

PRODUÇÃO DE BIODIESEL USANDO CATALISADORES HOMOGÊNEOS E HETEROGÊNEOS ÁCIDOS E BÁSICOS

MENDELSSOLM KISTER DE PIETRE

Dissertação de mestrado apresentado ao programa de Pós-Graduação em Ciências Naturais, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Ciências Naturais (Área de concentração: catálise).

Orientador: Dr. Fernando José Luna de Oliveira

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO NORTE FLUMINENSE – UENF

CAMPOS DOS GOYTACAZES, RJ
FEVEREIRO DE 2006

PRODUÇÃO DE BIODIESEL USANDO CATALISADORES HOMOGÊNEOS E HETEROGÊNEOS ÁCIDOS E BÁSICOS

Dissertação de mestrado apresentado ao curso de Pós-Graduação em Ciências Naturais da Universidade Estadual do Norte Fluminense, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Ciências Naturais

BANCA EXAMINADORA

Orientador:

Prof. Dr. Fernando José Luna de Oliveira (UENF)

1º avaliador (a)

Prof. Dr. Marcos Benedito José Geraldo de Freitas (UFES)

2º avaliador (a)

Prof. Dr. Sérgio Luis Cardoso (UENF)

3º avaliador (a)

Prof. Dr. Luis César Passoni (UENF)

“A ciência ensina ao Homem o amor e o respeito pela verdade, a idéia do dever e a necessidade do trabalho, não como o castigo mas como o mais elevado meio de empregar a sua atividade”. (Marcelin Berthelot)

Aos meus pais Luiz Carlos e Elzina, aos meus irmãos Marcos e Marcelo, além da minha avó por compartilhar de todos os momentos na minha vida.

AGRADECIMENTOS

Gostaria de, primeiramente, agradecer aquela pessoa responsável pela promoção da minha vida acadêmica, Prof Marcos obrigado pelo apoio dado-me na UFES. Não apenas me preparou para a vida acadêmica mas para o dia-a-dia, mas formou um cidadão acima de tudo.

Ao Prof. Fernando Luna, por ter compartilhado esses dois anos de sua sabedoria e paciência, mostrando-se ser capaz de orientar e, acima de tudo, ser amigo.

Nesses dois anos aqui na UENF conheci pessoas maravilhosas que, das amizades formadas, pilarizou-se o alicerce do bem-estar e companheirismo. Gostaria de agradecer do mais altos dos sentimentos àquelas pessoas que fizeram parte do meu dia-a-dia, vou citar alguns nomes, mas perdoem-me aqueles que esqueci de citar, porque são muitos e todos tiveram participação, mesmo que de forma passageira, mas tiveram seu marco na minha história.

Começarei agradecendo a todos aqueles que torceram por mim pela minha vinda para a UENF, são os meus colegas de graduação; Roberta, Andréia, Thábita, Kísela, Ricardo (Japão), Alexandre, entre outros mais.

Às amizades aqui de Campos, ao Ceará, a Lu, a Cris, a Ju ao pessoal da orgânica enfim a todos. E ao pessoal do meu laboratório, a Martha e ao Robson pelo companheirismo diário, vocês me proporcionaram muitas alegrias nesses anos juntos.

A todos os professores da química e da física, cujas amizades foram cultivadas e , mesmo não tendo obrigação, ajudaram-me a crescer e solucionar problemas do meu trabalho, agradeço principalmente aos professores Alexandre Stumbo e Rosana.

Aos meus eternos amigos Luiz, Léo, Lindomar, Fabielle, Bruno (Nascida), Felipe e Pedro, muito obrigado.

Agradecer a todos da Unicamp que me acolheram durante um mês cedendo seus espaços. Profa. Lolly muito obrigado. Mathias, Gandi, Jean e a todos do laboratório muito obrigado.

Agradecer a duas pessoas importantes nas caracterizações dos meus catalisadores, Sr Roberto e André, muito obrigado é pouco pela paciência que vocês tiveram quando eu ia chorar para colocar minhas amostra na frente das outras, muito obrigado a vocês.

LISTAS DE TABELAS

Tabela 1 - Especificações do biodiesel e do diesel de petróleo segundo a resolução da ANP baseada nas normas européias (DIN 14214) e americanas (ASTM D-6751).....	20
Tabela 2- Emissão média do biodiesel puro (B100) e num teor de 20 % no diesel (B20) se comparado ao diesel.....	20
Tabela 3- Composição de ácidos graxos do óleo de soja.	22
Tabela 4 – Vantagens e desvantagens do uso de etanol para as reações de transesterificação.....	27
Tabela 5– Vantagens e desvantagens do uso de metanol para as reações de transesterificação.....	28
Tabela 6- Efeitos térmicos de algumas moléculas quando expostas a radiação de microondas a 600w e 25 °c.....	38
Tabela 7- Valores de área específica, volume e diâmetro de poros dos catalisadores heterogêneos.....	54
Tabela 8 -Análises elementares dos catalisadores heterogêneos por Fluorescência de raios-X.....	54
Tabela 9: Tempos de retenção e índices de similaridade dos compostos presentes no biodiesel metílico preparado a partir de óleo de soja em 40 min com NaOH.	76
Tabela 10: Tempos de retenção e índices de similaridade dos compostos presentes no biodiesel etílico preparado a partir de óleo de soja em 40 min com NaOH	77
Tabela 11- Resultados gerais das reações de transesterificação e esterificação usando catalisadores homogêneos e heterogêneos.....	88

LISTAS DE FIGURAS

Figura 1- Típica molécula de triglicerídeo do óleo de soja. (Prasad e Srivastava, 2000)	21
Figura 2- Produção de ésteres e glicerol por transesterificação de triglicérides.....	24
Figura 3- Mecanismo de formação da MCM-41 pelo método LCT.	36
Figura 4- Efeito do alinhamento do dipolo em função do campo elétrico aplicado.	38
Figura 5- Isotermas de adsorção-desorção para os catalisadores: a) [H]Al/MCM-41, b) MCM-41 c) MCM-48, d) Nb300 e e) Nb500.	53
Figura 6- Difractogramas da MCM-41 impregnada com Al. A curva (a) representa o catalisador antes da troca iônica e calcinação e a curva (b) representa o catalisador após a troca iônica e calcinação.....	55
Figura 7- Perfil de desorção de amônia para a amostra [H]Al/MCM-41.....	56
Figura 8- Cromatogramas dos catalisadores : a) Nb300 e b) Nb500.	57
Figura 9- Perfis de desorção de amônia das amostras a) Nb300 e b) Nb500.	58
Figura 10- Espectro no infravermelho das amostras. a) Nb ₂ O ₅ .nH ₂ O : b)Nb300 e c)Nb500.	59
Figura 11- Difractograma do catalisador NbSO ₄	60
Figura 12- a) Perfil de desorção do catalisador NbSO ₄ sem calcinação e b) perfil de desorção do mesmo catalisador calcinado à 300°C.....	61
Figura 13- Espectro de infravermelho do catalisador NbSO ₄	62
Figura 14- Difractograma do catalisador NbPO após a secagem na estufa à 100°C.	63

- Figura 15- a) Perfil de dessorção do catalisador Nb_2O_5 tratado com H_3PO_4 1,5 mol/L sem calcinação e b) Perfil de dessorção do mesmo catalisador NbPO , mas calcinado à 300°C 64
- Figura 16- Espectro de infravermelho do catalisador NbPO 65
- Figura 17- Espectro de RMN- ^1H de uma solução em clorofórmio deuterado do óleo de soja comercial usado nas reações de transesterificação. Em detalhe a ampliação dos sinais dos dois grupos metilênicos do fragmento glicerol da molécula de triglicerídeo. 67
- Figura 18- Atribuições dos deslocamentos químicos dos grupos metileno e metila no triglicerídeo e no éster metílico resultante. 68
- Figura 19: Rendimentos obtidos nos ensaios de produção de biodiesel metílico a partir do óleo de soja e metanol usando NaOH como catalisador sob irradiação de microondas. 69
- Figura 20- Típico espectro de RMN do biodiesel metílico derivado do óleo de soja com NaOH . O simpleto em 3,65 ppm indica a presença do grupo metila derivado do álcool. O tripleto em 2,3 ppm corresponde ao grupo metileno ligado a carbonila tanto na molécula do éster formada, quanto na molécula de triglicerídeo do óleo de soja (ver expansão acima). 70
- Figura 21: RMN- ^1H de uma mistura de biodiesel etílico com óleo de soja na proporção (1:1) em peso, destacando a sobreposição dos picos devido aos grupos metilênicos do fragmento glicerol da molécula do triglicerídeo e do grupo etoxila do éster formado (ver expansão acima). 72
- Figura 22 - Espectro de RMN- ^1H do biodiesel etílico da fase superior após 16 min de reação. Em destaque os quadrupletos que aparecem em 3,65 e 4,2 ppm devido aos grupos metilênicos do etanol em excesso e da etoxila do éster formado. 74
- Figura 23- Reação de saponificação, do éster etílico devido à presença da água no meio reacional. A formação de sabões implica em uma diminuição do rendimento da reação.... 75

- Figura 24: Cromatograma da amostra biodiesel metílico preparado a partir de óleo de soja no forno de microondas em 40 min. com NaOH, mostrando a presença dos picos correspondendo aos quatro ésteres metílicos. 76
- Figura 25: Cromatograma da amostra biodiesel etílico preparado a partir de óleo de soja no forno de microondas em 40 min. com NaOH, mostrando a presença dos picos correspondendo aos quatro ésteres etílicos..... 77
- Figura 26- Espectros de biodiesel metílico catalisado por ácido *p*-tolueno sulfônico: a) 20 min, b) 40 min e c) 60 min, respectivamente..... 79
- Figura 27- Rendimentos obtidos para o biodiesel metílico catalisado por ácido. 80
- Figura 28- Espectros da reação do óleo de soja catalisado por ácido *p*-toluenossulfônico com etanol: a) 20 min, b) 40 min e c) 60 min, respectivamente. 81
- Figura 29- RMN-¹H após a reação de 5 horas do catalisador [H]Al/MCM-41 com ácido oléico e metanol ; a) espectro sem expansão e b) expandido na região de 2,0 ppm a 4,0 ppm indicando em 3,65 ppm o surgimento do simpleto correspondente a metila do éster formado. 82
- Figura 30- RMN-¹H após a reação de 5 horas do catalisador Nb300 com ácido oléico e metanol ; a) espectro sem expansão e b) expandido na região de 2,0 ppm a 4,0 ppm indicando em 3,65 ppm o surgimento do simpleto correspondente a metila do éster formado. 83
- Figura 31- RMN-¹H após a reação de 5 horas do catalisador Nb500 com ácido oléico e metanol ; a) espectro sem expansão e b) expandido na região de 2,0 ppm a 4,0 ppm indicando em 3,65 ppm o surgimento do simpleto correspondente a metila do éster formado. 84
- Figura 32- RMN-¹H após a reação de 5 horas do catalisador NbSO₄ com ácido oléico e metanol ; a)espectro sem expansão e b) expandido na região de 2,0 ppm a 4,0 ppm indicando em 3,65 ppm o surgimento do simpleto correspondente a metila do éster formado. 85

Figura 33- RMN-¹H após a reação de 5 horas do catalisador NbSO₄ com óleo de soja e metanol ; a) espectro sem expansão e b) expandido na região de 2,0 ppm a 4,0 ppm indicando em 3,65 ppm o surgimento do simpleto correspondente a metila do éster formado.85

Figura 34- RMN-¹H após a reação de 5 horas do NbPO com ácido oléico e metanol ; a) espectro sem expansão e b) expandido na região de 2,0 ppm a 4,0 ppm indicando em 3,65 ppm o surgimento do simpleto correspondente a metila do éster formado.86

