horas.

A principal diferença entre estruturas amorfas e cristalinas se encontra no arranjo atômico destas. Enquanto as estruturas amorfas possuem arranjos atômicos aleatórios e sem

simetria, as estruturas cristalinas apresentam seus átomos distribuídos de maneira ordenada, como se fossem células (CAMPOS, 2011).

Os resultados obtidos a partir da análise das propriedades texturais do fosfato de nióbio por método BET e BJH são mostradas na Tabela 5.

Tabela 5 – Propriedades texturais do fosfato de nióbio calcinado

Área Superficial (BET) (m <sup>2</sup> /g)	Volume do Poro (cm <sup>3</sup> /g)	Tamanho médio do Poro (nm)
233, 179	0,2877	4,9361

Fonte: Produção do próprio autor.

Quando comparados com a literatura, os resultados obtidos apresentam que o fosfato de nióbio utilizado apresentou área superficial maior do que o estudado por Reguera et al. (2004), que obteve o valor de 119 m<sup>2</sup>/g. Armaroli et al. (2000) encontrou áreas superficiais entre 150 e 180 m<sup>2</sup>/g para o fosfato de nióbio amorfo, enquanto Sun et al. (2007) obteve o valor de 511 m<sup>2</sup>/g também para o catalisador amorfo.

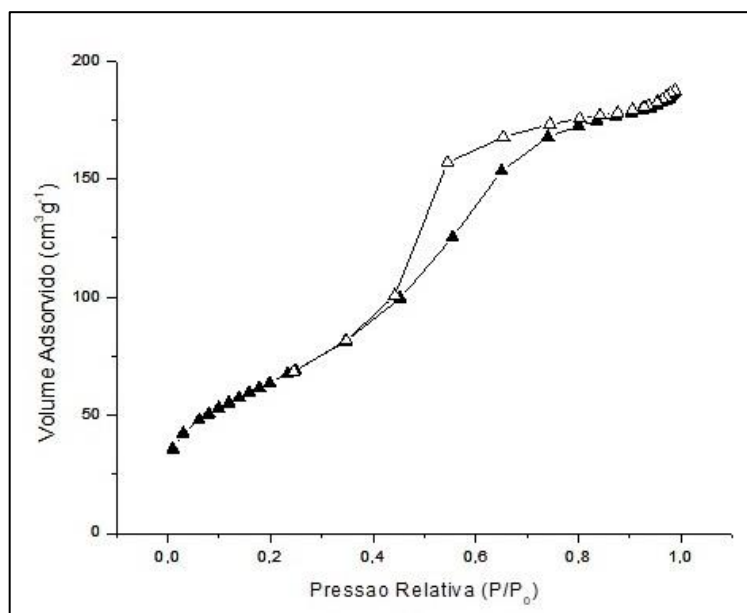
Conforme estudos de Carniti et al. (2005), que avaliaram a reação de desidratação da frutose catalisada por catalisadores de nióbio, verificou-se que a atividade catalítica superior do fosfato de nióbio em relação ao ácido de nióbio está relacionada a sua maior área superficial, portanto, um valor alto relacionado a área superficial do composto resultará em melhores resultados para a reação. Todavia, a área superficial do fosfato de nióbio pode sofrer alterações de acordo o método de preparação e temperaturas utilizadas no pré-tratamento (La Cruz, 2010).

No que diz respeito ao volume do poro, os resultados obtidos também estão de acordo com a literatura, uma vez que La Cruz et al. (2010) encontraram, para o fosfato de nióbio comercial, um valor igual a 0,29 cm<sup>3</sup>/g. Quanto ao tamanho do poro, o valor obtido no presente trabalho correspondeu ao esperado, visto que segundo estudos de Bassan et al. (2013) este catalisador apresentou tamanho de poro igual a 5 nm.

A área superficial e a porosidade são propriedades importantes na catálise heterogênea, pois, influenciam na quantidade dos sítios ativos em um catalisador sólido e controlam os fenômenos de transporte, podendo determinar a seletividade nas reações catalíticas, respectivamente (ARCEO, 2012).

As isotermas de adsorção e dessorção de  $N_2$  do fosfato de nióbio calcinado a  $300^\circ C$  são apresentadas na Figura 8, onde a curva formada pelos símbolos preenchidos e não preenchidos representam as isotermas de adsorção e dessorção, respectivamente.

Figura 8 – Isotermas de adsorção e dessorção do fosfato de nióbio calcinado a  $300^\circ C$

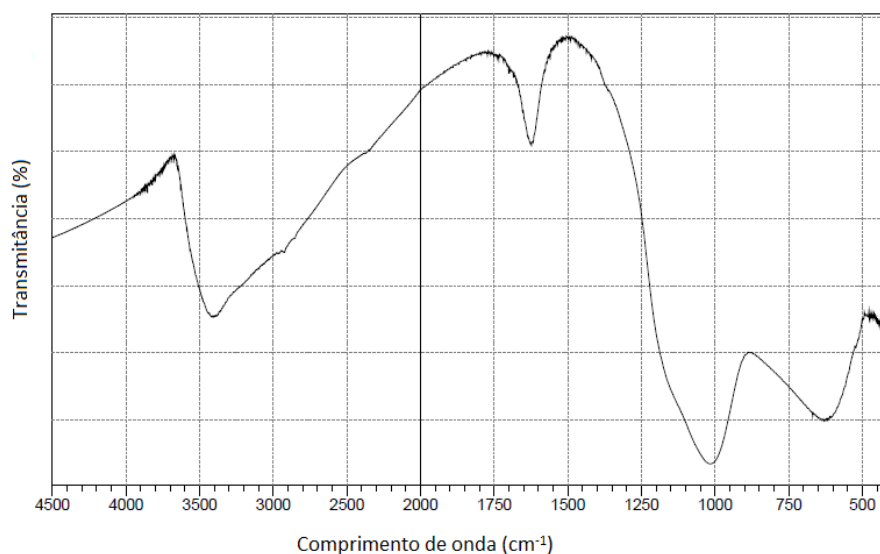


Fonte: Produção do próprio autor.

A curva obtida para as isotermas do fosfato de nióbio pode ser classificada de acordo com a IUPAC, como sendo do Tipo IV, caracterizando materiais mesoporosos. Segundo Rothenberg (2008), para aplicações de catálise heterogênea, os materiais mais importantes são aqueles com isotermas do tipo IV, pois a maioria dos substratos e produtos estão dentro da faixa do diâmetro de mesoporos (2 – 50 nm).

O espectro FTIR da amostra de catalisador é apresentado na Figura 9 e representa típicos compostos de nióbio, como descrito na literatura (PEREIRA e LACHTER, 2004; ROCHA et al., 2008; BASSAN et al., 2013).

Figura 9 – FTIR estrutural do fosfato de nióbio calcinado



Fonte: Produção do próprio autor.

O espectro apresenta bandas de absorção com picos em  $3400 \text{ cm}^{-1}$  e  $1635 \text{ cm}^{-1}$  que correspondem às vibrações de estiramento e flexão dos grupos OH, presentes em água adsorvida e água coordenada (PRIYA *et al.*, 1997; HAO *et al.*, 2004). Bandas em torno de  $1020 \text{ cm}^{-1}$  podem estar relacionadas a vibrações de estiramento do grupo P=O. As vibrações do grupo Nb-O aparecem em torno de  $640\text{-}585 \text{ cm}^{-1}$  (LA CRUZ *et al.*, 2010). As bandas de vibração do fosfato de nióbio utilizado são semelhantes aos resultados obtidos por Rocha *et al.* (2008) no estudo com fosfato de nióbio.

## 4.2 TESTES CATALÍTICOS

A Tabela 6 apresenta os resultados das reações, com os percentuais em massa de metil oleato (biodiesel) obtidos após 30 minutos e 4 horas de reação, conforme o planejamento experimental, onde observa-se que o melhor resultado foi obtido quando utilizados os níveis superiores do planejamento como condições para realizar a reação.



Tabela 6 – Concentração de metil oleato obtido nas reações de esterificação com ácido oleico e acetato de metila

Ensaio	Razão Molar	Catalisador (%)	Temperatura (°C)	Concentração metil oleato (%)	
				30 min	4 hrs
01	1:2 (-1)	2 (-1)	130 (-1)	0,00	1,70
02	1:2 (-1)	10 (1)	230 (1)	50,63	46,92
03	1:10 (1)	2 (-1)	230 (1)	35,78	61,45
04	1:10 (1)	10 (1)	130 (-1)	1,57	7,64
05	1:2 (-1)	2 (-1)	230 (1)	30,05	45,09
06	1:2 (-1)	10 (1)	130 (-1)	2,31	11,34
07	1:10 (1)	2 (-1)	130 (-1)	0,52	2,07
08	1:10 (1)	10 (1)	230 (1)	68,70	76,88
09	1:0 (-1,6818)	5 (0)	180 (0)	0,00	0,00
10	1:12 (1,6818)	5 (0)	180 (0)	10,15	44,31
11	1:5 (0)	0 (-1,6818)	180 (0)	0,00	2,19
12	1:5 (0)	12 (1,6818)	180 (0)	23,04	55,94
13	1:5 (0)	5 (0)	96 (-1,6818)	0,00	0,00
14	1:5 (0)	5 (0)	264 (1,6818)	22,26	67,26
15	1:5 (0)	5 (0)	180 (0)	15,35	30,77
16	1:5 (0)	5 (0)	180 (0)	13,02	42,50
17	1:5 (0)	5 (0)	180 (0)	17,04	38,71

Fonte: produção do próprio autor.

Com razão molar 1:10, 10% de catalisador e temperatura de 230°C, no ensaio de número 08, obteve-se uma concentração de 68,70% de metil oleato aos 30 minutos e 76,88% após 4 horas de reação. Os demais resultados, considerados promissores, encontraram-se na mesma faixa de temperatura da reação de número 08, com exceção da reação de número 12 que foi realizada a 180°C e obteve uma concentração de 55,94% de metil oleato.

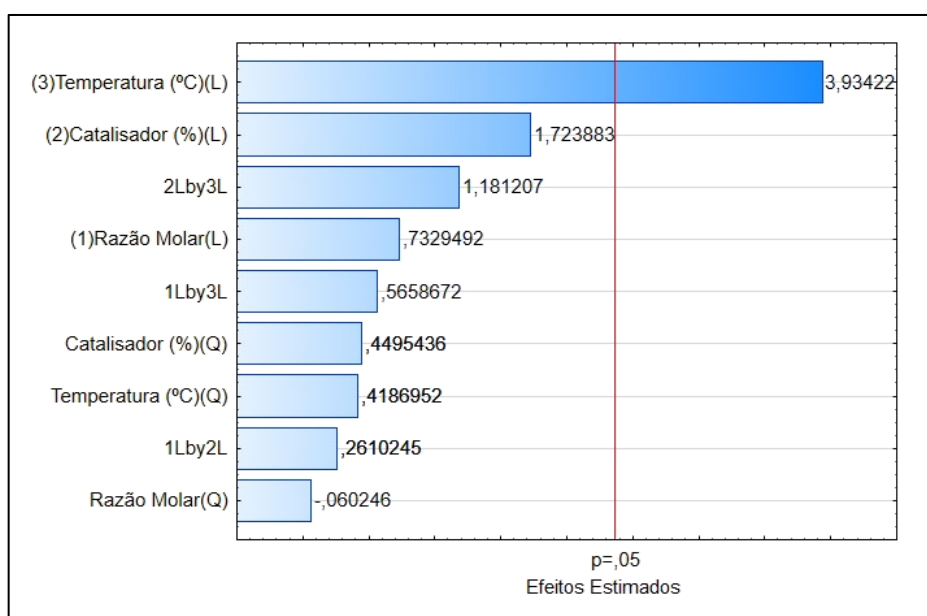
Pode-se chamar a atenção também para a reação de número 14, que apresentou concentração de 67,26% de metil oleato, ocorrendo com maior temperatura estabelecida de acordo com o planejamento experimental, utilizando-se as condições de razão molar 1:5, 5% de catalisador e 264°C. As reações realizadas a 130°C, alcançaram no máximo a concentração de 11,34% de metil oleato, após 4 horas de reação, com razão molar de 1:2 e 10% de catalisador, não sendo significativas e interessantes para o processo de produção. A triplicata do ponto central apresentou, em média, a concentração de 15,13±2,01% após 30 minutos e 37,32±5,98%

de metil oleato após 4 horas de reação, apresentando pequena variação e, portanto, indicando boa repetibilidade do processo.

Quanto a eficiência do catalisador no processo de produção, observou-se que nas reações com maior porcentagem mássica deste, o valor de concentração de metil oleato foi mais elevado, comprovando o efeito benéfico do catalisador heterogêneo neste tipo de reação. Tal fato também é comprovado pela baixa concentração obtida na reação de número 11, onde não houve a utilização de catalisador, mesmo após 4 horas de reação. Segundo Coelho (2016), a introdução de catalisadores no sistema reacional é importante, disponibilizando sítios ativos para a reação, diminuindo a energia de ativação, reduzindo o tempo e o custo do processo e elevando as concentrações de produtos.