Figura 35- RMN-¹H após a reação de 5 horas do catalisador NbPO com óleo de soja e metanol ; a) espectro sem expansão e b) expandido na região de 2,0 ppm a 4,0 ppm indicando em 3,65 ppm o surgimento do simpleto correspondente a metila do éster formado.87

SIGLAS, ABREVIações E SÍMBOLOS

ANP-----	Agência Nacional do Petróleo
ASTM-----	American Society for Testing and Materials
BET-----	Brunauer, Emmet e Teller
BDDT-----	Brunauer, Deming, Deming e Teller
BJH-----	Barrett-Joyner-Halenda
B20-----	20% de biodiesel no Diesel de petróleo
B100-----	biodiesel puro
CBMM-----	Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração
CTA ⁺ -----	Cátion cetiltrimetilamônio
CTMABr---	Brometo de cetiltrimetilamônio
DRX-----	Difração de raios-X
EDX-----	Energia Dispersiva de raios-X
IUPAC-----	<i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>
JCPDS----	<i>Joint Committee on Powder Diffraction Standards</i>
LCT-----	<i>Templating Liquid Crystal</i>
MCM-41--	<i>Mobil's Composition Matter –41</i>
MCM-48--	<i>Mobil's Composition Matter –48</i>
Nb300----	ácido nióbio calcinado a 200°C com posterior tratamento com H ₂ SO ₄ concentrado e em seguida, calcinado à 300°C.
Nb500----	ácido nióbio calcinado a 200°C com posterior tratamento com H ₂ SO ₄ concentrado e em seguida, calcinado à 500°C.
NbPO-----	ácido nióbio tratado com H ₃ PO ₄ 1,5 mol/L
NbSO ₄ -----	ácido nióbio tratado com H ₂ SO ₄ concentrado
NIST-----	<i>National Institute Standards and Technology</i>
ppm-----	partes por milhão
PSI-----	unidade de pressão
RMN- ¹ H---	Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio.
SAR-----	Razão silício-Alumínio.
SI-----	índice de similaridade
TEOS-----	tetraetoxiortossilicato
TPD-NH ₃ --	termodesorção programada de amônia

RESUMO

Título: Produção de biodiesel usando catalisadores homogêneos e heterogêneos ácidos e básicos.

Autor: Mendelssolm Kister de Pietre

Orientador: Fernando José Luna de Oliveira

Palavras chave: biodiesel, catalisador homogêneo e heterogêneo, ácido, básico

Com o objetivo de sintetizar um catalisador heterogêneo eficiente para a produção de biodiesel, realizamos um estudo envolvendo catalisadores ácidos e básicos tanto na fase homogênea quanto a fase heterogênea, que foram testados na reação catalítica com aquecimento promovido por microondas e o convencional. Foram sintetizados os seguintes catalisadores com propriedades ácidas: (i) aluminossilicato com 5% de alumínio (Al-MCM41), (ii) catalisadores proveniente da calcinação a 200°C do ácido nióbio ($\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$), e tratado em seguida com H_2SO_4 concentrado com nova calcinação a 300°C e 500°C, (iii) catalisador obtido diretamente do tratamento do ácido nióbio com H_2SO_4 concentrado, (iv) o catalisador obtido do tratamento do ácido nióbio com H_3PO_4 1,5 mol/L. Além disso, foram sintetizados os catalisadores heterogêneos com propriedades básicas MCM-41 e MCM-48. Todos os catalisadores ácidos foram testados nas reações de transesterificação do óleo de soja e esterificação do ácido oléico, ambos reagindo com metanol em um sistema de refluxo com agitação a 75°C por um período de 5 h. Os catalisadores básicos foram usados na reação de transesterificação do óleo de soja nas mesmas condições. Como catalisadores na fase homogênea, usou-se o NaOH e o ácido *p*-toluenossulfônico, na transesterificação do óleo de soja com metanol em um tempo total de 1 h, usando-se aquecimento convencional e microondas como fonte de aquecimento. Os resultados mostraram uma conversão máxima de 78% na esterificação do ácido oléico e 18% na transesterificação do óleo de soja quando se usou o catalisador heterogêneo obtido diretamente do tratamento do ácido nióbio com H_2SO_4 concentrado. Já a catálise homogênea, mostrou uma conversão de 85% com o catalisador NaOH quando exposto às microondas e 82% sob aquecimento convencional, ambos após 16 min de reação. Os catalisadores heterogêneos ácidos foram quantificados por fluorescência de raios-x, infravermelho, adsorção-dessorção de N_2 , termodesorção programada de amônia (TPD- NH_3) e difração de raios-X. O biodiesel metílico formado foi quantificado por RMN- ^1H e confirmado por cromatografia gasosa com espectrometria de massas.

ABSTRACT

Title: Biodiesel production using acid and basic homogeneous and heterogeneous catalysts

Author: Mendelssolm Kister de Pietre

Advisor: Fernando José Luna de Oliveira

Key words: biodiesel, Homogeneous and heterogeneous catalysis, acid, basic

With the aim to synthesize an efficient heterogeneous catalyst for biodiesel production, we examined several basic and acidic catalysts in the homogeneous and heterogeneous phase. The esterification and transesterification reactions were carried out under conventional heating and that promoted by microwaves. The following acidic catalysts were synthesized: (i) aluminosilicate with 5% of Al (Al-MCM41), (ii) catalysts produced by calcining niobic acid to 200°C and treated thereafter with concentrated H₂SO₄. (iii) a catalyst obtained directly from the treatment of niobic acid with concentrated H₂SO₄ and (iv) a catalyst obtained from the treatment of niobic acid with H₃PO₄ 1.5 mol.L⁻¹. Two heterogeneous catalysts with basic properties, namely MCM-41 and MCM-48, were also prepared. All of the acidic catalysts were tested in the transesterification of soybean oil and esterification of oleic acid, both reacting with methanol under reflux with stirring at 75°C for 5 h. The basic catalysts were used in the transesterification reaction under the same conditions. As homogeneous catalysts, NaOH and *p*-toluenesulfonic acid were used in the transesterification of soybean oil with methanol for 1 h, using microwave and conventional heating. The results showed a maximum conversion of 78% for the esterification of oleic acid and 18% in the soybean oil transesterification when the catalyst obtained directly of treatment of niobic acid with concentrated H₂SO₄ was used. The homogeneous catalysis showed a 85% conversion with NaOH when heated with microwaves and 82% under conventional heating, both after 16 min. of reaction. The heterogeneous acid catalysts were characterized by x ray fluorescence spectroscopy, infrared spectroscopy, adsorption-desorption of N₂, thermal programmed desorption of ammonia (TPD-NH₃) and x ray diffraction. The biodiesel produced formed was quantified using ¹H-NMR and confirmed by gas chromatography coupled with mass spectrometry.

SUMÁRIO:

1-INTRODUÇÃO	18
1.1- História.....	18
1.2- Óleos Vegetais como Combustível.	21
1.2.1- Pirólise.....	23
1.2.2- Microemulsão.....	24
1.2.3- Transesterificação	24
1.2.3.1-Temperatura de reação.....	25
1.2.3.2- Razão Molar de Álcool e Óleo e tipo de Álcool.....	25
1.2.3.3-Tipo de Catalisador	28
1.2.3.3.1- Processo Catalisado por Base	28
1.2.3.3.2- Processo Catalisado por Ácido	30
1.2.3.3.3- Processo Catalisado por Enzimas	33
1.2.3.3.4- Processo Usando Catalisador Heterogêneo.....	33
1.2.3.3.4.1- Processo Usando Catalisador Heterogêneo de Nióbio.....	34
1.2.3.3.4.2- Processo Usando Catalisador Heterogêneo Mesoporoso (MCM-41 e MCM-48).	36
1.3- Microondas	37
2. OBJETIVOS	40
3- EXPERIMENTAL	41
3.1- Síntese dos Catalisadores Básicos e Ácidos Heterogêneos para a Produção de Biodiesel.	41
3.1.1- Síntese dos Catalisadores Básicos: MCM-41 e MCM-48.....	41
3.1.1.1- Síntese da MCM-41	41
3.1.1.2- Síntese do MCM-48.....	42
3.1.2- Síntese dos Catalisadores Ácidos Heterogêneos.....	43

3.1.2.1- Síntese da [H]Al/MCM-41.....	43
3.1.2.2- Sínteses dos Catalisadores Nb300 e Nb500.....	45
3.1.2.3- Síntese do Catalisador NbSO ₄	46
3.1.2.4- Síntese do Catalisador NbPO.....	46
3.2 Caracterização dos Catalisadores Heterogêneos	46
3.2.1- Difração de raios-X.	47
3.2.2- Adsorção-Dessorção de N ₂	47
3.2.3- Medida de Acidez por Termodesorção Programada (TPD-NH ₃).	47
3.2.4- Fluorescência de Raios-X e Espectroscopia no Infravermelho.	48
3.3- Testes Catalíticos com os Catalisadores Heterogêneos.	48
3.4 Testes Catalíticos realizados com Catalisadores Acidobásicos Homogêneos.	49
3.4.1- Ensaio Catalítico com NaOH.....	49
3.4.2- Ensaio Catalítico com Ácido p-toluenossulfônico.	49
3.4.3- Caracterização por Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (RMN- ¹ H).....	50
3.4.4 -Caracterização por Cromatografia Gasosa Acoplada ao Espectrômetro de Massas.....	50
4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO	51
4.1- Resultados da Caracterização dos Catalisadores Heterogêneos.	51
4.1.1- Resultados de Adsorção de N ₂ e por Fluorescência de Raios-X.....	51
4.1.2- Caracterização do Catalisador [H]Al/MCM-41	55
4.1.3- Caracterização dos Catalisadores Nb300 e Nb500.....	57
4.1.4- Caracterização do Catalisador NbSO ₄	59
4.1.5- Caracterização do Catalisador NbPO.....	62
4.2- Resultados Inerentes à Catálise Homogênea.....	66
4.2.1- Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (RMN- ¹ H), em Processo Catalisado por Base	66
4.2.2- Análise por Cromatografia Gasosa com Espectrometria de Massas. ...	75

4.2.3- Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (RMN- ¹ H), em Processo Catalisado por Ácido.	78
4.3- Ensaio Catalítico dos Catalisadores Heterogêneos.....	82
5- CONCLUSÕES	89
6- PERSPECTIVAS DE CONTINUIDADE DO TRABALHO	91
7- BIBLIOGRAFIA	92
8-ANEXOS	96

1-INTRODUÇÃO

1.1- História

A busca por fontes de energia para reduzir o esforço manual, movimentar usinas, melhorar as condições de conforto e movimentar veículos tem acompanhado a história das civilizações. No entanto, a descoberta de petróleo e toda a sua potencialidade energética desencadeou no início do século 20, uma nova revolução industrial, representada principalmente pelo advento dos primeiros veículos movidos a motor de combustão por compressão interna desenvolvidos por Rudolf Diesel. (<http://www.ecodiesel.com.br>)

Tecnicamente oportuno, o petróleo veio para ficar até a exaustão de suas reservas ou da própria natureza, a primeira que acontecer. Pela sua elevada densidade energética, duas vezes a do melhor carvão mineral, e ademais, com a vantagem de ser líquido, muito mais facilmente transportável, o petróleo passou a ser a fonte de todos os combustíveis líquidos e a matéria prima de uma grande parte dos produtos, ditos modernos. Estabeleceu-se assim a Era do Petróleo. Daí, nos últimos 100 anos, a humanidade experimentou bruscas e extraordinárias transformações, surpreendendo, no dia a dia, os mais iluminados leitores de futuro (<http://www.tecbio.com.br>).

Depois das crises do petróleo de 1974 e de 1979, o mundo resolveu a questão do petróleo de duas formas: aumentando a produtividade da energia e aumentando as taxas de juros a níveis inéditos. Como resultado, os donos das reservas aumentaram a taxa de extração de petróleo.

No mundo todo, muitos esforços foram dedicados à superação da crise, os quais incidiram, basicamente, em dois grupos de ações:

- conservação ou economia de energia;
- usos de fontes alternativas de energia.

Alguns estados norte americanos obrigam que seja adicionado pelo menos 2 % de biodiesel no óleo diesel mineral. Para incentivar e divulgar o biodiesel, o governo norte-americano considerou oficialmente o biodiesel um combustível de excelência para qualquer motor do ciclo diesel. O Programa americano de biodiesel é todo baseado em pequenos produtores e consumidores. Depois de amplamente testado e aprovado na Europa e nos EUA, a aceitação brasileira para o biodiesel se torna mais fácil (<http://www.ecodiesel.com.br>). No Brasil, segundo a resolução nº 42 da Agência Nacional do Petróleo (ANP) estabelece a especificação para a comercialização do biodiesel que poderá ser adicionado ao óleo diesel na proporção 2 % em volume.

O biodiesel pode ser definido como sendo ésteres monoalquílicos de ácidos graxos de cadeia longa, proveniente de fontes renováveis como óleos vegetais ou gordura animal, cuja utilização está associada à substituição de combustíveis fósseis em motores de ignição por compressão (Ferrari *et al*, 2005). O biodiesel possui algumas características que representam vantagem sobre os combustíveis derivados do petróleo, como teor zero de enxofre e de compostos aromáticos, alto número de cetano, teor médio de oxigênio, maior ponto de fulgor, menor emissão de partículas, CH₄, CO e CO₂, caráter não tóxico, além de ser proveniente de fontes renováveis e apresentar biodegradabilidade duas vezes mais rápido que o diesel puro (Ferrari *et al*, 2005). A Tabela 1 exhibe as especificações do Diesel de Petróleo e do Biodiesel lançadas no início de 2003 pela (ANP), uma proposta de especificação do Biodiesel puro para ser utilizado misturado a até 20 % de diesel de petróleo. Tal proposta foi baseada nas normas européias (DIN 14214) e americanas (ASTM D-6751). O biodiesel serve como combustível e como aditivo para combustíveis e pode ser usado puro a 100% (B100), em mistura com diesel de petróleo num teor de 20 % de biodiesel (B20), ou numa proporção baixa como aditivo de 1 % a 5 %. A Tabela 2 relata os perfis de emissão de alguns poluentes se comparados ao diesel de petróleo. A informação na Tabela 2 mostra que o biodiesel reduz significativamente a emissão de poluentes se comparado ao diesel até mesmo quando usado como menor componente junto ao diesel num teor de 20 % (B20) (James *et al*, 2005).

Tabela 1 - Especificações do Biodiesel e do Diesel de petróleo segundo a resolução da ANP baseada nas normas européias (DIN 14214) e americanas (ASTM D-6751).

Características	Especificações Diesel	Especificações Biodiesel
Aspecto	Límpido, isento de impurezas	Límpido, isento de impurezas
Viscosidade a 40°C (mm ² /s)	2,5-5,5	2,5-5,5
Cor ASTM máx.	3,0	-
Enxofre total máx. (%massa)	0,200	0,001
Massa específica a 20°C (Kg/m ³)	820 a 880	875 a 900
Índice de cetano mín.	45	45
Resíduo de carbono máx. (% m/m)	0,25	<0,05
Índice de acidez máx. (mg KOH/g)	-	<0,8
Índice de iodo (g I ₂ /100 g)	-	<115
Cinzas sulfatadas (%)	0,02	0,02
Teor de glicerol livre (%)	-	<0,02
Monoglicerídeo máx. (%m/m)	-	0,80
Diglicerídeo máx. (%m/m)	-	0,20
Triglicerídeo máx. (%m/m)	-	0,20

Fontes: ANP e www.tecbio.com.br

Tabela 2- Emissão média do biodiesel puro (B100) e num teor de 20% no diesel (B20) se comparado ao diesel.

Emissão	B100 (%)	B20 (%)
Monóxido de carbono	-48	-12
Matéria particulada	-47	-12
Óxidos de nitrogênio	+10	+2
Teor de enxofre	-100	-20

Fonte: (Goodwin *et al*, 2005)

1.2- Óleos Vegetais como Combustível.

Os óleos vegetais são produtos naturais constituídos por uma mistura de ésteres derivados do glicerol (triglicérides ou triglicerídeos), cujos ácidos graxos contém de 8 a 24 átomos de carbono com diferentes graus de insaturação (Figura 1). Conforme a espécie de planta oleaginosa, variações na composição química do óleo vegetal são expressas por variações na relação molar entre os diferentes ácidos graxos presentes na estrutura. Portanto, a análise da composição química dos ácidos graxos constitui o primeiro procedimento para a avaliação preliminar da qualidade do óleo bruto e/ou de seus produtos de transformação (Ramos *et al*, 2000). Os cinco ácidos graxos principais que compõe o óleo de soja são palmítico (16:0), esteárico (18:0), oléico (18:1), linoléico (18:2) e linolênico (18:3), onde os índices entre parênteses (x,y) representam o número de carbonos e o número de insaturações, respectivamente. As suas composições são apresentadas na Tabela 3. Estes ácidos graxos compõem mais de 95% do óleo de soja.

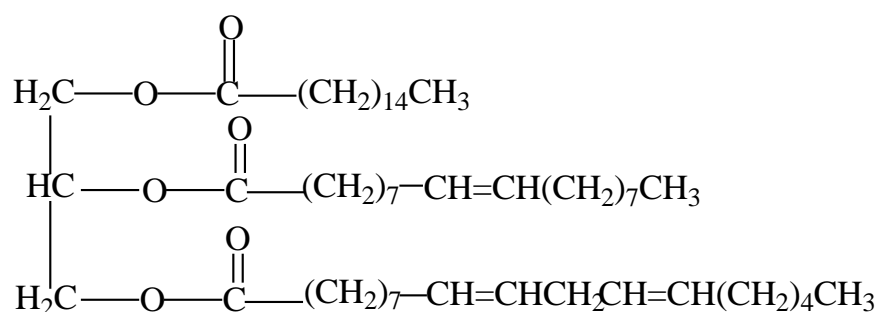


Figura 1- Típica molécula de triglicerídeo do óleo de soja. (Prasad e Srivastava, 2000)

Tabela 3- Composição de ácidos graxos do óleo de soja.

C(x,y)	Ácidos graxos	Concentração (%)
C12:0	Láurico	0,1
C14:0	Mirístico	0,2
C16:0	Palmítico	9,9-12,2
C16:1 (9)	Palmitoléico	Traços-0,2
C18:0	Estearico	3-5,4
C18:1 (9)	Oléico	17,7-26
C18:2 (9,12)	Linoléico	49,7-56,9
C18:3 (9,12,15)	Linolênico	5,5-9,5
C20:0	Araquídico	0,2-0,5
C20:1 (5)	Gadolêico	0,1-0,3
C22:0	Behênico	0,3-0,7
C22:1	Erúcico	0,3
C24:0	Lignocérico	0,4

Fonte: Ramos *et al*, 2000

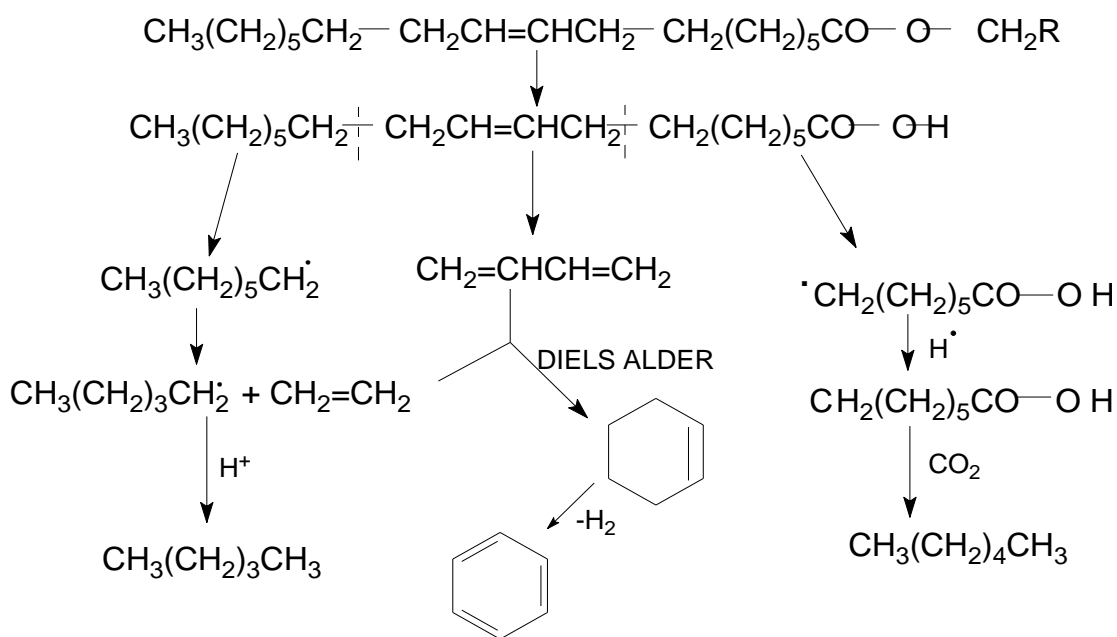
A aplicação direta dos óleos vegetais nos motores é limitada por algumas propriedades físicas tais como alta viscosidade, baixa volatilidade e caráter poliinsaturado, que causam alguns problemas nos motores como o acúmulo de depósitos sólidos no interior dos cilindros do motor, aderência de partes móveis e formação de coque nos injetores, bem como uma combustão incompleta (Ferrari *et al*, 2005).

Consideráveis esforços têm sido feitos para desenvolver óleos vegetais derivados cujas propriedades se assemelham às do diesel de petróleo que visam a minimizar a alta viscosidade, a baixa volatilidade e o caráter poliinsaturado. Estas propriedades podem ser modificadas em pelo menos três modos (Prasad e Srivastava, 2000)

- Pirólise
- Microemulsão
- Transesterificação

1.2.1- Pirólise

Estritamente definida pirólise é a conversão de uma substância em outra por meio de aquecimento ou aquecimento com a ajuda de um catalisador (Hanna e Ma , 1999). Isso envolve aquecimento na ausência de ar ou oxigênio e a clivagem das ligações rende moléculas pequenas. Muitos pesquisadores têm estudado a pirólise de triglicerídeos para obter produtos adequados para os motores a diesel. A pirólise química é difícil de caracterizar devido a uma variedade de produtos de reação que podem ser obtidos, tais como, alcanos, alquenos e aromáticos. Os materiais pirolizados podem ser óleos vegetais, gorduras animais, ácidos graxos naturais e metil ésteres de ácidos graxos. Diferentes tipos de óleos vegetais produzem grandes diferenças na composição do óleo decomposto termicamente (Prasad e Srivastava, 2000).



Esquema 1- Mecanismo de decomposição térmica de triglicerídeos (Hanna e Ma , 1999).

1.2.2- Microemulsão

Para resolver o problema da alta viscosidade dos óleos vegetais, microemulsões com solventes tais como o metanol, etanol e 1-butanol têm sido estudados. Microemulsões são dispersões termodinamicamente estáveis de óleos, água, surfactante e geralmente uma molécula anfifílica. A microemulsão pode ser feita de óleos vegetais com éster e um dispersante (cosolvente), ou óleos vegetais, um álcool e um surfactante com ou sem diesel. No entanto, problemas ligados a depósitos de carbono e entupimento de válvulas estavam ocorrendo, tornando-o este método de difícil prática (Prasad e Srivastava, 2000).