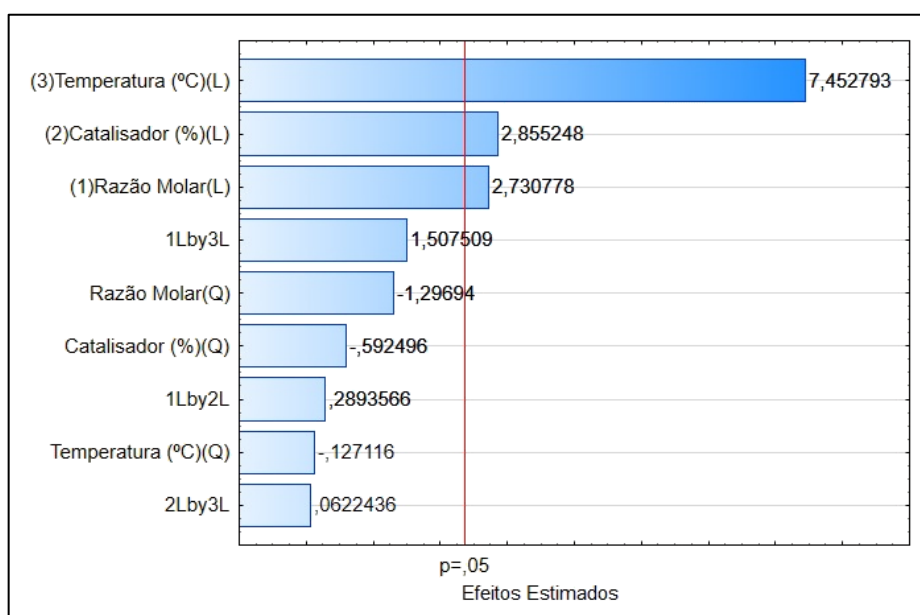
Ainda com base nos resultados de concentração apresentados na Tabela 5 foi possível obter as estimativas dos efeitos das variáveis apresentadas no Diagrama de Pareto para um nível de confiança de 95%, representado na Figura 10, para as concentrações após 30 minutos de reação, e na Figura 11, para as concentrações após 4 horas de reação.

Figura 10 – Diagrama de Pareto para os efeitos das variáveis nas concentrações após 30 minutos de reação



Fonte: produção do próprio autor.

Figura 11 - Diagrama de Pareto para os efeitos das variáveis nas concentrações após 4 horas de reação



Fonte: produção do próprio autor.

Nota-se a partir da análise dos diagramas de Pareto, que todas as variáveis apresentaram efeitos positivos, ou seja, há contribuição positiva na concentração de metil oleato quando ocorre o aumento destas variáveis, sendo que após 30 minutos de reação apenas a temperatura foi a variável com efeito significativo, enquanto que após 4 horas, todas as variáveis se mostraram significativas. Uma vez que o valor calculado para “*p*” é menor que 0,05 (nível de significância), há uma relação entre a resposta (concentração) e as variáveis estudadas, no caso temperatura, razão molar e concentração catalisador. Como, em ambos os casos, a temperatura apresentou o menor valor de “*p*”, confirma-se que esta é o fator mais expressivo.

Coelho (2016) observou que na esterificação de ácido oleico com metanol sob diferentes tipos de catalisadores, todas as variáveis estudadas (temperatura, quantidade de catalisador e razão molar ácido oleico/ metanol) foram estatisticamente significativas, observando uma magnitude consideravelmente maior para o efeito da temperatura se comparado aos outros efeitos. Além disso, para todos os catalisadores investigados, as variáveis independentes apresentaram efeito positivo sobre o éster, indicando que o aumento favoreceu a conversão.

Resultados semelhantes foram obtidos por Gonçalves et al. (2010) ao estudarem a esterificação metílica dos ácidos palmítico, láurico, oleico, linoleico e esteárico, utilizando óxido de nióbio como catalisador, por meio de um planejamento experimental  $2^3$ . Os autores avaliaram os efeitos da temperatura de reação, razão molar óleo/ álcool e quantidade de

catalisador sobre a conversão, obtendo resultados que mostraram a temperatura como o fator de maior influência na obtenção de elevadas conversões aos ésteres correspondentes.

Tanto Coelho (2016) como Gonçalves et al. (2010), observaram que apesar das variáveis razão molar e concentração de catalisador serem significativas, estas apresentaram menor influência na conversão entre as variáveis independentes consideradas, assim como no presente trabalho. Apesar de apenas a temperatura ter se mostrado significativa em 30 minutos, possivelmente as demais variáveis, razão molar e concentração de catalisador, também influenciam na reação, porém, inicialmente a temperatura se sobressaiu em relação a estas.

As análises de variância para a concentração de metil oleato na reação de esterificação em função das variáveis estudadas são apresentadas nas Tabelas 7 e 8, para 30 minutos de reação e 4 horas, respectivamente, com nível de confiança de 95%.

Tabela 7 – Análise de variância para a concentração de metil oleato aos 30 minutos de reação

Fonte de variação	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Quadrado médio	F	Valor <i>p</i>
Temperatura	3486,1	1	3486,14	15,478	0,005645
Erro	1576,61	7	225,23		

Fonte: produção do próprio autor.

Tabela 8 – Análise de variância para a concentração de metil oleato a 4 horas de reação

Fonte de variação	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Quadrado médio	F	Valor <i>p</i>
Razão Molar	1011,12	1	1011,117	7,457	0,029306
Catalisador	1105,39	1	1105,393	8,1524	0,024504
Temperatura	7531,25	1	7531,249	55,5441	0,000143
Erro	949,13	7	135,59		

Fonte: produção do próprio autor.

A partir da análise dos efeitos das variáveis, modelos estatísticos para a concentração de metil oleato foram desenvolvidos, contendo apenas os termos estatisticamente significativos. A concentração após 30 minutos de reação foi descrita por um modelo linear em função da temperatura (T) apresentada na Equação 1, enquanto que para a concentração de metil oleato

após 4 horas de reação, o modelo desenvolvido considerou os termos lineares da temperatura (T), razão molar (RM) e concentração de catalisador (CAT), conforme mostra a Equação 2.

$$\text{Concentração 30min (\%)} = 14,182 + 31,9541 T \quad (1)$$

$$\text{Concentração 4hrs (\%)} = 37,0752 + 17,2089 RM + 17,9933 CAT + 46,9664 T \quad (2)$$

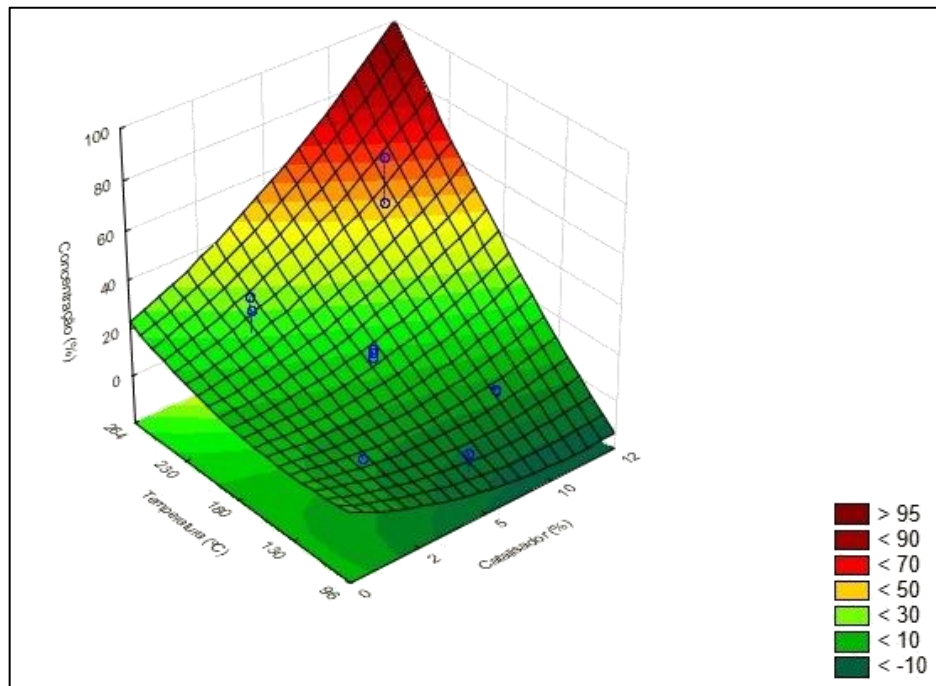
Os modelos se ajustaram bem aos dados experimentais com  $R^2=0,7512$  para a Equação (1) e  $R^2= 0,915$  para a Equação (2), ou seja, 75,12% dos dados obtidos após 30 minutos de reação são explicados pelo modelo, enquanto para os resultados após 4 horas de reação, 91,5% dos dados são validados pelo modelo.

O modelo ainda pode ser analisado por meio do teste F. Para que possa ser considerado estatisticamente significativo o valor de F calculado deve ser superior ao valor de F tabelado para verificar a significância da regressão, podendo o modelo ser utilizado para fins de predição. Para o modelo de 30 minutos, o valor de F calculado foi de 15,48 e para 4 horas o valor obtido foi de 71,15, como pode ser observado anteriormente nas Tabelas 6 e 7. Quando comparados com os valores de F tabelado, 5,59 para 30 minutos de reação e 4,35 para 4 horas, demonstra-se que existe diferença significativa entre as variáveis estudadas, uma vez que o F calculado é maior que o F tabelado, respeitando a condição para que seja estatisticamente significativo e validando o modelo.

Com o modelo de regressão definido, é possível construir gráficos de superfície de resposta e curvas de contorno que permitem, através de inspeção visual, verificar qual a região que apresenta as melhores condições de reação para aumento da concentração de metil oleato. Como a temperatura foi a variável mais significativa estatisticamente, as superfícies de resposta e curvas de contorno foram elaboradas a partir da sua interação com as demais variáveis.

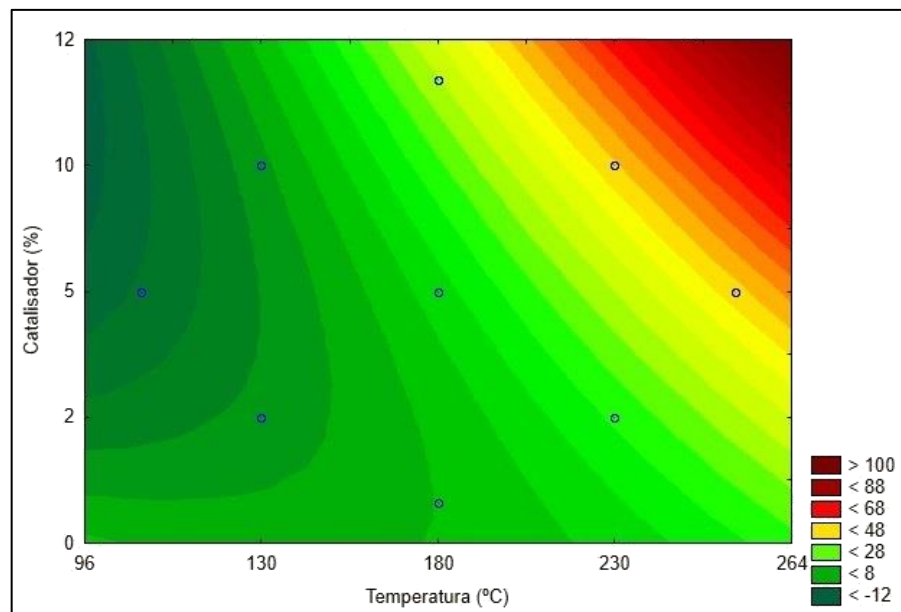
As Figuras 12 e 13 apresentam a superfície de resposta e as curvas de contorno, respectivamente, para as concentrações de metil oleato em 30 minutos de reação avaliando a interação entre temperatura e concentração de catalisador.

Figura 12 – Superfície de resposta da concentração de metil oleato após 30 minutos de reação em função da temperatura e concentração de catalisador



Fonte: produção do próprio autor.

Figura 13 – Curvas de contorno da concentração de metil oleato após 30 minutos de reação em função da temperatura e concentração de catalisador



Fonte: produção do próprio autor.