1.2.3- Transesterificação

Transesterificação ou alcóólise é a substituição de um álcool de um éster por outro num processo similar à hidrólise, exceto que o álcool é usado no lugar da água. Esse processo tem sido amplamente usado para reduzir a alta viscosidade dos triglicerídeos. A reação de transesterificação está representada pela equação geral na Figura 2.

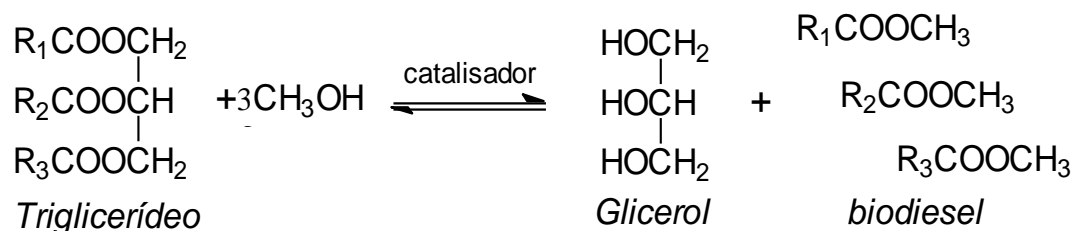


Figura 2- Produção de ésteres e glicerol por transesterificação de triglicérides.

A transesterificação é um processo reversível e procede essencialmente pela mistura dos reagentes. Entretanto, a presença de um catalisador (um ácido ou base forte) acelera a conversão (Naik *et al*, 2004).

As variáveis mais importantes que influenciam o tempo de reação de transesterificação e a conversão são descritas abaixo;

1.2.3.1-Temperatura de reação

A velocidade da reação é fortemente influenciada pela temperatura de reação. Entretanto, se for dado tempo suficiente, a reação se processará por completo à temperatura ambiente (Prasad e Srivastava, 2000). Geralmente, a reação é conduzida perto do ponto de ebulição do álcool (no caso do metanol a 65°C). Estudos mostram que a transesterificação do óleo de soja refinado com metanol na proporção molar (6:1) e usando 1% de NaOH como catalisador, nas temperaturas de 60 °C, 45 °C e 32 °C, obteve-se após 0,1 h, ésteres com 94 %, 87 % e 64 % de conversão, respectivamente. Enquanto que após 1 h a conversão foi a mesma para as temperaturas de 60 °C e 45 °C e levemente menor para 32 °C. (Hanna e Ma , 1999)

1.2.3.2- Razão Molar de Álcool e Óleo e tipo de Álcool

Uma das variáveis mais importantes que afetam o rendimento dos ésteres é a razão molar álcool e óleo. A estequiometria da reação requer três mols de álcool para um mol de triglicerídeos (Figura 2) para render um mol de glicerol e três mols de ésteres (Hanna e Ma , 1999). Para a reação se processar no sentido de formação dos produtos é necessário usar ou um grande excesso de álcool, ou remover um dos produtos da reação. A segunda opção é preferível sempre que possível, de modo que, a reação possa ser processada no sentido de formação de produtos. Quando 100% de excesso de metanol é usado, a taxa de conversão é a mais alta. A razão molar (6:1) álcool/óleo é normalmente usada em processos industriais para obter ésteres metílicos com rendimentos acima de 98 %, enquanto que para proporções maiores de álcool/óleo, o álcool e glicerol formados difundem-se no biodiesel dificultando a sua separação. (Prasad e Srivastava, 2000)

O processo catalisado por base ou ácido na formação de ésteres etílicos é mais lento do que a formação dos ésteres metílicos. Isto ocorre devido à formação de uma emulsão estável durante a etanólise. Ambos, metanol e etanol apresentam baixa miscibilidade com as moléculas de triglicerídeo sob temperatura ambiente e, por isso, se faz necessário o uso de agitação (geralmente mecânica) para aumentar o processo de transferência de massa (Naik *et al*, 2004). Durante a reação, emulsões geralmente são formadas e, no caso da metanólise, as emulsões rapidamente se quebram para formar uma camada inferior rica em glicerol e outra camada superior rica em ésteres etílicos. Na etanólise, essas emulsões são mais estáveis e a purificação e separação dos ésteres é um pouco mais complicada. Essas emulsões podem ser atribuídas a formação de intermediários de mono e diglicerídeos que apresentam grupos polares (devido aos grupos hidroxila) e apolares (devido a cadeia carbônica do ácido graxo) (Naik *et al*, 2004).

Muitas pesquisas com biodiesel etílico já foram realizadas em diversas partes do mundo, mas a rota metílica é a preferível, pois a disponibilidade de etanol da biomassa é bastante reduzida. Assim, entre metanol e etanol, escolhe-se a mais barata e mais reativa que é o metanol (<http://www.tecbio.com.br>).

A utilização de ambos os álcoois possui suas próprias vantagens e desvantagens, ficando a escolha por parte de uma análise de disponibilidade e dos objetivos a serem atingidos. Por isso, é oportuno que seja feito um balanço de pontos fracos e fortes de cada um, como mostrado nas Tabelas 4 e 5 a seguir:

Tabela 4 – Vantagens e Desvantagens do uso de etanol para as reações de transesterificação.

Etanol	
Vantagens	Desvantagens
Produção alcooleira no Brasil já consolidada	Os ésteres etílicos possuem maior afinidade à glicerina, dificultando a separação.
Produz Biodiesel com um maior índice de cetano e maior lubrificidade, se comparado ao Biodiesel metílico.	Possui azeotropia, quando misturado em água. Com isso sua desidratação requer maiores gastos energéticos e investimentos com equipamentos.
Se for feito a partir da biomassa (como é o caso de quase toda a totalidade da produção brasileira), produz um combustível renovável, com maior geração de empregos no meio rural	Os equipamentos de processo da planta com rota metálica é cerca de um quarto do volume dos equipamentos para a rota etílica, para uma mesma produtividade e mesma qualidade.
Não é tão tóxico como o metanol. Menor risco de incêndios.	Dependendo do preço da matéria prima, os custos de produção de Biodiesel etílico pode ser até 100 % maiores que o metílico

Fonte: [http:// www.tecbio.com.br](http://www.tecbio.com.br)

Tabela 5– Vantagens e Desvantagens do uso de metanol para as reações de transesterificação.

Metanol	
Vantagens	Desvantagens
Apresenta um menor consumo se comparado ao etanol.	Apesar de ser produzido da biomassa, é tradicionalmente um produto fóssil, além de ser bastante tóxico.
É mais barato que o etanol	Apresenta um maior risco de incêndio.
É mais reativo	Transporte é controlado pela Polícia Federal, por se tratar de matéria-prima para extração de drogas.
Os equipamentos do processo da planta com a rota metílica é cerca de ¼ do volume dos equipamentos da rota etílica para a mesma produtividade.	A atual produção de metanol só é garantia o estágio inicial de um programa de âmbito nacional.

Fonte: [http:// www.tecbio.com.br](http://www.tecbio.com.br)

1.2.3.3-Tipo de Catalisador

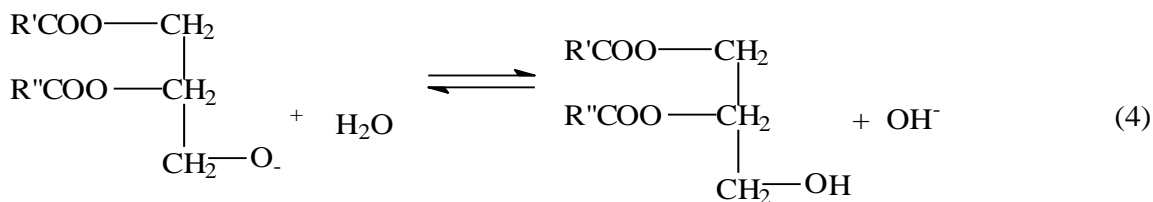
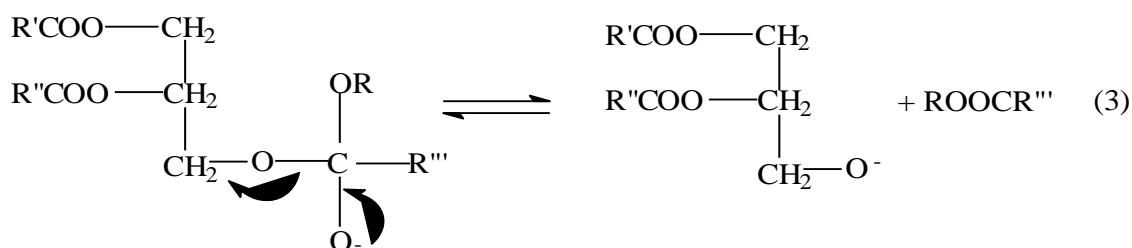
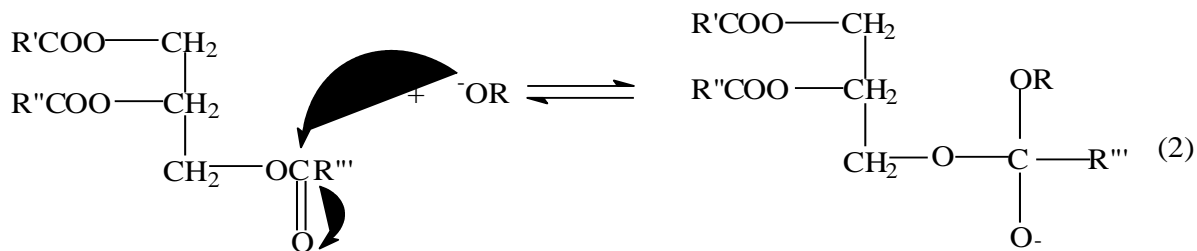
Os catalisadores usados para a transesterificação de triglicerídeos são classificados como alcalinos, ácidos, enzimas ou catalisadores heterogêneos.

1.2.3.3.1- Processo Catalisado por Base

Os processos catalisados por bases são os mais usados em escala industrial, pois a reação de transesterificação procede de forma mais rápida e por ser menos corrosivo do que o processo ácido. Geralmente, os catalisadores usados são alcóxidos de metais alcalinos e hidróxidos de sódio ou potássio (Schuchardt *et al*, 1998). Embora a transesterificação usando catalisadores alcalinos alcance altos níveis de conversão

em espaços curtos de tempo, alguns problemas são inerentes a este tipo de catalisador (Naik *et al*, 2004). A recuperação do glicerol se torna dificultada, pois o catalisador tem de ser separado a partir do produto e, o catalisador tem de estar livre de umidade, pois a água reagirá com o triglicerídeo conduzindo a reação de saponificação. E ainda, o óleo tem que ter baixos teores de ácidos graxos livres, pois neste caso o catalisador alcalino será neutralizado causando a saponificação. (Schuchardt *et al*, 1998).

O esquema 2 mostra o mecanismo de transesterificação de triglicerídeo catalisado por base. A primeira etapa é o ataque da base com o álcool produzindo o íon alcóxido e uma molécula de água. Em seguida ocorre o ataque nucleofílico do alcóxido a carbonila da molécula de triglicerídeo, gerando um intermediário tetraédrico que, posteriormente, se rearranja, regenerando o catalisador e formando a molécula de éster do álcool juntamente com uma molécula de diglicerídeo. O processo se repetirá até obtermos três moléculas de éster e uma molécula de glicerol.



R= Cadeia Carbônica do álcool

R',R'' e R'''= Cadeia Carbônica do ácido graxo da Molécula de Triglicerídeo

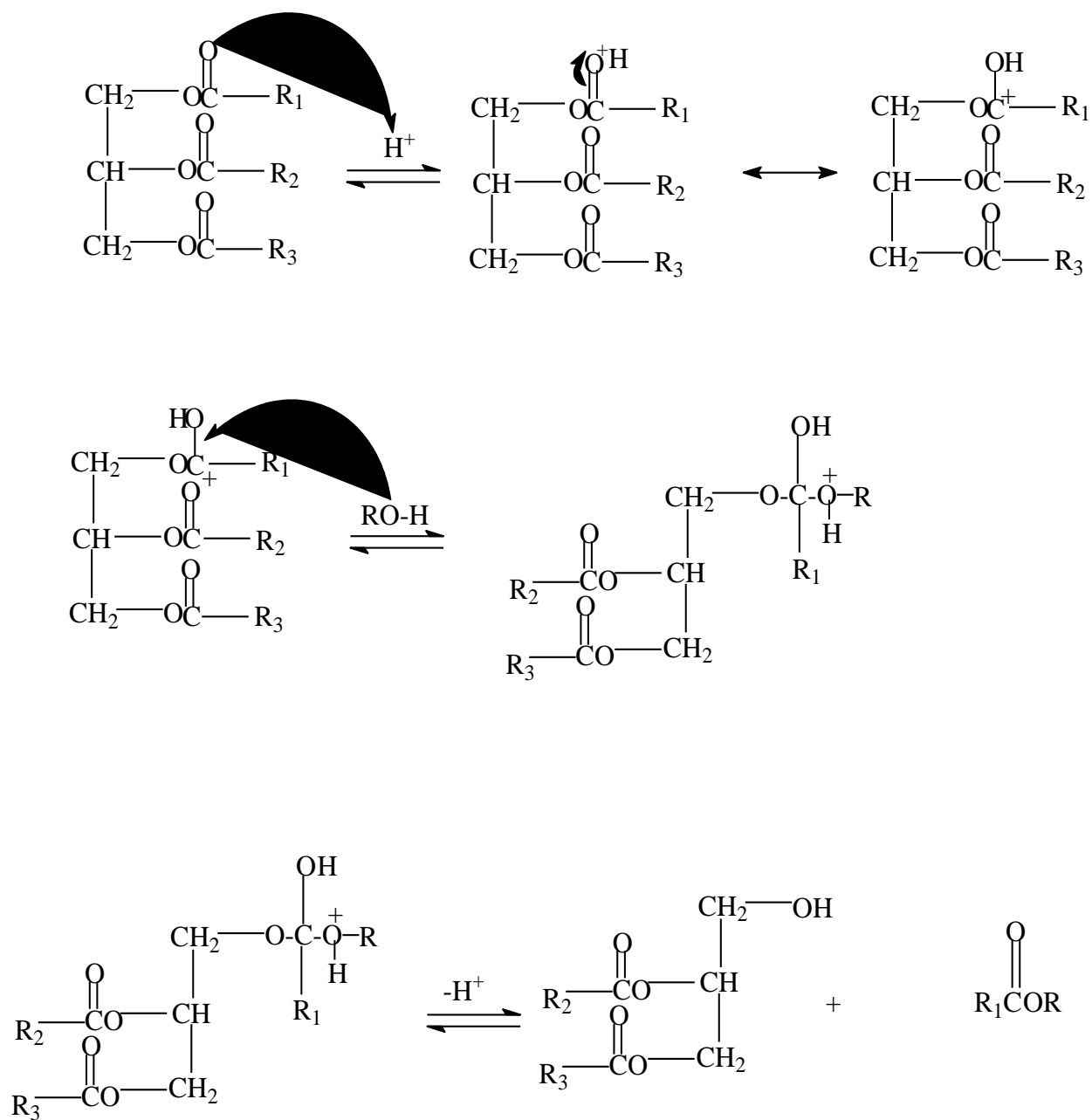
Esquema 2- Mecanismo do processo de transesterificação catalisado por base.

1.2.3.3.2- Processo Catalisado por Ácido

O processo catalisado por ácido usa catalisadores do tipo Bronsted, preferencialmente por resinas sulfônicas e ácido sulfúrico. Esses catalisadores dão rendimentos altos, mas suas reações são lentas (cerca de 4000 vezes mais lenta do que a catálise básica) e requerem altas temperaturas (tempo acima de 3 horas e temperaturas maiores do que 100 °C) sem contar que a recuperação do glicerol se torna dificultada (Goodwin *et al*, 2005). Lachter *et al* testaram a eficiência dos catalisadores ácidos para o óleo de coco de babaçu com metanol. Utilizando uma resina sulfônica o rendimento máximo foi de 76 % e quando a reação procedeu com

ácido sulfúrico como catalisador o rendimento máximo foi igual a 44 %, após 8 horas de reação a uma temperatura de 65 °C. A grande vantagem da catálise ácida frente à catálise alcalina é que o catalisador ácido não é fortemente afetado pelos ácidos graxos livres, não sendo necessário uma etapa de eliminação dos ácidos graxos. E ainda, a catálise ácida é útil tanto na esterificação quanto na transesterificação, sendo indicada quando existem pequenos traços de água no meio reacional.

O esquema 3 representa o mecanismo do processo de transesterificação catalisado por ácido. O primeiro passo é a protonação do oxigênio da carbonila. Esta protonação faz com que o carbono da carbonila apresente um aumento no seu caráter eletrofílico, sendo assim, mais susceptível a um ataque nucleofílico do álcool. Em seguida, a molécula se rearranja produzindo a molécula de éster do álcool mais a molécula de diglicerídeo. O processo ocorrerá até a formação de três moléculas éster mais uma molécula de glicerol.



Esquema 3- Mecanismo do processo de transesterificação catalisado por ácido.

1.2.3.3.3- Processo Catalisado por Enzimas

Ambas as enzimas extracelular e intracelular são úteis para catalisar as reações de transesterificação de triglicerídeos ou em soluções aquosas ou não-aquosas. Alguns problemas observados na catálise ácida e básica como, dificuldade na separação do glicerol, ser necessário a remoção do catalisador ácido ou básico após a reação e, o óleo tem que estar livre de ácidos graxos e o catalisador livre de umidade na catálise alcalina, observa-se que no processo enzimático esses problemas podem ser facilmente suportados. Em particular, o glicerol formado é facilmente separado, e os ácidos graxos livres são facilmente convertidos em ésteres derivados do álcool (Fukuda *et al*, 2001). Em contrapartida, o custo de produção dessas enzimas é bem maior do que um catalisador alcalino, e o tempo necessário para se completar a reação é relativamente alto (maior do que 3 h).

Os processos catalisados por enzimas do tipo lipases são muito úteis, pois dão bons rendimentos, são razoavelmente estáveis e, geralmente, toleram reagentes orgânicos. As lipases apresentam grande eficiência na transesterificação tanto com álcoois de cadeia curta quanto de cadeia ramificada (Fukuda *et al*, 2001). Lipase do tipo *M. miehei* foi a mais eficiente na conversão de triglicerídeos com álcoois de cadeia curta (95-98 % de conversão), enquanto que a *C. Antarctica* foi a mais eficiente para a transesterificação com álcoois secundários originando ésteres alquílicos ramificados (61-84 % de conversão).

1.2.3.3.4- Processo Usando Catalisador Heterogêneo

Atualmente, poucos estudos têm sido feitos na síntese de catalisadores heterogêneos para a transesterificação de triglicerídeos. Isto porque baixas expectativas em termos de taxas de reação e prováveis reações paralelas indesejáveis tem desencorajado os pesquisadores da área. (Goodwin *et al*, 2005)

Tentativas para preparar sólidos ácidos e ou básicos com alta atividade para as reações de transesterificação tem sido relatadas na literatura.

A grande vantagem dos catalisadores heterogêneos é a fácil separação, enquanto que os catalisadores de fase homogênea requerem um pouco mais de trabalho para separar, de forma que o custo de produção do biodiesel e a recuperação do catalisador, álcool e glicerol se tornam mais barato (Shanks *et al*, 2003). Schurchardt *et al* testaram catalisadores heterogêneos básicos à base de guanidina obtendo-se rendimento em torno de 30%. Aranda *et al* fizeram testes catalíticos com a zeólita HY numa razão molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ igual a 80 (SAR=80) em meio heterogêneo com resíduo de ácido graxo do óleo de palma e obtiveram rendimento em torno de 80% usando metanol a uma temperatura de 140°C durante 1 hora. Furuta *et al* fizeram testes com catalisadores ácidos de tungstato de zircônio em alumina com óleo de soja e metanol e obtiveram rendimentos superiores a 90%. A grande desvantagem dos catalisadores ácidos e/ou básicos em fase heterogênea é que seus rendimentos ainda são baixos se comparados aos de fase homogênea e isto se deve a problemas relacionados à difusão, uma vez que sistemas heterogêneos se comportam como um sistema trifásico (óleo-metanol-catalisador) (Suarez *et al*, 2003).

1.2.3.3.4.1- Processo Usando Catalisador Heterogêneo de Nióbio

Materiais e compostos de nióbio estão tornando-se interessantes e importantes como catalisadores para várias reações. Como catalisadores, os compostos de nióbio apresentam características interessantes como (Tanabe, 2003):

- Efeito promotor: Os óxidos de nióbio podem ser adicionados em pequenas quantidades á outros catalisadores, aumentando a atividade catalítica, seletividade e prolongando a vida do catalisador.
- Efeito de suporte: Os óxidos de nióbio são usados como suporte de catalisadores metálicos ou óxidos metálicos.

- Propriedades redox : óxidos de nióbio e misturados apresentam propriedades oxidantes que os tornam interessantes como catalisadores redox.
- Propriedades ácidas: Catalisadores ácidos sólidos à base de nióbio são interessantes, pois apresentam alta acidez de Bronsted. O ácido nióbico como é conhecido ($\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) apresenta acidez equivalente a 70 % do ácido sulfúrico quando calcinado a temperaturas relativamente baixas (100-300 °C). Quando calcinado a temperaturas maiores que 500 °C, as propriedades ácidas diminuem devido à cristalização da forma amorfa do óxido de nióbio para uma forma γ cristalina (Ziolek e Nowak , 1999).

Também é relatado na literatura que a acidez do ácido nióbico é aumentada para 90 % da acidez equivalente ao ácido sulfúrico, quando tratado com ácido sulfúrico ou ácido fosfórico (Tanabe, 2003). Uma possível reação que ocorre entre o ácido fosfórico e o óxido de nióbio na superfície da matriz é apresentada abaixo (Francisco *et al*, 2004):



A grande vantagem do tratamento do ácido nióbico com ácido fosfórico é que mesmo a temperaturas relativamente altas (600 °C) a superfície ácida é mantida, mostrando assim, uma alta estabilidade para a atividade catalítica (Francisco *et al*, 2004).

Devido a esta acidez e comparado com vários sólidos ácidos, o ácido nióbico parece ser mais adequado como catalisador para a reação de esterificação mostrando 100 % de seletividade e 72 % de conversão na esterificação do ácido acético com etanol a 120 °C em 24 h de reação.(Tanabe e Okazaki, 1995).

Suarez *et al*, testaram uma série de catalisadores derivados do ácido nióbico sendo alguns tratados com ácidos inorgânicos para a reação de transesterificação do óleo de soja usando etanol e o rendimento máximo obtido foi de 12 % a 80 °C sob refluxo em 3 horas de reação.

1.2.3.3.4.2- Processo Usando Catalisador Heterogêneo Mesoporoso (MCM-41 e MCM-48).