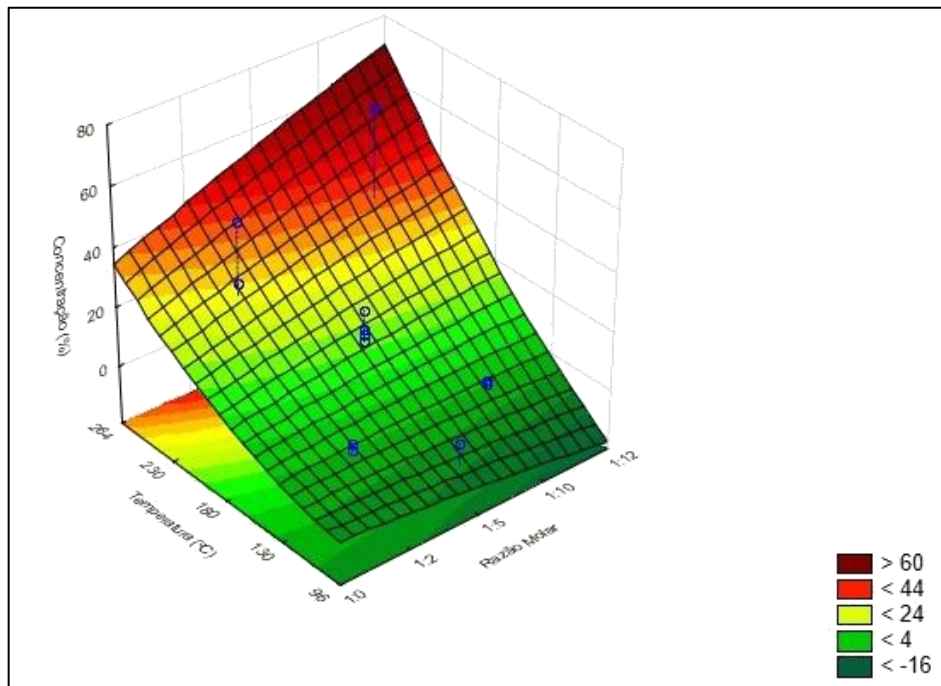
Pode-se observar que a zona de maior concentração de metil oleato a partir da reação de esterificação de ácidos graxos com acetato de metila se encontra entre as maiores faixas de temperatura utilizadas no estudo, entre 230°C e 264°C. De acordo com as curvas de contorno e superfície de resposta, para se obter melhores resultados, quando utilizada a temperatura de 230°C uma concentração maior de catalisador é exigida, estando a zona de maior concentração quando utilizados 10% de catalisador na reação. Nas reações com temperatura maior que 230°C, mais próximas a 264°C, a zona de maior concentração se encontra na região onde é utilizado 5% de catalisador na reação, exigindo menor quantidade deste para que a reação seja satisfatória. É notório também, que a zona de maior concentração se estende para além dos limites de temperatura e catalisador estabelecidos, sugerindo que possam existir valores superiores aos estudados que permitam uma maior concentração de metil oleato na reação.

Segundo Zhu et al. (2013), a esterificação é uma reação endotérmica e, por isso, um maior rendimento será alcançado quanto maior for a temperatura de reação. A medida que a temperatura da reação aumenta, as moléculas dos reagentes ganham mais energia cinética, que irá, eventualmente, acelerar a taxa de transferência de massa entre as fases, resultando na formação de uma maior quantidade de produtos, num menor período de tempo (PARK et al., 2010). Além disso, em reações de esterificação via catálise heterogênea, maiores conversões são obtidas em temperaturas mais elevadas (ARANDA et al., 2009; KANSEDO; LEE; BHATIA, 2009; PARK et al., 2010).

Avaliando o efeito das mesmas variáveis no processo de esterificação do ácido oleico utilizando a Amberlyst-15 como catalisador, Son, Kimura e Kusakabe (2011) observaram um efeito positivo na conversão quando se elevou a temperatura de 80 para 120°C, os rendimentos aumentaram de 69,9% para 84% respectivamente. Já Vieira e colaboradores (2013) estudaram o poder de atuação do catalisador  $\text{SO}_4^{2-}/\text{La}_2\text{O}_3$  suportado em zeólita em reações de esterificação do ácido oleico com metanol, observando que ao aumentar a temperatura houve um aumento no processo de conversão ao metil oleato que poderia ser justificado, principalmente, pelos efeitos cinéticos e termodinâmicos.

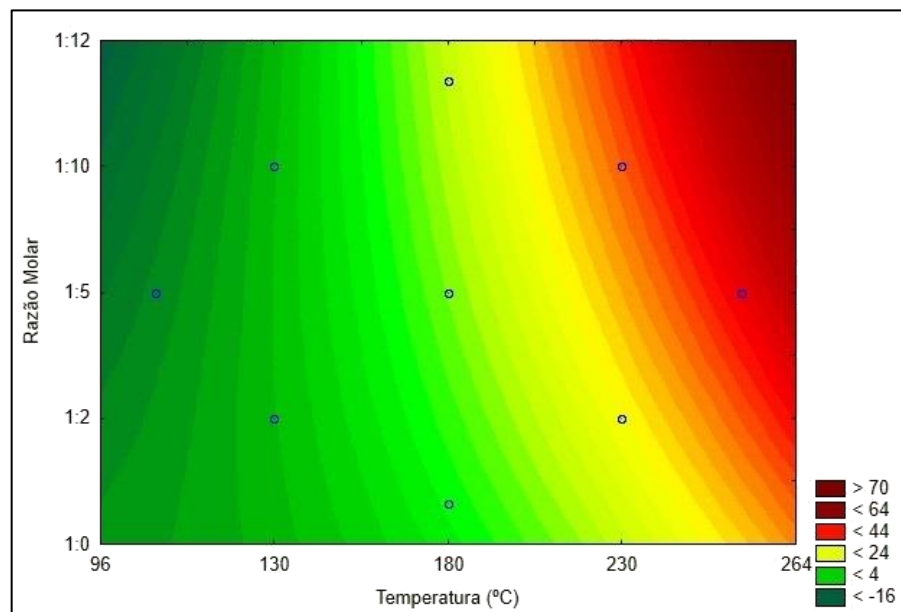
As Figuras 14 e 15 apresentam a superfície de resposta e as curvas de contorno, respectivamente, para as concentrações de metil oleato em 30 minutos de reação avaliando a interação entre temperatura e razão molar ácido oleico/ acetato de metila.

Figura 14 – Superfície de resposta da concentração de metil oleato após 30 minutos de reação em função da temperatura e razão molar



Fonte: produção do próprio autor.

Figura 15 – Curvas de contorno da concentração de metil oleato após 30 minutos de reação em função da temperatura e razão molar



Fonte: produção do próprio autor.



Novamente, pode-se observar que a zona de maior concentração de metil oleato a partir da reação de esterificação de ácidos graxos com acetato de metila se encontra entre 230°C e 264°C, que são as maiores faixas de temperatura utilizadas no estudo. Quando relacionada com a razão molar, a zona de maior concentração de metil oleato após 30 minutos de reação se encontra mais próxima a temperatura de 264°C, utilizando a razão molar de ácido oleico/acetato de metila no valor de 1:5. Verifica-se, portanto, que em temperaturas elevadas, o aumento na razão molar não apresentou influência significativa na conversão.

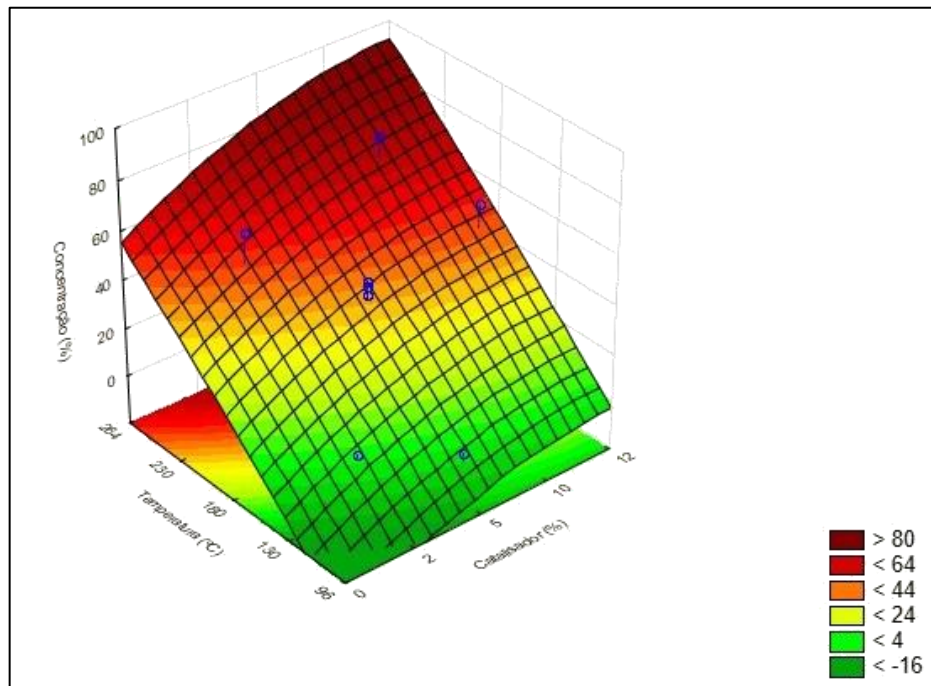
Segundo Coelho (2016), a razão molar entre os reagentes é uma variável importante na reação de esterificação, uma vez que a reação é reversível. Nas reações de esterificação com metanol ou etanol, o excesso de álcool é de grande importância quando se deseja alcançar bons rendimentos. No entanto, uma quantidade muito alta de álcool no meio reacional pode influenciar negativamente de modo a bloquear os sítios ativos do catalisador fazendo com que as conversões diminuam significativamente, já que, de acordo com Ilgen (2014), a reação de esterificação ocorre com o ácido oleico adsorvido na superfície do catalisador. O mesmo fato pode ser levado em consideração quando utilizado o acetato de metila em substituição aos álcoois comumente utilizados.

Zhang, Wong e Yung (2014) utilizaram excesso de álcool, variando a razão molar entre ácido oleico/ metanol no intervalo de 1:4 a 1:20 na reação de esterificação para a obtenção de oleato de metila. Os resultados mostraram que aumentando a razão molar de 1:4 a 1:8, a conversão reacional aumenta. Entretanto razões molares maiores que 1:12 ocorre uma redução na conversão reacional, concluindo que existe um limite de metanol para deslocar o equilíbrio no sentido de formação dos produtos e que o excesso de metanol poderia estar bloqueando os sítios ativos do catalisador.

Nota-se ainda que a zona de maior concentração se estende para além dos limites de temperatura estabelecidos, assim como quando comparada ao percentual mássico de catalisador, sugerindo que possam existir valores superiores aos estudados que permitam uma maior concentração de metil oleato na reação.

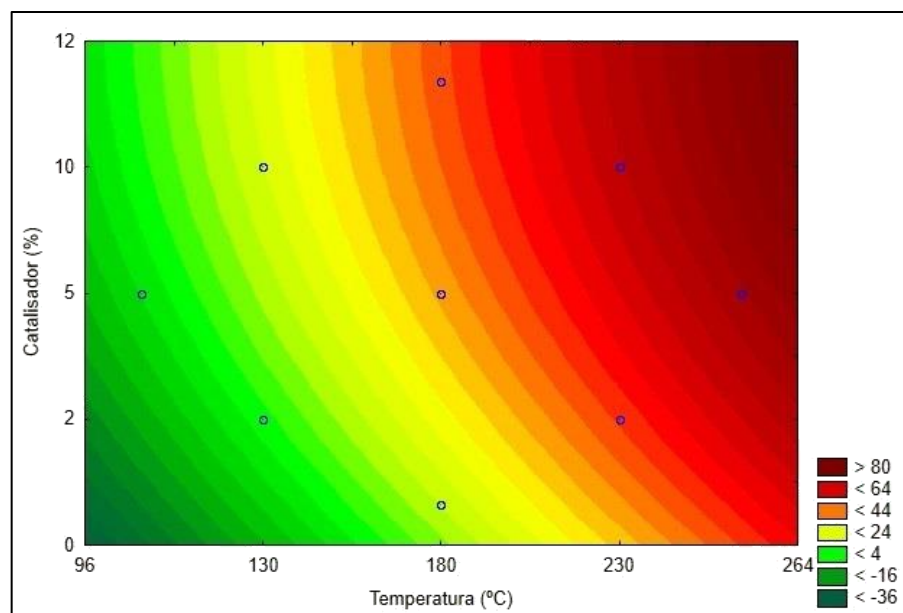
Para as concentrações após 4 horas de reação, todas as variáveis mostraram-se significativas, sendo a temperatura considerada a de maior efeito por apresentar o menor valor de “*p*”. Dessa forma, as superfícies de resposta e curvas de contorno foram elaboradas a partir da sua interação com as demais variáveis e as Figuras 16 e 17 apresentam sua relação com o percentual mássico de catalisador.

Figura 16 – Superfície de resposta da concentração de metil oleato após 4 horas de reação em função da temperatura e concentração de catalisador



Fonte: produção do próprio autor.

Figura 17 – Curvas de contorno da concentração de metil oleato após 4 horas de reação em função da temperatura e concentração de catalisador



Fonte: produção do próprio autor.

Observa-se que a zona de maior concentração de metil oleato a partir da reação de esterificação de ácidos graxos com acetato de metila se encontra próxima a 264°C e utilizando 5% de catalisador, obtendo uma concentração de aproximadamente 80%. Quando utilizado como percentual mássico de catalisador o valor de 10% e a temperatura de 230°C esta mesma concentração, próxima a 80% de metil oleato, pode ser encontrada. Dessa forma, a condição mais adequada para realizar a reação e obter melhores resultados de concentração estaria entre 230 e 264°C de temperatura e entre 5 e 10% de catalisador.

Segundo Coelho (2016) para que elevados rendimentos reacionais sejam obtidos na reação de esterificação faz-se necessário a utilização de catalisadores, onde sua inserção no sistema faz com que os reagentes se liguem espontaneamente a ele, diminuindo a energia de ativação da reação, tornando-a mais rápida à formação dos produtos. Além disso, é possível a obtenção de elevadas conversões em condições reacionais mais brandas com a introdução de catalisadores ao meio reacional.