Em 1992 pesquisadores da Mobil prepararam materiais hexagonalmente empacotados denominados de MCM-41 (*Mobil's Composition Matter 41*). Essas peneiras moleculares são formadas por um mecanismo LCT (*Liquid Crystal Templating*) (Figura 3). Esse mecanismo é altamente dependente das propriedades do surfactante que agirá como molde (*template*) para a organização das micelas, mas outras fases como a fase cúbica designada pela Mobil como MCM-48 (*Mobil's Composition Matter -48*) também podem ser formadas (Beck *et al*, 1992). Os diâmetros desses poros variam em função do comprimento da parte hidrofóbica da cadeia do surfactante. Após a calcinação, esses materiais mesoestruturados exibem arranjos ordenados dos poros e não exibem qualquer cristalinidade.

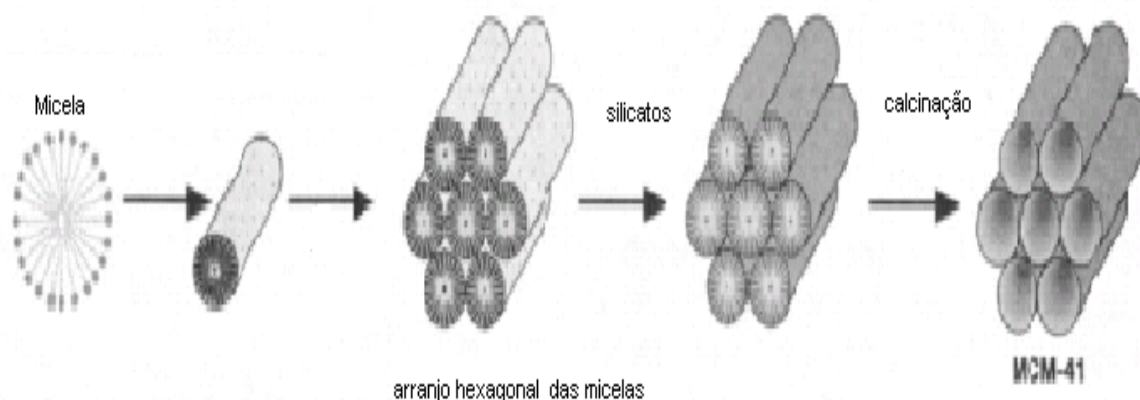


Figura 3- Mecanismo de formação da MCM-41 pelo método LCT.

Podem-se gerar estruturas MCM-41 ácidas através da incorporação de alumínio na rede do material mesoporoso, seguida pela troca iônica com íons NH_4^+ . A acidez da MCM-41 depende diretamente da natureza e quantidade de alumínio na estrutura (Tuel *et al*, 2006). Aumentando-se a quantidade de alumínio na rede, a acidez será maior, pois os sítios ácidos de Bronsted são resultados dos alumínios tetraédricos presentes. Entretanto, muitos estudos experimentais mostram que a acidez da MCM-

41 rica em alumínio não é tão alta como esperada, por causa da calcinação após a troca iônica com NH_4^+ gera uma desaluminação do material.

Em contraste com a MCM-41 que apresenta um sistema unidimensional de canais, a estrutura MCM-48 apresenta um sistema de canais tridimensional. A grande vantagem desses sistemas tridimensionais é a presença de um material altamente poroso e acessível aos seus sítios no interior dos poros até mesmo se parte dos poros não puderem ser usados devido a algum tipo de bloqueio. Em comparação com a MCM-41, a síntese da MCM-48 é mais difícil, fato esse responsável por poucas pesquisas com esse tipo de material.

1.3- Microondas

A energia das microondas é uma forma de energia eletromagnética, com ondas de alta frequência, correspondendo a uma faixa de 300 MHz a 300 GHz (Kingman e Al-Harashseh, 2004)

A aceleração das reações pela exposição às microondas resulta de interações de onda-matéria conduzindo a efeitos térmicos (que pode ser facilmente estimado pelos efeitos de temperatura) e os efeitos específicos (não puramente térmicos) (Loupy e Perreux, 2001).

Os efeitos térmicos são resultados das interações dipolo-dipolo entre moléculas polares e o campo eletromagnético alternante, devido a uma dissipação de energia como resultado da agitação e atrito de moléculas quando dipolos mudam suas orientações a cada alteração do campo eletromagnético a uma alta frequência (Figura 4).

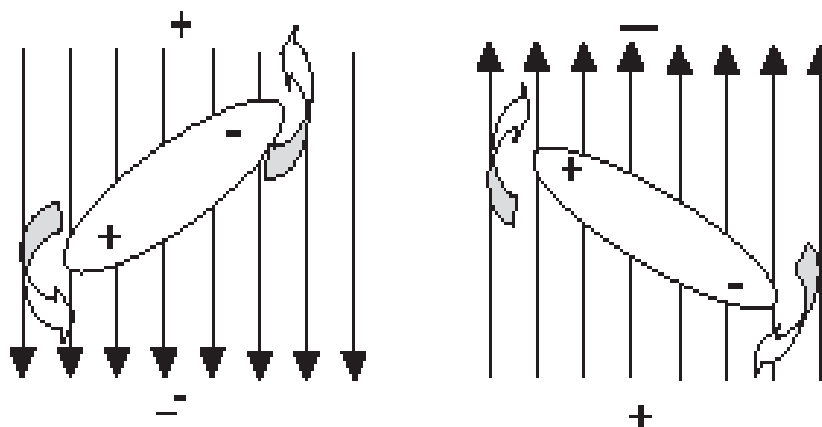


Figura 4- Efeito do alinhamento do dipolo em função do campo elétrico aplicado.

Essa dissipação de energia permite uma repartição muito mais regular na temperatura quando comparado ao aquecimento térmico. Para produtos líquidos, só moléculas polares absorvem seletivamente as microondas, sendo as moléculas não-polares inertes (que apresentam valores de momento de dipolo nulo). A Tabela 6 apresenta alguns líquidos que foram expostos à radiação microondas durante 1 min submetidos a uma potência de 600 W, observa-se que alguns líquidos como CCl_4 e $n\text{-C}_6\text{H}_{14}$ não são influenciados pelas microondas pois são moléculas que apresentam valores de momento de dipolo nulo. (Loupy e Perreux, 2001)

Tabela 6- Efeitos térmicos de algumas moléculas quando expostas a radiação de microondas a 600W e 25°C.

Molécula	Temperatura final após 1min radiação (°C)	Ponto de ebulição (°C).	Momento de dipolo (Debye)
H_2O	81	100	5,9
EtOH	78	78	5,8
DMF	131	153	10,8
$n\text{-C}_6\text{H}_{14}$	25	98	0,0
CCl_4	28	77	0,0

Fonte: (Perreux e Loupy, 2001)

Os efeitos específicos podem ser encarados tendo origens múltiplas. Esses efeitos podem ser racionalizados levando-se em consideração a lei de Arrhenius, através da expressão: $[K=Ae^{-\Delta G/RT}]$ e cada termo desta equação pode sofrer alguma modificação (Perreux e Loupy, 2001).

Dois termos desta equação são importantes, o primeiro é o termo A que representa a probabilidade de impactos moleculares. Devido à orientação mútua dos dipolos através do campo elétrico aplicado, os dipolos irão colidir mais freqüentemente (causando a fricção das moléculas), implicando em um aumento no valor de A. O segundo parâmetro e mais importante é a diminuição do valor da energia livre de Gibbs (ΔG). Como $\Delta G = \Delta H - T \Delta S$; o termo $- T \Delta S$ aumenta em função da maior organização dos dipolos (alinhamento em função do campo aplicado) se comparado com o aquecimento tradicional.

Há relatos provando que as microondas apresentam uma maior eficiência do que o aquecimento tradicional na ativação das reações de transesterificação com catálise homogênea, pois eles permitem uma redução do tempo de reação e temperatura nas mesmas condições de operação. (Kaddouri *et al*, 2004)

Dall'Oglio *et al* fizeram a reação de transesterificação de óleo/gordura usando metanol e H_2SO_4 em vários tempos de irradiação. Foi constatado que após 15 min de reação, o sistema atingiu seu máximo de conversão.

2. OBJETIVOS

Testar a viabilidade de produzir biodiesel a partir do óleo de soja utilizando radiação na faixa das microondas e aquecimento convencional como fontes de aquecimento em presença de catalisadores básicos e ácidos tanto homogêneos como heterogêneos.

Realizar a caracterização e quantificação do produto utilizando a técnica de ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN-¹H) quando possível.

Comparar a eficiência da catálise homogênea com a heterogênea, e observar o comportamento dos catalisadores heterogêneos contendo nióbio, quando tratados com ácidos inorgânicos como o ácido sulfúrico e o ácido fosfórico.

3- EXPERIMENTAL

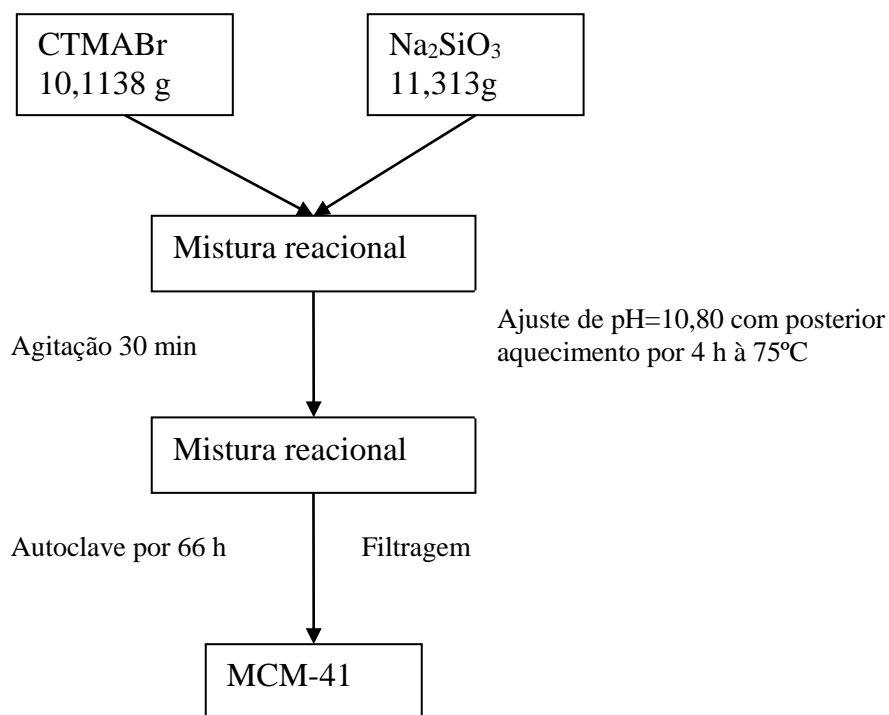
3.1- Síntese dos Catalisadores Básicos e Ácidos Heterogêneos para a Produção de Biodiesel.

3.1.1- Síntese dos Catalisadores Básicos: MCM-41 e MCM-48.

3.1.1.1- Síntese da MCM-41

Agitou-se 10,1138 g do direcionador brometo de cetiltrimetilamônio (CTMABr) (AKROS) em 20,5 mL de água destilada durante 12 horas. Em um béquer dissolveu-se 11,313 g de silicato de sódio Na_2SiO_3 (Nuclear) em 37,0 mL de água. Após a dissolução completa do silicato de sódio, misturou o CTMABr a essa solução, lavando-se os resíduos com 42,5 mL de água destilada. O sistema manteve-se agitando por 30 min.

Após os 30 min de agitação, o pH do meio foi ajustado para 10,8 com ácido acético. Todo o sistema foi levado ao banho-maria em óleo de silicone para agitar por um período de 4 horas, numa temperatura de 75 °C. O sistema foi autoclavado e levado à estufa à 150 °C por 66 horas. Retirou-se os autoclaves e filtrou-se o produto sólido obtido. O fluxograma abaixo mostra o esquema de síntese utilizado.



Fluxograma 1- Fluxograma de síntese da MCM-41.

3.1.1.2- Síntese do MCM-48

Em um béquer de 250 mL, adicionou-se 1,2600 g de KOH em 50 mL de água destilada, e agitou até a completa dissolução. Em seguida, foi adicionado 9,5247 g de tetraetoxiortossilicato (TEOS) e deixou-se agitar por um período de 10 min. A essa mistura foi adicionado 10,6138 g de CTMABr, e deixou-se agitar por mais 30 min. Todo o sistema foi lavado, autoclavado e levado à estufa à 115 °C por um período de 72 horas.

3.1.2- Síntese dos Catalisadores Ácidos Heterogêneos

3.1.2.1- Síntese da [H]Al/MCM-41.

Deixou-se agitar 10,1138 g do direcionador brometo de cetiltrimetilamônio (CTMABr) (AKROS) em 20,5 mL de água destilada durante uma noite. Em um béquer dissolveu-se 11,313 g de silicato de sódio Na_2SiO_3 (Nuclear) em 37,0 mL de água. Após a dissolução completa do silicato de sódio, adicionou-se 0,5850 g de isopropóxido de alumínio (fonte de alumínio) e agitou-se por 10-15 min. Após esse tempo misturou-se o CTMABr a essa solução, lavando-se os resíduos com 42,5 mL de água destilada. O sistema foi mantido sob agitação por 30 min.

Após os 30 min de agitação, o pH do meio foi ajustado para 10,8 com ácido acético. Todo o sistema foi levado ao banho-maria em óleo de silicone para agitar por um período de 4 horas, numa temperatura de 75 °C. O sistema foi autoclavado e levado à estufa a 150 °C por 66 h. Retirou-se as autoclaves e filtrou-se o produto sólido obtido.

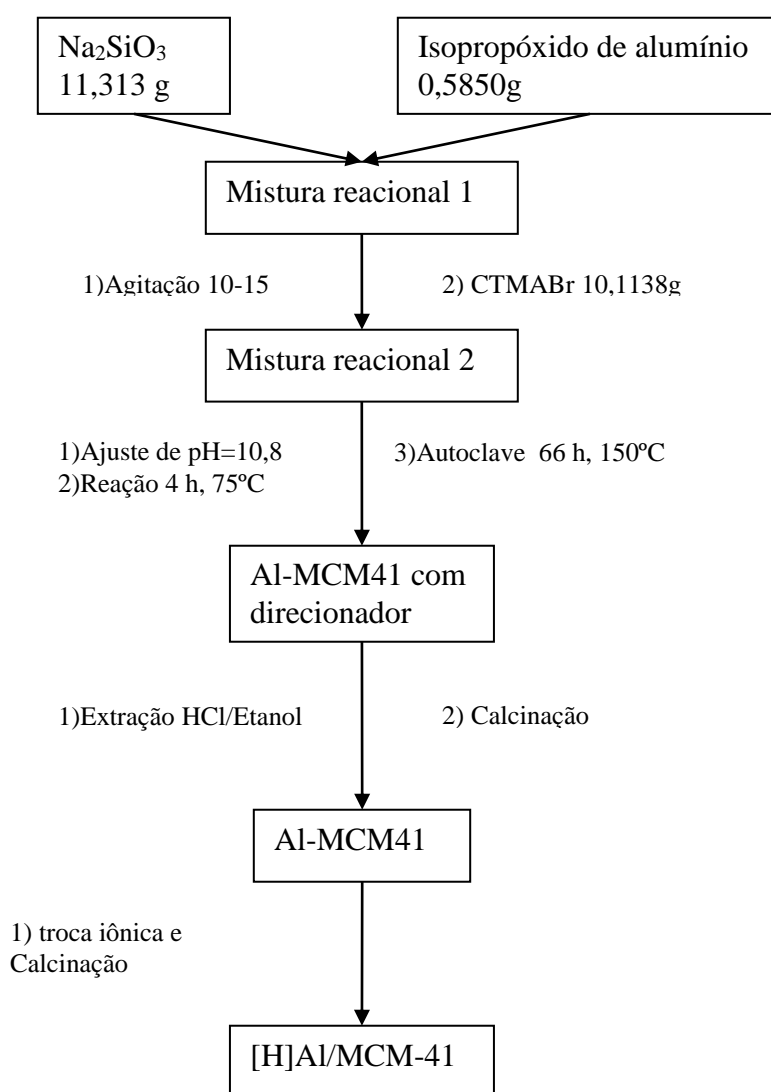
A remoção do direcionador foi feita em duas etapas: A primeira consistiu na extração por 40 horas com 25,0 mL de HCl concentrado em etanol formando 1 L de solução. Essa extração ocorreu no aparelho extrator Soxhlet.

A segunda etapa foi a calcinação da amostra. As condições usadas foram: Inicialmente sob fluxo de N_2 aumentou-se a temperatura até 150 °C que permaneceu por 1 hora. Em seguida, a temperatura foi elevada a 500 °C, onde, após uma hora nesta temperatura, o gás foi trocado para ar sintético e a calcinação permaneceu por mais 15 horas.

Para acidificar a Al/MCM41 foi feita a troca iônica. A troca iônica ocorreu com uma solução 1,0 mol/L de NH_4NO_3 . Para cada grama de material utilizado, usou-se 100 mL da solução preparada, num sistema de agitação sem aquecimento por 24 horas.

A solução foi filtrada e a Al/MCM-41 foi seco à temperatura ambiente. O processo se repetiu por mais três vezes (quatro ao todo).

Após a troca iônica, foi feita a calcinação da amostra. As condições usadas foram: Inicialmente sob fluxo de N_2 aumentou-se a temperatura até $150\text{ }^\circ\text{C}$ que permaneceu por 1 hora. Em seguida, a temperatura foi elevada a $500\text{ }^\circ\text{C}$, onde, após uma hora nesta temperatura, o gás foi trocado para ar sintético e a calcinação permaneceu por mais 2 horas. O fluxograma 2 descreve o processo de síntese da Al/MCM-41 com 5 % de alumínio.

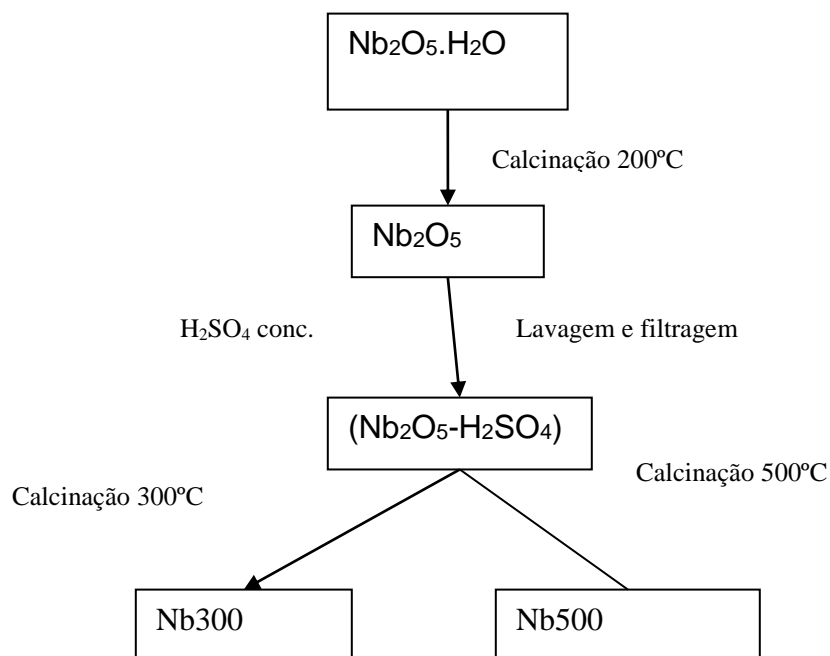


Fluxograma 2- Fluxograma de síntese da [H]Al/MCM-41 ácida.

3.1.2.2- Sínteses dos Catalisadores Nb300 e Nb500.

Como fonte de nióbio, foi usado o pentóxido de nióbio ($\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) da Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração (CBMM) Inicialmente, calcinou-se o pentóxido de nióbio hidratado a 200 °C numa mufla por um período de 4 horas. Depois de resfriado à temperatura ambiente, colocou-se 1 g (Nb_2O_5) calcinado com 50,0 mL de uma solução de H_2SO_4 concentrado num balão de fundo redondo que foi levado a uma chapa de aquecimento com sistema de refluxo. O sistema permaneceu em refluxo a 70 °C por um período de 24h. A solução foi filtrada e o sólido lavado com bastante água destilada (até o pH do filtrado ficar neutro) e, posteriormente, seco na estufa à 100 °C. O catalisador resultante foi dividido em duas partes, sendo calcinados posteriormente na mufla sob ar. O primeiro foi calcinado a 300 °C e será designado por Nb300 e o segundo foi calcinado a 500 °C e será designado por Nb500 .

O fluxograma 3 apresenta a síntese do catalisador.



Fluxograma 3- Síntese do catalisador de nióbio sulfatada com H_2SO_4 4,0 mol/L e calcinada à 300 °C e 500 °C.

3.1.2.3- Síntese do Catalisador NbSO₄.

Colocou-se 1 g (Nb₂O₅.nH₂O) não calcinado com 50,0 mL de H₂SO₄ concentrado num balão de fundo redondo que foi levado a uma chapa de aquecimento com sistema de refluxo. O sistema permaneceu em refluxo a 70 °C por um período de 24h. A solução foi filtrada e o sólido lavado com bastante água destilada (até o pH do filtrado ficar neutro) e, posteriormente, seco na estufa a 100 °C. o catalisador será designado por NbSO₄.

3.1.2.4- Síntese do Catalisador NbPO.

Para a síntese do catalisador NbPO tomou-se 2,3334 g do pentóxido de nióbio hidratado e refluxou-se com 50 mL de uma solução de ácido fosfórico 1,5 mol/L durante 5 horas numa temperatura de 70°C. O sólido obtido foi filtrado e lavado com água destilada (até o pH do filtrado ficar neutro) e seco na estufa à 100°C durante dois dias. Este catalisador será designado por NbPO.

3.2 Caracterização dos Catalisadores Heterogêneos

Os catalisadores heterogêneos foram caracterizados por: difração de raios-X, medidas de área superficial, Termodesorção Programada de Amônia (TPD de amônia), Fluorescência de raios-X e espectroscopia no infravermelho. Antes de cada análise, as amostras básicas foram levadas à estufa à 70 °C por 5 horas e as amostras ácidas foram levadas à estufa à 120 °C por 5 horas.

3.2.1- Difração de raios-X.

Os catalisadores foram caracterizados no difratômetro de raios-X de baixo ângulo (Shimadzu XD3) localizado no Instituto de Química da Unicamp. Usou-se radiação $K\alpha$ de Cu ($1,54 \text{ \AA}$ e 40,0 KV e 30 mA) numa taxa de $2^\circ/\text{min}$.

3.2.2- Adsorção-Dessorção de N_2 .

As medidas de área específica e volume de poros foram realizadas no equipamento Autosorb Quantachrome 1 localizado no Instituto de Química da Unicamp. As isotermas foram obtidas na temperatura do nitrogênio líquido (77 K), utilizando N_2 como adsorvato. Os valores da área específica foram calculados pelo método BET ($p/p_0 = 0,05-0,30$) e o volume de poros foi calculado pelo método BJH.