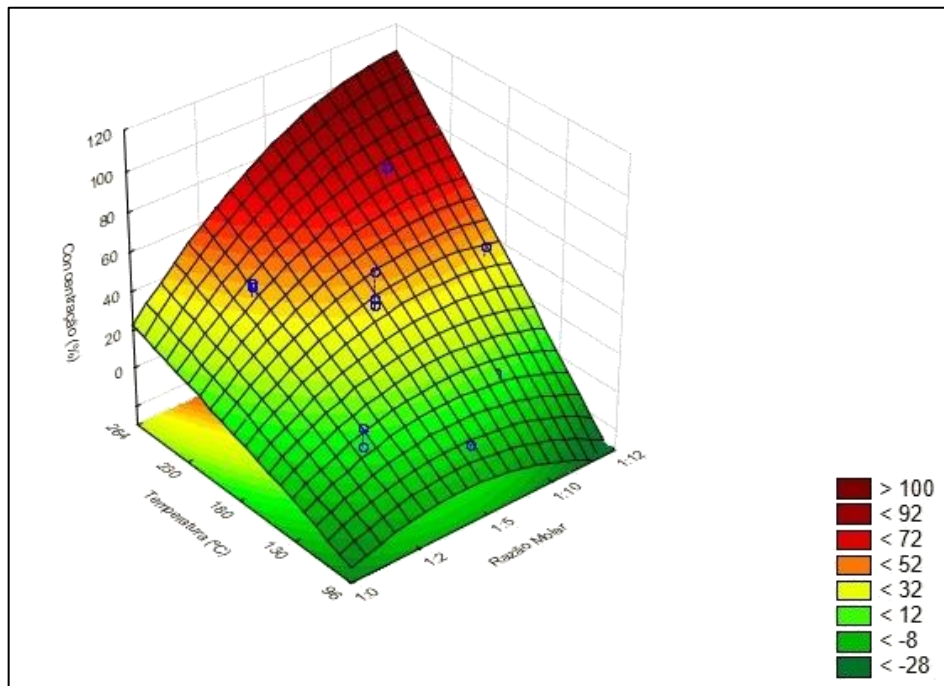
De acordo com Lam, Lee e Mohamed (2009), aumentando-se a quantidade de catalisador, mais sítios ativos estariam disponíveis para a reação, assim, maiores conversões seriam alcançadas. Porém, o rendimento poderá ser diminuído se essa concentração de catalisador ultrapassar o seu limite ótimo, podendo causar a hidrólise dos ésteres formados (BERCHMANS; HIRATA, 2008; GEORGOGIANNI et al., 2009).

Em relação a temperatura, Patel e Singh (2014) afirmam que esta é uma das variáveis que mais influência na taxa de conversão, uma vez que, a reação de esterificação é um processo endotérmico, onde maiores rendimentos serão alcançados em temperaturas mais elevadas. Para Coelho (2016), o aumento da conversão em função da elevação da temperatura do sistema, pode ser justificado não só pelo aumento da taxa de reação devido às altas temperaturas, mas também devido à melhoria de algumas limitações de transferência de massa entre os reagentes.

Assim como nos casos anteriores, quando estudadas as concentrações após 30 minutos de reação, observa-se que a zona de maior concentração se estende para além dos limites de temperatura estabelecidos, ou seja, uma maior concentração de metil oleato na reação pode ser obtida a partir de valores superiores aos estudados.

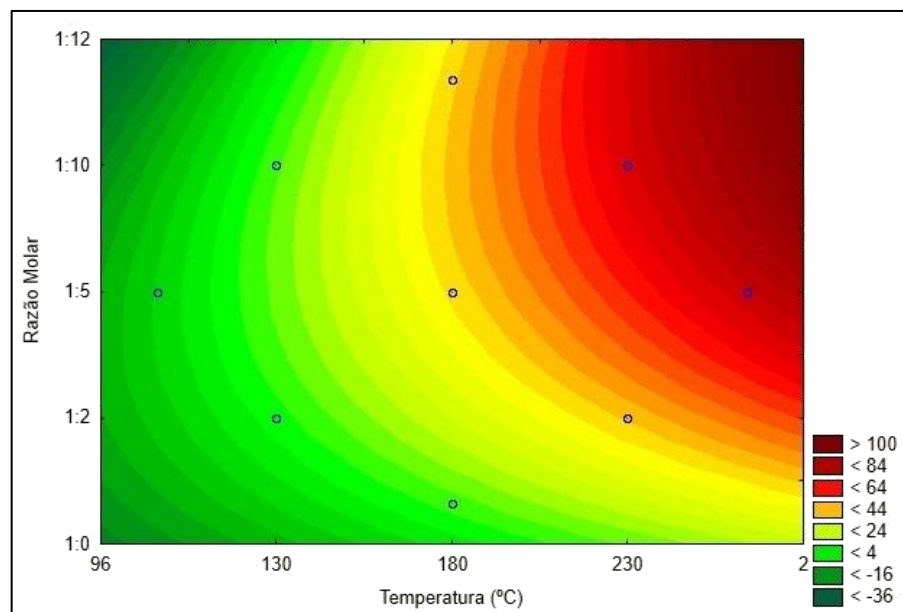
As Figuras 18 e 19 apresentam a superfície de resposta e as curvas de contorno, respectivamente, para as concentrações de metil oleato após 4 horas de reação avaliando a interação entre temperatura e razão molar ácido oleico/ acetato de metila.

Figura 18 – Superfície de resposta da concentração de metil oleato após 4 horas de reação em função da temperatura e razão molar



Fonte: produção do próprio autor.

Figura 19 – Curvas de contorno da concentração de metil oleato após 4 horas de reação em função da temperatura e razão molar



Fonte: produção do próprio autor.

Semelhante à interação da temperatura com o percentual mássico de catalisador, quando relacionada à razão molar, a faixa de temperatura para se obter uma maior concentração de metil oleato está entre 230°C e 264°C, com razão molar entre 1:5 e 1:10. Para temperaturas mais baixas há necessidade de utilizar uma razão molar de ácido oleico/ acetato de metila maior, enquanto uma razão molar mais baixa pode ser utilizada temperaturas mais altas. Também é visível que a zona de maior concentração se estende para além dos limites de temperatura estabelecidos, sugerindo que possam existir valores superiores aos estudados que permitam uma maior concentração de metil oleato na reação.

Doná et al. (2013) avaliou a transesterificação supercrítica de óleo de soja e de macaúba com acetato de metila, observando que o rendimento da reação aumenta com o aumento da quantidade de acetato de metila no sistema. Segundo a autora, quando se utiliza razões molares maiores, uma grande quantidade de acetato de metila está presente na mistura, o que leva o equilíbrio da reação se deslocar na direção da formação dos produtos, aumentando a estabilidade do éster o rendimento da reação.

Por outro lado, Tan, Lee e Mohamed (2011) avaliaram o efeito da razão molar na reação de transesterificação em batelada de óleo de soja com acetato de metila supercrítico a 400°C, no intervalo de 1:2 a 1:5, e observaram que o rendimento aumentou de acordo com o aumento da razão molar até a proporção de 1:3. De acordo com os autores, o rendimento sofre uma redução quando se utiliza uma alta relação de razão molar no método com acetato de metila na reação, podendo ser comparada com a utilização de excesso de álcool nas reações de esterificação com metanol ou etanol, que quando utilizada em uma quantidade muito grande pode bloquear os sítios ativos do catalisar e diminuir o rendimento da reação.

Analisando a interação entre temperatura e razão molar, fica claro que para a variável independente temperatura ocorre um aumento no rendimento reacional quando se utiliza o nível máximo, já a razão molar, apesar de significativa, nos mostra que o aumento da mesma não proporciona maiores conversões, indicando que baixas razões molares seriam suficientes para se obter elevados rendimentos.

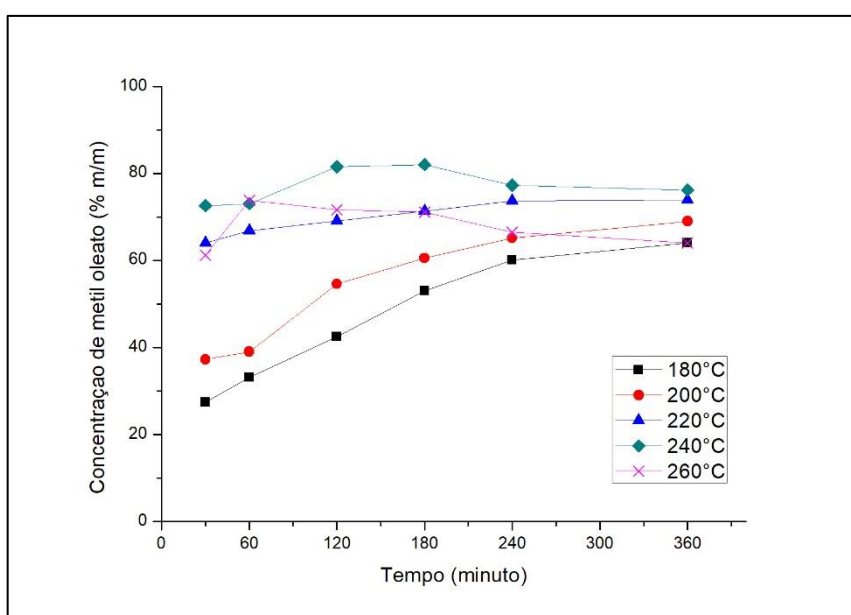
#### 4.3 ESTUDO CINÉTICO DA REAÇÃO

Após a determinação da influência das variáveis obtidas com o planejamento experimental, estudou-se a cinética da reação a fim de confirmar os valores encontrados e otimizar o processo de produção de biodiesel através da esterificação de ácido oleico e acetato de metila. De acordo com os resultados apresentados, a maior concentração obtida de metil

oleato, ou biodiesel, foi encontrada utilizando os valores máximos das variáveis estudadas, razão molar no valor de 1:10, 10% de catalisador e 230°C de temperatura.

A partir da análise estatística, a temperatura foi definida como a variável mais significativa na reação e a com a análise das superfícies de resposta obtidas no planejamento experimental observou-se que a região que apresenta as melhores condições de reação para aumento da concentração de metil oleato encontra-se entre 230°C e 264°C ou além dos limites de temperatura estabelecidos. Dessa forma, o primeiro estudo cinético realizado variou os valores de temperatura entre 180°C e 260°C, utilizando os valores máximos estudados de razão molar e percentual de catalisador. Os resultados obtidos são apresentados na Figura 20.

Figura 20 – Perfil da concentração de metil oleato obtido na esterificação com 10% (m/m) de catalisador e razão molar ácido oleico/ acetato de metila de 1:10 em diferentes temperaturas



Fonte: produção do próprio autor.

Observa-se que os melhores resultados de concentração foram encontrados em 240°C, entre 120 e 180 minutos de reação, obtendo 81,52% e 82,03% de metil oleato, respectivamente, e por isso foi considerada como a temperatura ótima para a realização da esterificação de ácido oleico com acetato de metila. Anteriormente, de acordo com os resultados da análise catalítica, o melhor resultado encontrado foi de 76,88% após 240 minutos de reação e com temperatura de 230°C.

Segundo Shi, He e Li (2011), o efeito da temperatura sob a conversão de ácidos graxos é muito importante nas reações heterogêneas. Como já observado e discutido anteriormente, no

presente trabalho a temperatura foi a variável que se mostrou mais significativa para o aumento da concentração de metil oleato, além de que, a reação de esterificação alcançará maiores rendimentos quanto maior for a temperatura de reação. Porém, é possível observar também, de acordo com os resultados observados na Figura 19, que o aumento da temperatura para 260°C diminuiu a concentração de metil oleato da reação.

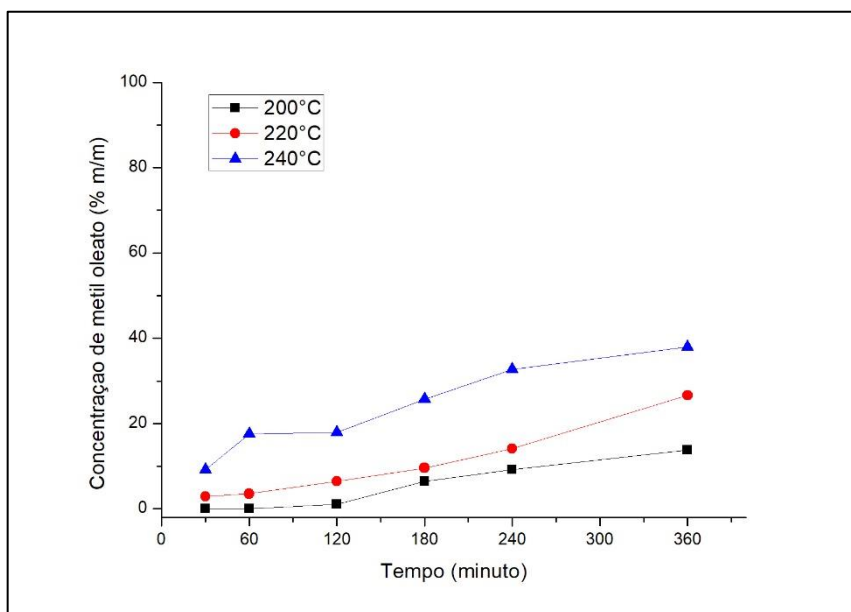
Segundo Kusdiana e Saka (2004), em temperaturas elevadas, após certo período de tempo, pode ocorrer a degradação dos produtos da reação, ocasionando a redução da conversão da mesma, como é possível observar nas curvas de 240 e 260°C. Medina e Carrillo (2011), avaliaram a degradação térmica dos ésteres metílicos, durante a produção de biodiesel com metanol em condições supercríticas em um reator em batelada, relatando que a partir da temperatura de 300°C ocorreu a degradação térmica dos ésteres metílicos de ácidos graxos e essa degradação aumentou, com o aumento da temperatura. Considerando que as reações de esterificação com presença de catalisador ocorrem em condições mais brandas de temperatura, esse processo de degradação pode começar a ocorrer em temperaturas mais baixas, como em 240 e 260°C.

Doná et al. (2013) obtiveram resultados de decomposições dos ácidos graxos significativamente maiores quando comparadas com as decomposições de ácidos graxos nas reações com metanol obtidas por Vieitez et al. (2010), possivelmente ligada ao fato de que utilizou o reagente acetato de metila, o que causou maior efeito de degradação dos ácidos graxos.

Segundo Coelho (2016), a reação de esterificação é uma reação reversível, assim as conversões dos reagentes aos produtos de interesse são controladas pelo equilíbrio químico. Ao atingir o equilíbrio químico, as concentrações dos produtos permanecem inalteradas, porém fatores como concentração, temperatura ou o tempo de reação provocam o deslocamento do equilíbrio e, conseqüentemente, modificam a concentração dos produtos.

A fim de observar a importância da atividade catalítica do catalisador heterogêneo utilizado, o estudo cinético da temperatura também foi realizado em reações sem a presença de catalisador e os resultados são apresentados na Figura 21.

Figura 21 – Perfil da concentração de metil oleato obtido na esterificação com razão molar ácido oleico/ acetato de metila de 1:10 em diferentes temperaturas, sem a adição de catalisador



Fonte: produção do próprio autor.

Mesmo sem a presença do catalisador heterogêneo, a concentração de metil oleato aumentou com o tempo, indicando a ocorrência da reação de esterificação. Pode-se observar que, sem a presença de catalisador, um maior tempo de reação é exigido e a maior concentração obtida no estudo realizado foi de 37,98% a 240°C e após 360 minutos de reação. Porém, segundo Aranda et al. (2009), a conversão em ésteres pode ocorrer com o aumento da temperatura reacional na ausência de catalisadores e o tempo de reação pode ser menor.

Saka e Isayama (2009) obtiveram 91% de rendimento de FAME em apenas 20 minutos de reação a 350°C na reação de esterificação de ácido oleico com acetato de metila sem a presença de catalisador. Na reação a 270°C, temperatura mais próxima as utilizadas nesse estudo, mesmo após 2 horas de reação o rendimento não era maior que 40% de FAME, confirmando que os valores obtidos estão de acordo com o esperado. Segundo os autores, o ácido acético gerado na reação fornece catálise ácida e contribui no processo de produção, sendo facilmente separado dos demais produtos por evaporação.

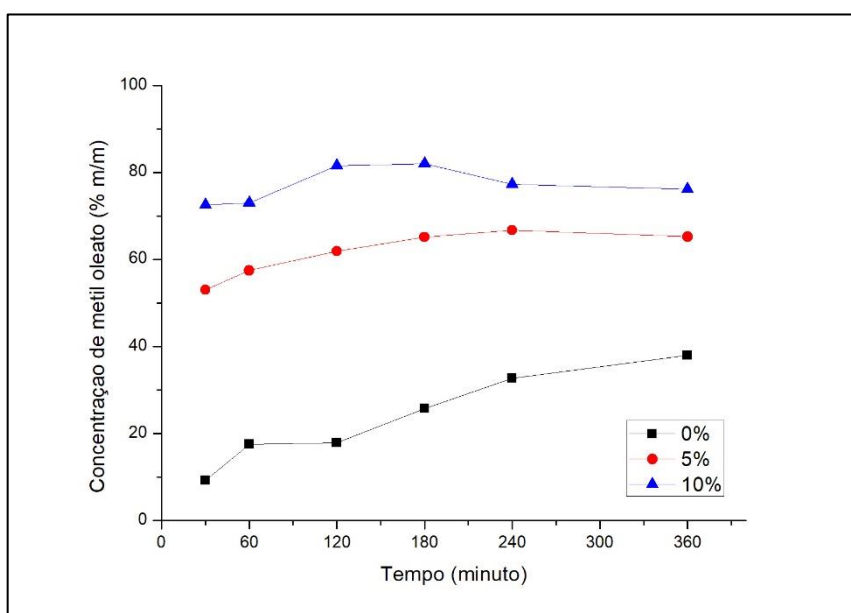
Os resultados podem ser comparados com os obtidos nas reações em que o catalisador foi adicionado ao meio, apresentados anteriormente na Figura 20. É possível observar que a adição do fosfato de nióbio contribuiu para o rendimento na reação, apresentando concentrações de metil oleato maiores em um menor tempo de reação. Entretanto, apesar de apresentar baixas concentrações, na reação sem catalisador também ocorreu a formação de metil oleato que,



segundo Coelho (2016), pode ser explicado pela presença de acidez de Brønsted nos ácidos graxos livres.

Considerando como a temperatura ótima para a realização da esterificação de ácido oleico com acetato de metila o valor de 240°C e utilizando como razão molar o valor máximo utilizado no estudo de 1:10, que apresentou os melhores resultados no planejamento experimental, realizou-se o estudo cinético do percentual de catalisador na reação e os resultados são apresentados a seguir, na Figura 22.

Figura 22 – Perfil da concentração de metil oleato obtido na esterificação a 240°C e razão molar ácido oleico/ acetato de metila de 1:10 com diferentes concentrações de catalisador



Fonte: produção do próprio autor.

Com percentuais de 0, 5 e 10% de catalisador, os maiores valores de concentração foram encontrados com a concentração máxima de catalisador. Na reação sem a presença de catalisador o valor de concentração obtido foi de 37,98% de metil oleato após 360 minutos de reação e quando utilizados 5% de catalisador em relação a massa de ácido oleico, obteve-se 66,70% de metil oleato após 240 minutos de reação. A maior concentração de metil oleato, 82,03%, foi encontrada utilizando 10% de catalisador após 180 minutos de reação, confirmando os resultados obtidos de acordo com o planejamento experimental e testes catalíticos.

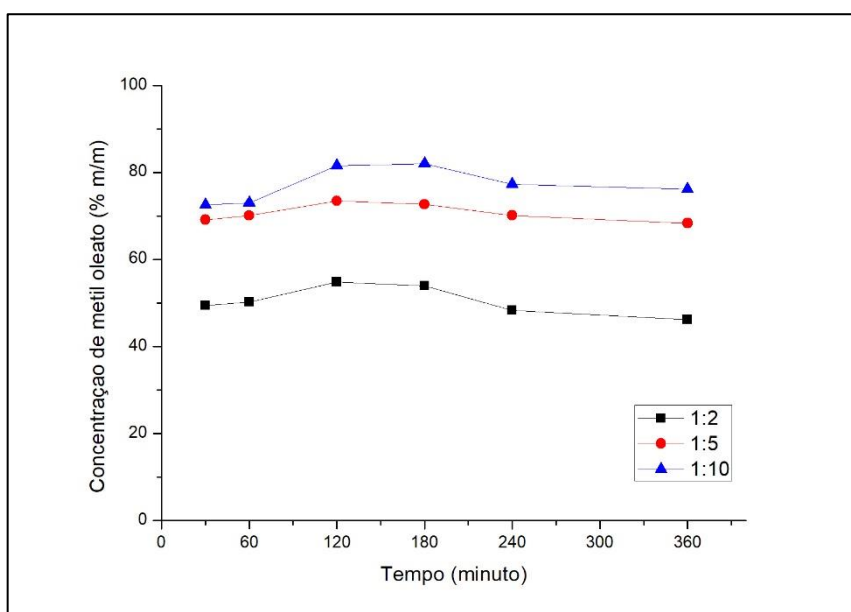
Este aumento na concentração de metil oleato com o aumento da concentração de catalisador pode ser explicado pelo fato de que aumentando a quantidade de catalisador no ambiente reacional, aumenta-se, conseqüentemente, a quantidade de sítios ativos necessários

para que a reação ocorra (LAM; LEE; MOHAMED, 2009). De acordo com Chung e Park (2009), que estudaram a esterificação de ácido oleico catalisada com diferentes zeólitas ácidas, a quantidade e a força dos sítios ativos possuem papel importante na conversão do ácido oleico, sendo este último parâmetro um dos mais relevantes.

Sendo assim, a função do catalisador na reação é de extrema importância, pois ele que irá proporcionar os sítios ativos disponíveis para que a reação ocorra e, com isso, diminua a energia de ativação global da reação (VIEIRA, 2014). A quantidade de catalisador utilizada pode afetar o rendimento da reação e o aumento desta quantidade pode ocasionar em maiores concentrações de metil oleato em tempos reacionais menores. No entanto, concentrações de catalisador muito elevadas podem causar a resistência a transferência de massa, o que faz com que a velocidade da reação diminua e, conseqüentemente, a conversão percentual de ésteres metílicos diminui também (EL-GENDY et al., 2015). Portanto, determinar a quantidade mínima e necessária de catalisador para se obter rendimentos reacionais ótimos, é de suma importância principalmente do ponto de vista econômico.

Por fim, após estabelecer 240°C como temperatura ótima da reação e 10% de concentração de catalisador, realizou-se o estudo cinético da razão molar de ácido oleico/acetato de metila e os resultados são apresentados na Figura 23.

Figura 23 – Perfil da concentração de metil oleato obtido na esterificação a 240°C e 10% (m/m) de catalisador com diferentes razões molares de ácido oleico/acetato de metila



Fonte: produção do próprio autor.

De acordo com os resultados obtidos, pode-se observar que os melhores valores de concentração de metil oleato foram encontradas quando utilizado o valor máximo de razão molar estabelecido na pesquisa, de acordo com os valores obtidos nos demais experimentos já discutidos. Quando utilizada a razão molar de 1:2 de ácido oleico/ acetato de metila foi obtido a concentração máxima de 54,79% de metil oleato e quando utilizada a razão molar de 1:5 obteve-se 73,45% de metil oleato, ambas após 120 minutos de reação. Porém, conforme esperado, os melhores resultados foram obtidos utilizando a razão molar de 1:10, com 81,52% e 82,03% após 120 e 180 minutos, respectivamente.

Conforme já discutido no decorrer do trabalho, em reações de esterificação utilizando álcoois, altas razões molares são utilizadas a fim de obter maiores rendimentos. Porém, quando esta quantidade de metanol e/ou etanol é muito alta, pode bloquear os sítios ativos do catalisador e, dessa forma, diminuir as conversões. Segundo Meher, Dharmagadda e Naik (2006), em razão de óleo e álcool muito elevada (superior a 1:15) pode ocorrer a hidrólise parcial do éster obtido ao término da reação e o excesso de água, co-produto da reação, pode forçar a formação de ácidos graxos, comprometendo assim a produção do biodiesel.

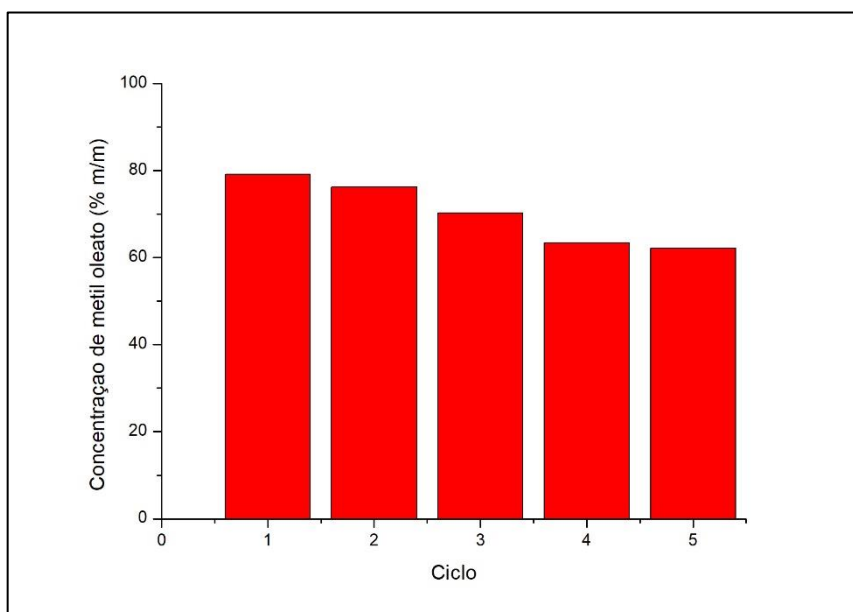
Em relação ao uso do acetato de metila em substituição aos álcoois comuns, como já discutido anteriormente, Doná et al. (2013) observou que o aumento na quantidade de acetato de metila no sistema aumenta o rendimento da reação. Porém, o rendimento pode sofrer uma redução quando se utiliza uma relação de razão molar exageradamente alta com acetato de metila na reação (TAN et al., 2011). Maddikeri, Pandit e Gogate (2013) trabalharam com a interesterificação do óleo de cozinha residual com acetato de metila usando ultrassom, onde o acréscimo na razão molar de 1:12 para 1:14 não resultou em aumento significativo no rendimento da reação.

Por fim, é possível concluir que as melhores condições para que a reação de esterificação de ácido oleico com acetato de metila obtenha resultados de concentração de metil oleato significativos, de acordo com as variáveis estudadas, são 240°C de temperatura, 10% de catalisador, razão molar ácido oleico/ acetato de metila de 1:10 e 120 minutos de reação.

#### 4.4 REUSO DO CATALISADOR

A Figura 24 apresenta os resultados de concentração de metil oleato para o fosfato de nióbio para os cinco ciclos consecutivos realizados. Foram utilizadas as melhores condições reacionais determinadas a partir do estudo cinético em reações com 2 horas de duração.

Figura 24 – Concentração de metil oleato obtidas no teste de reuso do fosfato de nióbio a 240°C, 10% (m/m) de catalisador, razão molar de 1:10 e 2 horas de reação



Fonte: Produção do próprio autor.

De acordo com a Figura 24, é possível visualizar que a redução na atividade do catalisador ocorre já no segundo ciclo de reuso, passando de uma concentração de 79,05% para 76,13% de metil oleato e decaindo nos demais ciclos. Após o quinto ciclo, a concentração de metil oleato foi reduzida para 62,12% em massa, representando uma perda de atividade de aproximadamente 22%.

Esta perda na atividade catalítica pode ser explicada pela perda de massa de catalisador durante o processo de reincorporação em um novo ciclo, ou ainda pela diminuição dos sítios ativos do catalisador, devido ao acúmulo dos reagentes e/ou produtos da reação nestes. Vieira et al. (2013), após o teste de reuso de catalisadores à base de óxido de lantânio sulfatado ( $\text{SO}_4^{2-}/\text{La}_2\text{O}_3$ ) na reação de esterificação do ácido oleico com metanol para a produção de metil oleato, analisaram os mesmos por FTIR e observaram bandas que sugeririam a presença de resíduos orgânicos não removidos da estrutura dos materiais após a secagem dos sólidos. Como o fosfato de nióbio não recebeu nenhum tipo de tratamento entre os ciclos de reuso, a presença desses resíduos orgânicos pode explicar a perda de atividade. Bala et al. (2015) realizaram testes de reuso em diferentes catalisadores heterogêneos e perdas catalíticas após cada ciclo também foram observadas, podendo ser resultado do bloqueio dos sítios ativos por adsorção de intermediários e/ou produtos e reagentes da reação.

Ribeiro et al. (2017) estudaram a reutilização do fosfato de nióbio utilizado na reação de interesterificação de óleo de macaúba e acetato de metila e observaram perda da atividade catalítica do catalisador do primeiro para o segundo ciclo. O rendimento de FAME diminuiu de 51,56% em peso no primeiro ciclo para 45,45% em peso no segundo, e no quinto ciclo de reutilização o rendimento de FAME apresentava 22,72% em peso. A queda da atividade catalítica do fosfato de nióbio foi observada ao longo dos ciclos e pode ser atribuída, segundo os autores, a uma pequena perda de peso de catalisador, lixiviação no meio reativo ou contaminação do catalisador (RIBEIRO et al., 2017).

## 5 CONCLUSÃO

Neste trabalho, um estudo da reação de esterificação de ácidos graxos livres com acetato de metila utilizando o fosfato de nióbio como catalisador heterogêneo foi realizado. As principais conclusões obtidas a partir dos resultados estão abaixo relacionadas.

O fosfato de nióbio comercial calcinado foi caracterizado e obteve resultados coerentes com os disponíveis na literatura, revelando um composto de estrutura amorfa e grande área superficial.

A análise dos resultados obtidos, conforme um planejamento experimental, revelou que para as concentrações após 30 minutos de reação, apenas a temperatura apresentou efeito significativo, enquanto que, para as concentrações após 4 horas de reação, todas as variáveis independentes investigadas no processo apresentaram efeito significativo. Dentre elas, a temperatura foi a variável de maior influência para os dois tempos de reação.

A partir da análise das superfícies de resposta, observou-se que as condições ótimas onde a reação alcançará os melhores resultados se encontra nas temperaturas próximas e/ou acima de 230°C, nas razões molares entre 1:5 e 1:10, e nas concentrações de catalisadores entre 5 e 10%. Foi possível determinar dois modelos estatísticos que relacionam a concentração de metil oleato em função das variáveis, levando em consideração apenas aquelas que foram significativas estatisticamente. Os modelos se ajustaram bem aos dados experimentais, sendo que para os resultados após 4 horas de reação, 91,5% dos dados foram validados pelo mesmo.

Realizou-se o estudo cinético da reação determinando as condições de reação mais adequadas para o processo de produção de biodiesel. Quando utilizada a temperatura de 240°C, obteve-se a concentração de 81,52% e 82,03% de metil oleato logo após 2 e 3 horas de reação, respectivamente, sendo, portanto, considerada a temperatura ótima para realizar a reação. Foi observado também, em temperaturas maiores do que 240°C, um indicativo do processo de degradação do metil oleato. O fosfato de nióbio se mostrou ativo na reação, o que foi confirmado pelos experimentos conduzidos sem catalisador.

As melhores condições reacionais para a realização da esterificação de ácido oleico com acetato de metila ficaram estabelecidas em 240°C de temperatura, 10% de catalisador e razão molar de ácido oleico/ acetato de metila de 1:10 com 2 horas de reação, apresentando a concentração de 81,52% de metil oleato.

No teste de reuso, o catalisador apresentou perda de sua atividade catalítica já no segundo ciclo de reuso, decaindo gradualmente no decorrer da reutilização e apresentando perda significativa em sua atividade. Porém, o fosfato de nióbio se mostrou um catalisador

heterogêneo promissor para síntese de biodiesel pela reação de esterificação entre ácido oleico e acetato de metila.

## 5.1 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Com o intuito de contribuir para o segmento da pesquisa da esterificação de ácido oleico com acetato de metila utilizando o fosfato de nióbio como catalisador heterogêneo sugere-se alguns estudos complementares:

- Realizar a modelagem cinética da reação;
- Conhecer as propriedades ácidas e realizar a ativação do fosfato de nióbio afim de aumentar sua atividade;
- Estudar a utilização de matérias-primas que apresentem alto teor de ácidos graxos livres;
- Investigar a operação em reator contínuo;
- Verificar os parâmetros do biodiesel de acordo com a ANP.

## REFERÊNCIAS

- ALENEZI, R. et al. Esterification kinetics of free fatty acids with supercritical metanol for biodiesel production. **Energy Conversion and Management**, v.51, p. 1055-1059, 2010.
- ALMEIDA, C. M. **Craqueamento do óleo de pinhão-manso e de seus principais ácidos graxos para produção de bio-óleo**. 2015. p. 113. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2015.
- ALSBOU, E.; HELLEUR, R. Whole sample analysis of bio-oils and thermal cracking fractions by Py-GC/MS and TLC-FID. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 101, p. 222-231, 2013.
- ANP - Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. **Anuário Estatístico Brasileiro do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis**. 2017.
- \_\_\_\_\_. **Biodiesel**. Disponível em: <http://www.anp.gov.br/wwwanp/biocombustiveis/biodiesel>. Acesso em: 27 jul. 2017.
- ANTCZAK, M. S. et al. **Enzymatic biodiesel synthesis - key factors affecting efficiency of the process**. *Renewable Energy*, v.34, p. 1185-1194, 2009.
- ARANDA, D. et al. The use of acids, niobium oxide, and zeolite catalysts for esterification reactions. **Journal of Physical Organic Chemistry**, v. 22, p. 709-716, 2009.
- ARANSIOLA, E. R. et al. A review of current technology for biodiesel production: state of the art. **Biomass and Bioenergy**, v. 61, p. 276-297, 2014.
- ARAÚJO, F. D. et al. Study of degumming process and evaluation of oxidative stability of methyl and ethyl biodiesel of *Jatropha curcas* L. oil from three different Brazilian states. **Renewable Energy**, v. 71, p. 495-501, 2014.
- ARCEO, A. A. **Produção de biodiesel mediante o processo de hidroesterificação da biomassa das microalgas *Scenedesmus dimorphus* e *Nannochloropsis oculata***. 2012. p. 205. Tese (Doutorado Ciências em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos), Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ, 2012.
- ARMAROLI, T. et al. Acid sites characterization of niobium phosphate catalysts and their activity in fructose dehydration to 5-hydroxymethyl-2-furaldehyde. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 151, p. 233-243, 2000.
- ASAKUMA, Y. et al. Theoretical study of the transesterification of triglycerides to biodiesel fuel. **Fuel**, v. 88, n. 5, p. 786-791, 2009.
- ASRI, P.A. et al. Palm oil transesterification in sub- and supercritical methanol with heterogeneous base catalyst. **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification**. v.72, p. 63-67, 2013.



AVHAD, M. R.; MARCHETTI, J. M. A review on recente advancement in catalytic materials for biodiesel production. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 50, p. 696-718, 2015.

BALA, D. D. et al. Conversion of a variety of high free fatty acid containing feedstock to biodiesel using solid acid supported catalyst. **Journal of Cleaner Production**, v.104, p.273–281, 2015.

BARROS, E. V. Matriz Energética Mundial e a Competitividade das Nações: Bases de uma Nova Geopolítica. **ENGEVISTA**, v9, n.1, p. 47-56, 2007.

BARROSO, W.M. **Formulação de padrão específico de segurança operacional para as plantas industriais produtoras de biodiesel**. 2010. Dissertação (Mestrado em processos químicos e bioquímicos) Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro-RJ, 2010.

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

BATISTA, A.C. **Biodiesel no Tanque**. Disponível em: <  
[http://ambientes.ambientebrasil.com.br/energia/artigos\\_energia/biodiesel\\_no\\_tanque.html](http://ambientes.ambientebrasil.com.br/energia/artigos_energia/biodiesel_no_tanque.html)>  
Acesso em: novembro 2016.

BATTISTEL, E. et al. Co-production of butyrate methyl ester and triacetyl glycerol from tributyrin and methyl acetate. **Applied Catalysis A: General**, v. 394, p. 149-157, 2011.

BEHÇET, R. et al. Comparison of exhaust emissions of biodiesel-diesel fuel blends produced from animal fats. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 46, p. 157-165, 2015.

BERCHMANS, H.; HIRATA, S. Biodiesel production from crude *Jatropha curcas* L. seed oil with a high content of free fatty acids. **Bioresource Technology**, v.99, p.1716-1721, 2008.

BRASIL. Lei n. 9.478, de 6 de agosto de 1997. Dispõe sobre a política energética nacional, as atividades relativas ao monopólio do petróleo, institui o Conselho Nacional de Política Energética e a Agência Nacional do Petróleo e dá outras providencias. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, 1997.

\_\_\_\_\_. Lei n. 11.097, de 13 de janeiro de 2005. Dispõe sobre a introdução do biodiesel na matriz energética brasileira; altera as Leis nºs 9.478, de 6 de agosto de 1997, 9.847, de 26 de outubro de 1999 e 10.636, de 30 de dezembro de 2002; e dá outras providências. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, 2005.

\_\_\_\_\_. Lei n. 13.263, de 23 de março de 2016. Altera a Lei nº 13.033, de 24 de setembro de 2014, para dispor sobre os percentuais de adição de biodiesel ao óleo diesel comercializado no território nacional. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, 2016.

BONET, J. et al. Revalorization of glycerol: comestible oil from biodiesel synthesis. **Food and Bioproducts Processing**, v. 87, n.3, p. 171-178. 2009.

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

- CAMARGOS, R. **Avaliação da viabilidade de se produzir biodiesel através da transesterificação de óleo de grãos de café defeituosos**. 2005. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2005.
- CAMPOS, A.F. **Avaliação de catalisadores na reação de desidratação do glicerol**. 2011. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Uberlândia, Minas Gerais, 2011.
- CARNITI, P. et al. Intrinsic and effective acidity study of niobic acid and niobium phosphate by a multitechnique approach. **Chem. Mater.**, v. 17, p. 6128-6136, 2005.
- CARVALHO, C. E. G, et al. **Avaliação das propriedades texturais, ácidas e catalíticas de materiais a base de nióbio**. 17º CBECIMat – Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais. Foz do Iguaçu, 2006.
- CARVALHO, H. M; RIBEIRO, A. B. Biodiesel: Vantagens e desvantagens numa comparação com o diesel convencional. **Revista de divulgação do Projeto Universidade Petrobras e IF Fluminense**, v. 2, n. 1, p. 48-53, 2012.
- CASAS, A.; RAMOS, M. J.; PÉREZ, A. New trends in biodiesel production: chemical interesterification of sunflower oil with methyl acetate. **Biomass & Bioenergy**, v. 35, p. 1702-1709, 2011.
- CÉSAR, A. S. et al. The prospects of using *Acrocomia aculeata* (macaúba) a non-edible biodiesel feedstock in Brazil. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 49, p. 1213-1220, 2015.
- CHAI, M. et al. Esterification pretreatment of free fatty acid in biodiesel production, from laboratory to industry. **Fuel Processing Technology**, v. 125, p. 106-113, 2014.
- CHARLES, M. B. et al. Public policy and biofuels: the way forward. **Energy Policy**, v. 35, p. 5737-5746, 2007.
- CHUNG, K.; CHANG, D.; PARK, B. Removal of free fatty acid in waste frying oil by esterification with methanol on zeolite catalysts. **Bioresource Technology**, v. 99, p. 7438-7443, 2008.
- CHUNG, K.; PARK, B. Esterification of oleic acid in soybean oil on zeolite catalysts with different acidity. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v.15, p. 388-392, 2009.
- CIOLA, R. **Fundamentos da Catálise**: 1ª Ed., São Paulo, p.7-15, 1981.
- COELHO, S. M. **Síntese e aplicação de catalisadores a base de óxidos de cério, tungstênio e HZSM-5 para a produção do biodiesel**. 2016, p. 150. Dissertação (Mestrado em Agroquímica), Universidade Federal de Lavras, Lavras-MG, 2016.
- CONCEIÇÃO, L. R. et al. Solid acid as catalyst for biodiesel production via simultaneous esterification and transesterification of macaw palm oil. **Industrial Crops and Products**, v. 89, p. 416-424, 2016.

- COSTA, A. et al. Structural effects of WO<sub>3</sub> incorporation on USY zeolite and application to free fatty acids esterification. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 147, p. 142-148, 2012.
- COSTA NETO, P. R. et al. Produção de biocombustível alternativo ao óleo diesel através da transesterificação de óleo de soja usado em frituras. **Química Nova**, v. 23, p. 531-537, 2000.
- DABDOUB, M. J., BRONZEL, J. L. Biodiesel: Visão Crítica do Status Atual e Perspectivas na Academia e na Indústria. **Química Nova**, v. 32, n. 3, pp. 776-792, 2009.
- CRAWFORD, J. W. et al. **Transesterification of oil to form biodiesels United States Patent: 059512**, 2007.
- DI SERIO, M. et al. Heterogeneous catalysts for biodiesel production. **Energy & Fuels**, v. 22, n. 9, p. 207-217, 2008.
- DONÁ, G. et al. Biodiesel production using supercritical methyl acetate in a tubular packed bed reactor. **Fuel Processing Technology**, v. 106, p. 605-610, 2013.
- DOYLE, A. M. et al. Biodiesel production by esterification of oleic acid over zeolite Y prepared from kaolin. **Renewable Energy**, v. 97, p. 19-23, 2016.
- EL-GENDY, N. et al. Statistical optimization of biodiesel production from sunflower waste cooking oil using basic heterogeneous biocatalyst prepared from eggshells. **Egyptian Journal of Petroleum**, 2015.
- ENDALEW, A. K.; KIROS, Y.; ZANZI, R. Inorganic heterogeneous catalysts for biodiesel production from vegetable oils. **Biomass & Bioenergy**, v. 35, p. 3787-3809, 2011.
- FECHETE, I.; WANG, Y.; VÉDRINE, J. C. The past, present and future of heterogeneous catalysis. **Catalysis Today**, Amsterdam, v. 189, n.1, p. 2-27, 2012.
- FRÉTY, R. et al. Cracking and hydrocracking of triglycerides for renewable liquid fuels: alternative processes to transesterification. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 22, n. 7, p. 1206-1220, 2011.
- GALADIMA, A.; MURAZA, O. Biodiesel production from algae by using heterogeneous catalysts: A critical review. **Energy**, v. 78, p. 72-83, 2014.
- GALAN, M. et al. From residual to useful oil: revalorization of glycerine from the biodiesel synthesis. **Bioresource Technology**, v. 100, p.3775-3778, 2009.
- GALVÃO, L. P. et al. Iodeto de potássio suportado em peneiras moleculares mesoporosas (SBA-15 e MCM-41) como catalisador básico para síntese de biodiesel. **Química Nova**, v. 35, p. 41-44, 2012.
- GAN, S. et al. Ferric sulphate catalysed esterification of free fatty acids in waste cooking oil. **Bioresource Technology**, v. 101, n. 10, p. 7338-7343, 2010.

GEORGOGIANNI, K. G. et al. Transesterification of soybean frying oil to biodiesel using heterogeneous catalysts. **Fuel Processing Technology**, v.90, p.671–676, 2009.

GOEMBIRA, F.; SAKA, S. Advanced supercritical methyl acetate method for biodiesel production from *Pongamia pinnata* oil. **Renewable Energy**, v. 83, p. 1245-1249, 2015.

GONÇALVES, F. A. G. **Produção de lipase extracelular por leveduras em cultivo submerso**. Dissertação (Mestrado em Ciências de Alimentos), Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte-MG, 2007.

GONÇALVES, J. A., et al. Niobium oxide solid catalyst: esterification of fatty acids and modeling for biodiesel production. **Journal of Physical Organic Chemistry**, v.24, p.54-64, 2010.

HAAS, M. J. et al. A process model to estimate biodiesel production costs. **Bioresource Technology**, v. 97, p. 671-678, 2006.

HAHN, R. B. Phosphates of niobium and tantalum. **Oak Ridge**. v. 73, p. 5091-5093, 1951.

HÁJEK, M. et al. Ethanolysis of rapeseed oil by KOH as homogeneous and as heterogeneous catalyst supported on alumina and CaO. **Energy**, v. 48, p. 392-397, 2012.

\_\_\_\_\_. Preparation of methyl ester by heterogeneous catalysed esterification and transesterification. **Chemical Engineering Transactions**, v. 42, 2014.

HAO, Y. et al. Preparation of ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite membranes by sol-gel process and their characterization. **Materials Science and Engineering A**, v. 367, p. 243-247, 2004.

HE, G. et al. Preparation of novel Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/WO<sub>3</sub> photocatalyst and their activities under visible light irradiation. **Materials Research Bulletin**, v. 48, p. 2244-2249, 2013.

HOLANDA, A. **Caderno de Altos Estudos, Biodiesel e Inclusão Social**. Câmara dos Deputados. Brasília, 2004.

HUBER, G. W.; IBORRA, S.; CORMA, A. Synthesis of transportation fuels from biomass: chemistry, catalysts, and engineering. **Chemical Reviews**, v. 106, n. 9, p. 40-45, 2006.

ILGEN, O. Investigation of reaction parameters, kinetics and mechanism of oleic acid esterification with methanol by using Amberlyst 46 as a catalyst. **Fuel Processing Technology**, v.124, n.1, p.134-139, 2014.

JIANG, Y. et al. Esterification of oleic acid with ethanol catalyzed by sulfonated cation Exchange resin: Experimental and kinetic studies. **Energy Conversion and Management**, v. 76, p. 980 – 985, 2013.

JOHNSON D.T; TACONI, K.A. The glycerine glut: options for the value-added conversion of crude glycerol resulting from biodiesel production. **Environmental Progress**, v. 26, p.338-348, 2007.

JÚNIOR, C. et al. Solid-acid-catalyzed esterification of oleic acid assisted by microwave heating. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v.49, p. 12135-12139, 2010.

KANSEDO, J.; LEE, K.; BHATIA, S. Biodiesel production from palm oil via heterogeneous transesterification. **Biomass & Bioenergy**, v. 33, p. 271-276, 2009.

KIRUMAKKI, S. R.; NAGARAJU, N.; CHARY, K. V. R. Esterification of alcohols with acetic acid over zeolites H $\beta$ , HY and HZSM5. **Applied Catalysis A: General**, v. 299, n. 1, p. 185-192, Jan. 2006.

KLIGERMAN, D. C.; BOUWER, E. J. Prospects for biodiesel production from algae-based wastewater treatment in Brazil: a review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 52, p. 1834-1846, 2015.

KNOTHE, G. et al. **Manual de Biodiesel**. Editora Blücher, v 16 , p 340 , São Paulo, 2006.

KONDAMUDI, N., MOHAPATRA, S., MISRA, M. Quintinite as a bifunctional heterogeneous catalyst for biodiesel synthesis. **Applied Catalysts A: General**, v. 393, n. 1-1, p. 36-43, 2011.

KUSDIANA, D.; SAKA, S. Effects of water on biodiesel fuel production by supercritical methanol treatment. **Bioresource Technology**, v. 91, n. 3, p. 289-295, 2004.

KUZHIYIL, N.; KONG, S. Energy recovery from waste plastics by using blends of biodiesel and polystyrene in diesel engines. **Energy Fuels**, v. 23, p. 246-253, 2009.

KWONG, T.; YOUNG, K. One-step production of biodiesel through simultaneous esterification and transesterification from highly acidic unrefined feedstock over efficient and recyclable ZnO nanostar catalyst. **Renewable Energy**, vol. 90, p. 450-457, 2016;

LA CRUZ, M. H. **Aplicação de catalisadores a base de nióbio em reações de alquilação de compostos aromáticos**. 2004. Tese (Doutorado em Química), Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2004.

\_\_\_\_\_. et al. Investigation of the catalytic activity of niobium phosphates for liquid phase alkylation of anisole with benzyl chloride. **Applied Catalysis A: General**, v. 386, p. 60-64, 2010.

LAM, M. K.; LEE, K. T.; MOHAMED, A. R. Sulfated tin oxide as solid superacid catalyst for transesterification of waste cooking oil: An optimization study. **Applied Catalysis B: Environmental**, v.93, n.1-2, p.134-139, 2009.

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

LEUNG, D. Y. C.; WU, X.; LEUNG, M. K. H. A review on biodiesel production using catalyzed transesterification. **Applied Energy**, v. 87, n. 4, p. 1083–1095, 2010.

LEVENSPIEL, O. **Engenharia das reações químicas**. 3ª edição, Editora Blucher, São Paulo – SP, 2000.

LIRA, H. **Determinação dos parâmetros físicos químicos na reação de esterificação do ácido graxo do óleo de soja**. 2014. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade de Brasília, Brasília, 2014.

LOGLI, M. A. **Desenvolvimento de metodologia da avaliação da resistência ao coqueamento em catalisadores de reforma a vapor por análise térmica**. 2008, p. 244. Tese (Doutorado em Química), Universidade de São Paulo, São Paulo-SP, 2008.

MA, F.; HANNA, M. A. Biodiesel production: a review 1. **Science And Technology**, v. 70, p. 1–15, 1999.

MADDIKERI, G. L.; PANDIT, A. B.; GOGATE, P. R. Ultrasound assisted interesterification of waste cooking oil and methyl acetate for biodiesel and triacetin production. **Fuel Processing Technology**, v. 116, p. 241-249, 2013.

MALINS, K. et al. Synthesis of activated carbono based heterogenous acid catalyst for biodiesel preparation. **Applied Catalysis B: Environmental**, 2015.

MARCHETTI, J.M.; MIGUEL, V.U.; ERRAZU, A.F. Techno-economic study of different alternatives for biodiesel production. **Fuel Processing Technology**, vol. 89, p. 740-748, 2008.

MBARAKA, I. K.; SHANKS. B. H. Conversion of oils and fats using advanced mesoporous heterogeneous catalysts. **JAACS**, v. 83, p. 79-91, 2006

MEDINA, J. Q.; CARRILLO, P. O. Evidence of thermal decomposition of fatty acid methyl esters during the synthesis of biodiesel with supercritical methanol. **The Journal of Supercritical Fluids** v. 56, p. 56-63, 2011.

MEHER, L. C.; SAGAR, D. V.; NAIK, S. N. Technical aspects of biodiesel production by transesterification: a review. **Renewable & Sustainable Energy Reviews**, v. 10, n. 3, p. 248-268, 2006.

MEHER, L. C.; DHARMAGADDA, V. S. S.; NAIK, S. N. Optimization of alkalicatalyzed transesterification of Pongamia pinnata oil for production of biodiesel. **Bioresources Technology**, vol. 97, n.12, p.1392-1397, 2006.

MELLO, V. M. et al. Metal oxides as heterogeneous catalysts for esterification of fatty acids obtained from soybean oil. **Fuel Processing Technology**, v. 92, n. 1, p. 53-57, 2011.

MENEGHETTI, S. M.; MENEGHETTI, M. R.; BRITO, Y. C. A reação de transesterificação, algumas aplicações e obtenção de biodiesel. **Revista Virtual de Química**, v. 5, p. 63-71, 2013.

MILANO, J. et al. Microalgae biofuels as an alternative to fossil fuel for power generation. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, n° 58, p. 180–197, 2016.

MITTELBAACH, M.; REMSCHMIDT, C. **Biodiesel: the comprehensive handbook**. Paperback, 330 pages. Austria, 2004.

- NASCIMENTO, A.R. **Esterificação de ácido oleico sobre catalisadores mesoporosos tipo  $\text{SO}_4^{2-}/\text{MCM-41}$  visando a produção de biodiesel.** 2009. 98 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Sergipe, Sergipe, 2009.
- NIZA, N. M. et al. Influence of impurities on biodiesel production from *Jatropha curcas* L. by supercritical methyl acetate process. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 79, p. 73-75, 2013.
- NOWAK, I; ZIOLEK, M. Niobium Compounds: Preparation, Characterization and Application in Heterogeneous Catalysis. **Chemical Review**, 99, 3603-3624. 1999.
- OKAZAKI S.; WADA, N. Surface properties and catalytic activities of amorphous niobium phosphate and a comparison with those of  $\text{H}_3\text{PO}_4$  treated niobium oxide. **Catalysis Today**, v. 16, p. 349-359, 1993.
- OLIVEIRA, S. A. **Avaliação cinética e potencial do  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  obtido a partir de um complexo de nióbio para formação do oleato de metila através da reação de esterificação do ácido oleico.** 2014. 71 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2014.
- ORÇAIRES, O.; BUISSON, P.; PIERRE, A. Application of sílica aerogel encapsulated lipases in the synthesis of biodiesel by transesterification reactions. **Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic**, v. 42, p. 106-113, 2006.
- PARK, Y. et al. Esterification of used vegetable oils using the heterogeneous  $\text{WO}_3/\text{ZrO}_2$  catalyst for production of biodiesel. **Bioresource Technology**, v. 101, n. 17, p. 59-61, 2010.
- PATEL, A.; BRAHMKHATRI, V. Kinetic study of oleic acid esterification over 12-tungstophosphoric acid catalyst anchored to different mesoporous sílica supports. **Fuel Processing Technology**, v. 113, p. 141-149, 2013.
- PATEL, A.; SINGH, S. A green and sustainable approach for esterification of glycerol using 12-tungstophosphoric acid anchored to different supports: Kinetics and effect of support. **Fuel**, v.118, n.15, p.358-364, 2014.
- PEREIRA, C.; LACHTER, E. Alkylation of toluene and anisole with 1-octen-3-ol over niobium catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 266, p. 67-72, 2004.
- PIETRE, M. et al.  $\text{H}_3\text{PO}_4$  and  $\text{H}_2\text{SO}_4$  treated niobic acid as heterogeneous catalyst for methyl ester production. **Reac Kinet Mech Cat**, v. 99, p. 269-280, 2010.
- PINTO, A. et al. Biodiesel: an overview. **Journal Brazilian Chemical Society**, v. 16, n.6B, 1313-1330. 2005.
- PRADO, C. M. R.; FILHO, N. R. A. Production and characterization of the biofuels obtained by thermal cracking and thermal catalytic cracking of vegetable oils. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 86, p. 338-347, 2009.

PRIYA, G. K. et al. Dehydroxylation and high temperature phase formation in sol-gel boehmite characterized by Fourier transform infrared spectroscopy. **Journal of materials Science letters**, v. 16, p. 1584-1587, 1997.

RAIMUNDO, R. C. **Avaliação de modelos termodinâmicos para aplicação em processos de produção de biodiesel**. 2012. 122 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2012.

RAMOS, L.P. et al. Biodiesel: um projeto de sustentabilidade econômica e sócio-ambiental para o Brasil. **Biotecnologia: Ciência e Desenvolvimento**, v.31, p.28-37, 2003.

REGUERA, F. M. **Avaliação de catalisadores a base de nióbio no processo de descarboxilação de ácidos carboxílicos**. 2001. Tese (Doutorado em Química), Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, 2001.

\_\_\_\_\_. et al. **The use of niobium based catalysts for liquid fuel production**. *Materials Research*, v.7, n.2, 343-348. 2004.

RIBEIRO, J. S. et al. Efficiency of heterogeneous catalysts in interesterification reaction from macaw oil (*Acrocomia aculeata*) and methyl acetate. **Fuel**, v. 200, p. 499-505, 2017.

ROCHA, A. et al. Comparative performance of niobium phosphates in liquid phase anisole benzylation with benzyl alcohol. **Catalysis Communications**, v. 9, p. 1959-1965, 2008.

ROTHENBERG, G. *Catalysis: Concepts and Green Applications*. p, 292. Wiley-vch Verlag GmbH & Co. KGaA, 2008.

SAKA, S.; KUSDIANA, D. Biodiesel fuel from rapeseed oil as prepared in supercritical methanol. **Fuel**, v.80, pp. 225-231, 2001.

SAKA, S.; ISAYAMA, Y. A new process for catalyst-free production of biodiesel using supercritical methyl acetate. **Fuel**, v.88, p. 1307-1313, 2009.

SÁNCHEZ-CANTÚ, M. et al. Direct synthesis of calcium diglyceroxide from hidrates lime and glycerol and its evaluation in the tranesterification reaction. **Fuel**, v. 138, p. 126-133, 2014.

SANTOS, P.R. **Estudo cinético da esterificação etílica do ácido láurico catalisada por montmorilonita ativada**. 2016. 86 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2016.

SCHMAL, M. **Catalise Heterogênea**. Rio de Janeiro: Synergia, 2011.

SEEG – Sistema de Estimativa de Emissão de Gases do Efeito Estufa. **Estimativa de emissões de gases do efeito estufa no Brasil**. 2015.

SEMWAL, S. et al. Biodiesel production using heterogeneous catalysts. **Bioresource Technology**, v. 102, n. 3, p. 2152-2161, 2011.



SHI W.; HE B.; LI J. Esterification of acidified oil with methanol by SPES/PES catalytic membrane. **Bioresource Technology**, v.102, p. 5389–5393, 2011.

SILVEIRA, E. L. **Desenvolvimento de novas propostas para análise de biodiesel e estudo da relação entre ponto de fulgor e o teor de álcool residual**. 2012. 218 p. Tese (Doutorado em Ciências), Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas. Campinas, SP, 2012.

SINGH, S. P.; SINGH, D. Biodiesel production through the use of different sources and characterization of oils and their esters as the substitute of diesel: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 14, n. 1, p. 200–216, 2010.

SOARES, A. B. et al. Emprego de catalisadores heterogêneos de CaO e SnO<sub>2</sub> suportados em cinza de casca de arroz na obtenção de biodiesel. **Química Nova**, v. 35, p. 268-271, 2012.

SON, S. M.; KIMURA, H.; KUSAKABE, K. Esterification of oleic acid in a three-phase, fixed-bed reactor packed with a cation exchange resin catalyst. **Bioresource Technology**, v.102, n.2, p.2130-2132, 2011.

STACY, C. J.; MELICK, C. A.; CAINCROSS, R. A. Esterification of free fatty acids to fatty acid alkyl esters in a bubble column reactor for use as biodiesel. **Fuel Processing Technology**, v. 124, p. 70-77, 2014.

SUAREZ, P. A Z.; PLENTZ MENEGHETTI, S. M. 70o aniversário do biodiesel em 2007: Evolução histórica e situação atual no Brasil. **Química Nova**, v. 30, n. 8, p. 2068–2071, 2007.

SUAREZ, P. et al., Transformação de triglicerídeos em combustíveis, materiais poliméricos e insumos químicos: Algumas aplicações da catálise na olequímica. **Química Nova**, v. 30, n. 3, pp. 667-676, 2007.

SUN, Q. et al. Dehydration of metanol to dimethyl ether over Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> and NbOPO<sub>4</sub> catalysts: microcalorimetric and FT-IR studies. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 275, p. 183-193, 2007.

TAN, K.T.; LEE, K.T.; MOHAMED, A.R. A glycerol-free process to produce biodiesel by supercritical methyl acetate technology: an optimization study via response surface methodology. **Bioresource Technology**, v.101, p.965–969, 2010.

\_\_\_\_\_. Prospects of non-catalytic supercritical methyl acetate process in biodiesel production. **Fuel Processing Technology**, v. 92, p 1905-1909, 2011.

TAN, Y. H.; ABDULLAH, M. O.; NOLASCO-HIPOLITO, C. The potential of waste cooking oil-based biodiesel using heterogeneous catalyst derived from various calcined eggshells coupled with an emulsification technique: A review on the emission reduction and engine performance. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 47, p. 589–603, 2015.

TANABE, K.; Niobic Acid as an Unusual Acidic Solid Material. **Material Chemistry and Physics**, v. 17, p. 217-225, 1987

\_\_\_\_\_. Catalytic application of niobium compounds. **Catalysis Today**, v.78, p. 65-77, 2003.

TAPANES, N. et al. Transesterification of jatropha curcas oilglycerides: theoretical and experimental studies of biodiesel reaction, **Fuel**, v.87, p.2286–2295, 2008.

USAI et al., Simultaneous enzymatic synthesis of FAME and triacetyl glycerol from triglycerides and methyl acetate. **Bioresource Technology**, vol. 101, p. 7707-7712, 2010;

VASCONCELLOS, A. **Sínteses e caracterização de novos catalisadores zeolíticos e sua utilização como suportes inorgânicos para imobilização de lipase produzido por *Rhizomucor miehei* e seu estudo catalítico na reação de transesterificação do óleo de soja para a produção de biodiesel**. 2010. Dissertação (Mestrado em Microbiologia) – Universidade Estadual Paulista, São José do Rio Preto, São Paulo, 2010.

VÉDRINE, J. C. Revisiting active sites in heterogeneous catalysis: their structure and their dynamic behaviour. **Applied Catalysis A: General**, v.474, p. 40-50, 2014.

VIEIRA, S. **Produção de biodiesel via esterificação de ácidos graxos livres utilizando catalisadores heterogêneos ácidos**. 2011. P. 118. Dissertação de Mestrado (Pós-Graduação em Agroquímica), Universidade Federal de Lavras. Lavras, Minas Gerais, 2011.

\_\_\_\_\_. et al. Biodiesel production by free fatty acid esterification using lanthanum (La<sup>3+</sup>) and HZSM-5 based catalysts. **Bioresource Technology**, v.133, p. 248-255, 2013.

VIEIRA, S. S. **Óxido de lantânio sulfatado suportado sobre zeólitas modificadas: efeitos das condições de preparação dos catalisadores e suas aplicações em reações de esterificação**. 2014. Tese (Doutorado em Agroquímica), Universidade Federal de Lavras, Lavras-MG, 2014.

\_\_\_\_\_. et al. Use of HZSM-5 modified with citric acid as acid heterogeneous catalyst for biodiesel production via esterification of oleic acid. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 201, p. 160-168, 2015.

VIEITEZ, I.; et al. Continuous synthesis of castor oil ethyl esters under supercritical ethanol. **Journal of Supercritical Fluids**, v. 56, p. 271-276, 2010.

WOO GO, A. et al. Transesterification of soybean oil with methanol and acetic acid at lower reaction severity under subcritical conditions. **Energy Conversion and Management**, v.88, p.1159-1166, 2014.

WUST, E. **Estudo da viabilidade técnico-científica da produção de biodiesel a partir de resíduos gordurosos**. 2004. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) - Universidade Regional de Blumenau – FURB. BLUMENAU, 2004.

XU, G.; WU, G. The Investigation of Blending Properties of Biodiesel and No.0 Diesel Fuel. **Journal of Jiangsu Polytechnic University**, v. 53, p. 16–18, 2003

XU, Y. et al. A novel enzymatic route for biodiesel production from renewable oils in a solvent-free medium. **Biotechnology Letters**, v. 25, p. 1239–1241, 2003.

XU, Y.; DU, W.; LIU, D. Study on the kinetics of enzymatic interesterification of triglycerides for biodiesel production with methyl acetate as the acyl acceptor. **Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic**, v. 32, p.241-245, 2005.

YAN, S.; SALLET, S. O.; NG, K. Y. Simultaneous transesterification and esterification of unrefined or waste oils over ZnO-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 353, p. 203-212, 2009.

YIN, P. et al. Production of biodiesel by esterification of oleic acid with ethanol over organophosphonic acid-functionalized silica. **Bioresource Technology**, v. 110, p. 258-263, 2012.

ZANETTE, A. F. **Estudo da transesterificação do óleo de pinhão manso empregando catalisadores heterogêneos**. 2010. p. 110. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Toledo – PR, 2010.

ZANETTI, F.; MONTI, A.; BERTI, M. T. Challenges and opportunities for new industrial oilseed crops in EU-27: A review. **Industrial Crops and Products**, v. 50, p. 580-595, 2013.

ZHANG, J. et al. Biodiesel production from vegetable oil using heterogeneous acid and alkali catalyst. **Fuel**, v. 89, n. 10, p. 2939-2944, 2010.

ZHANG, Y. et al. Mesoporous niobium phosphate: an excellent solid acid for the dehydration of fructose to 5-hydroxymethylfurfural in water. **Catalysis Science & Technology**, v. 2, p. 2485-2491, 2012.

ZHANG, Y.; WONG, W.; YUNG, K. Biodiesel production via esterification of oleic acid catalyzed by chlorosulfonic acid modified zirconia. **Applied Energy**, v.116, n.1, p.191–198, 2014.

ZHOU, Y.; NIU, S.; LI, J. Activity of the carbon-based heterogeneous acid catalyst derived from bamboo in esterification of oleic acid with ethanol. **Energy Conversion and Management**, v. 114, p. 188-196, 2016.

ZHU, S. et al. Production of bioadditives from glycerol esterification over zirconia supported heteropolyacids. **Bioresource Technology**, v. 130, p. 45-51, 2012.

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