3.2.3- Medida de acidez por Termodesorção Programada (TPD- NH_3).

A análise qualitativa de acidez das amostras foi feita por termodesorção programada (TPD- NH_3). A amostra do catalisador sólido foi colocada dentro de um reator tubular de quartzo dentro de um forno com sistema de programação de aquecimento. Inicialmente passou-se o gás He por um período de 20 min, numa vazão de 30 mL/s (pressão de 20 psi) até 100 °C. Posteriormente, passou-se amônia por 20 min na mesma vazão e pressão de 30 psi (numa temperatura de 100 °C). Em seguida, passou-se novamente He até o final da operação. A rampa de aquecimento consistiu em: de 0 a 100 °C em 10 min, o sistema permaneceu a 100 °C por 4 h. Após esse patamar a temperatura foi elevada a 500 °C em 1 h e 20 min onde permaneceu nesta temperatura por 1 hora. O equipamento está localizado no laboratório de catálise da UENF.

3.2.4- Fluorescência de raios-X e Espectroscopia no Infravermelho.

As análises elementares dos teores dos elementos nas respectivas amostras foram feitas por fluorescência de raios-x no espectrômetro de energia dispersiva de raios-x, EDX-700 da marca Shimadzu, localizado no LECIV na UENF.

As análises por infravermelho utilizando-se um espectrômetro da marca Shimadzu, modelo 8380 localizado na UENF. A região do espectro analisada foi de 400 cm^{-1} a 3500 cm^{-1} . Todos os catalisadores com propriedades ácidas foram analisados. Antes de cada análise, as amostras eram secas à $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ na estufa e prensadas a 8 ton/cm^2 por 10 min e analisadas sob forma de pastilha de KBr, grau espectroscópico.

3.3- Testes Catalíticos com os Catalisadores Heterogêneos.

Os ensaios catalíticos com os catalisadores heterogêneos com propriedades básicas (MCM-41 e MCM-48) foram realizados em um sistema de refluxo com chapa de aquecimento e agitação numa temperatura de $65\text{ }^{\circ}\text{C}$. As condições do ensaio catalítico para a transesterificação foram; 2,000 g de óleo de soja Liza, 7,00 mL de metanol e 0,3000 g de catalisador. Para os catalisadores heterogêneos com propriedades ácidas ([H]Al/MCM-41, Nb300, Nb500, NbSO₄ e NbPO), além das mesmas condições para a reação de transesterificação citada acima, foi feita também a esterificação do ácido oléico usando-se 1,00 mL do ácido ao invés do óleo de soja, mantendo-se as quantidades de metanol e catalisador.

3.4 Testes Catalíticos Realizados com Catalisadores AcidoBásicos Homogêneos.

Os catalisadores homogêneos utilizados para a reação de transesterificação foram o NaOH e o ácido *p*-toluenossulfônico.

3.4.1- Ensaios Catalíticos com NaOH.

Os ensaios catalíticos foram realizados em um tubo 300 mL de polietileno (Nalgon) com tampa de rosca ao qual foram adicionados 20,0 g de óleo de soja comercial extra-filtrado (Liza). Adicionou-se 6,0 mL de etanol (Vetec ou Synth) ou metanol (Vetec) e 0,20 g de NaOH (Vetec). Todos os reagentes foram utilizados sem purificação adicional. Os estudos cinéticos foram feitos em bateladas separadas. O tubo foi pesado, fechado e colocado no interior do forno de microondas Brastemp com capacidade de 27 L. O forno foi ligado na potência mínima (150 W) durante vários tempos de irradiação. Para evitar o superaquecimento e que a pressão gerada causasse o rompimento do tubo, a cada 4 min de irradiação, o tubo foi retirado do forno, agitado manualmente e deixado em repouso sobre a bancada para resfriar por aproximadamente 2 min. Em seguida, o tubo foi recolocado no forno e o processo se repetiu até o tempo total desejado. Ao término do tempo, o tubo foi novamente pesado e aberto depois que o líquido reacional se aproximou da temperatura ambiente.

3.4.2- Ensaios Catalíticos com Ácido *p*-toluenossulfônico.

Os ensaios usando o ácido *p*-toluenossulfônico como catalisador homogêneo foram realizados no mesmo tubo de polietileno e sob as mesmas condições descritas acima, tendo sido usado 0,950 g do ácido de marca Vetec.

3.4.3- Caracterização por Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (RMN-¹H)

Amostras para RMN foram preparadas adicionando-se o líquido reacional obtido (dos testes catalíticos realizados com ácido e base) a um tubo de RMN contendo clorofórmio deuterado. Os espectros foram medidos numa frequência de 400 MHz no equipamento JEOL Eclipse +400 e os sinais do solvente foram utilizados como referência interna com deslocamento químico $\delta_{\text{H}} = 7,25$ ppm. Foram feitas 8 varreduras numa temperatura de 25°C.

3.4.4 -Caracterização por Cromatografia Gasosa Acoplada ao Espectrômetro de Massas.

Amostras do biodiesel metílico e etílico preparado na catálise alcalina como descrito no item 3.1 foram analisadas por cromatografia gasosa acoplada a um espectrômetro de massas. Uma alíquota do produto foi diluída em diclorometano. Algumas gotas desta solução foram adicionadas a uma coluna cromatográfica de sílica com altura de cerca de 8 cm, que foi eluída com aproximadamente 30 mL de diclorometano (CH₂Cl₂). Fez-se necessário este procedimento para evitar a injeção no cromatógrafo de eventuais impurezas não-voláteis, principalmente, óleo de soja não reagido e/ou sal do éster eventualmente formado na reação.

Depois de recolhida toda a solução adicionada, foi aplicada a uma placa de cromatografia de camada fina amostras do produto antes e depois da purificação, procedimento que revelou a eliminação de algumas impurezas da amostra original. Injetou-se, em seguida, 1 μL do eluído em um cromatógrafo GC-17A, marca Shimadzu equipado com uma coluna capilar DB-5 (30 m, 0,25 mm de diâmetro interno) com uma taxa de aquecimento de 20°C/min desde uma temperatura inicial de 100°C até 300°C onde permaneceu por 20 min. A temperatura do injetor e do detector/interface usada foi de 300°C. O tempo total de análise foi de 30 min.

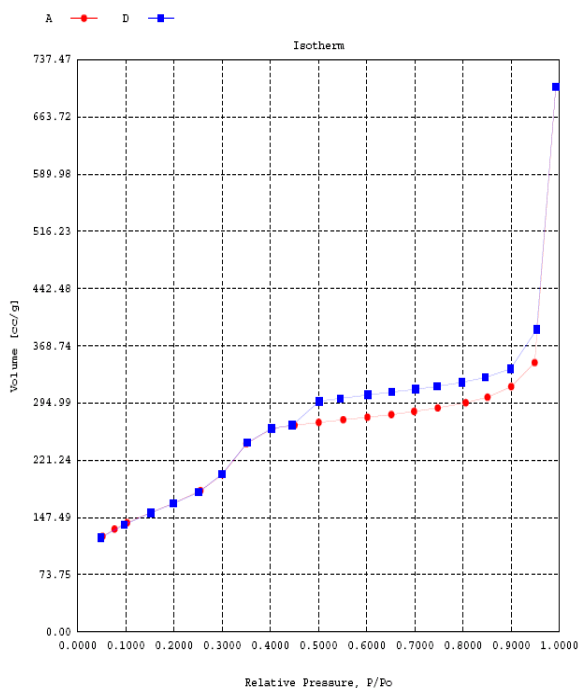
4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1- Resultados da Caracterização dos catalisadores Heterogêneos.

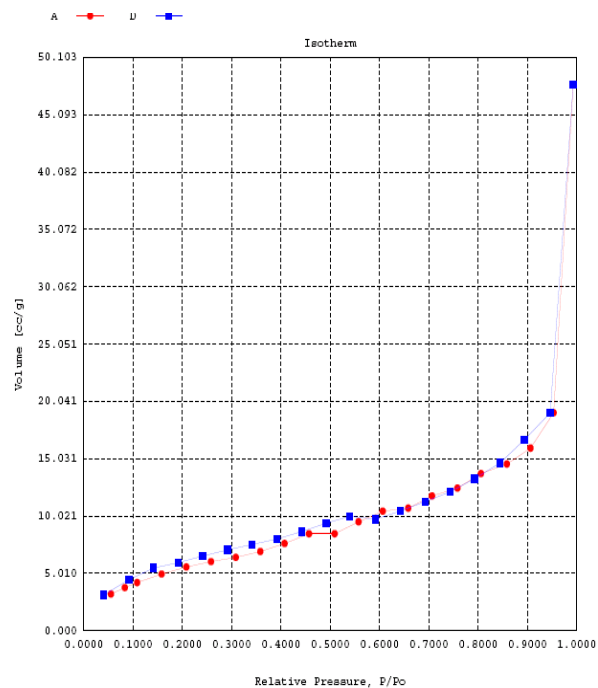
4.1.1- Resultados de adsorção de N₂ e por Fluorescência de raios-X

As isotermas de adsorção-dessorção de N₂ a 77 K foram obtidas para os materiais sintetizados, exceto para os materiais NbSO₄ e NbPO que não foi possível fazer suas medidas, devido a um problema mecânico no equipamento. Segundo Antonelli *et al*, o ácido nióbio quando tratado com ácidos inorgânicos como H₂SO₄ e H₃PO₄, apresentam valores de área superficial em torno de 5 m²/g, ou seja, valores bem menores daqueles apresentados para os catalisadores de nióbio da Tabela 9. As isotermas de adsorção para todos os materiais estão apresentados na Figura 5. A partir delas, foi possível obter informação a respeito da área específica através do modelo BET, distribuição e volume de poros calculados pelo modelo BJH (Tabela 9). Uma área específica elevada pode prover uma maior acessibilidade dos reagentes aos seus sítios ativos. A isoterma de adsorção é obtida medindo-se quantidades de N₂ adsorvido pelo aumento de pressão até o valor de $(p/p_o \approx 1)$. Por outro lado, fazendo-se o caminho inverso pela diminuição progressiva da pressão, obtém-se a isoterma de dessorção. Em algumas situações, as curvas de adsorção-dessorção não coincidem. A não coincidência das curvas de adsorção-dessorção é chamada de histerese. A histerese é um fenômeno que resulta na diferença entre o mecanismo de condensação e evaporação do N₂ adsorvido e está relacionada com a uniformidade dos poros. A presença de histerese indica uma não uniformidade de poros, enquanto que a ausência indica a presença de poros uniformes. O catalisador [H]Al/MCM-41 apresenta isoterma do tipo IV (segundo a nomenclatura da IUPAC proposta por Braunauer, Deming, Deming e Teller (BDDT)) que são típicas de materiais mesoporosos (Figura 5a). As demais isotermas são características de materiais não-porosos ou macroporosos. As isotermas correspondentes aos catalisadores MCM-41 e MCM-48 (Figuras 5b e 5c) apresentaram essas isotermas devido à presença do cátion CTA⁺ (cetiltrimetilamônio) que é o direcionador de estrutura (*template*) que não

foi removido por uma calcinação para gerar a estrutura básica do material, que pode ter causado uma diminuição dos canais da estrutura mesoporosa. Esse fato pode ter inativado o catalisador, uma vez que os resultados dos ensaios catalíticos com esses catalisadores básicos não apresentaram qualquer conversão em ésteres metílicos pela reação de transesterificação. A Tabela 7 fornece os resultados de área específica (BET), volume e diâmetro de poros obtidos a partir das respectivas isotermas de adsorção.



(a)



(b)

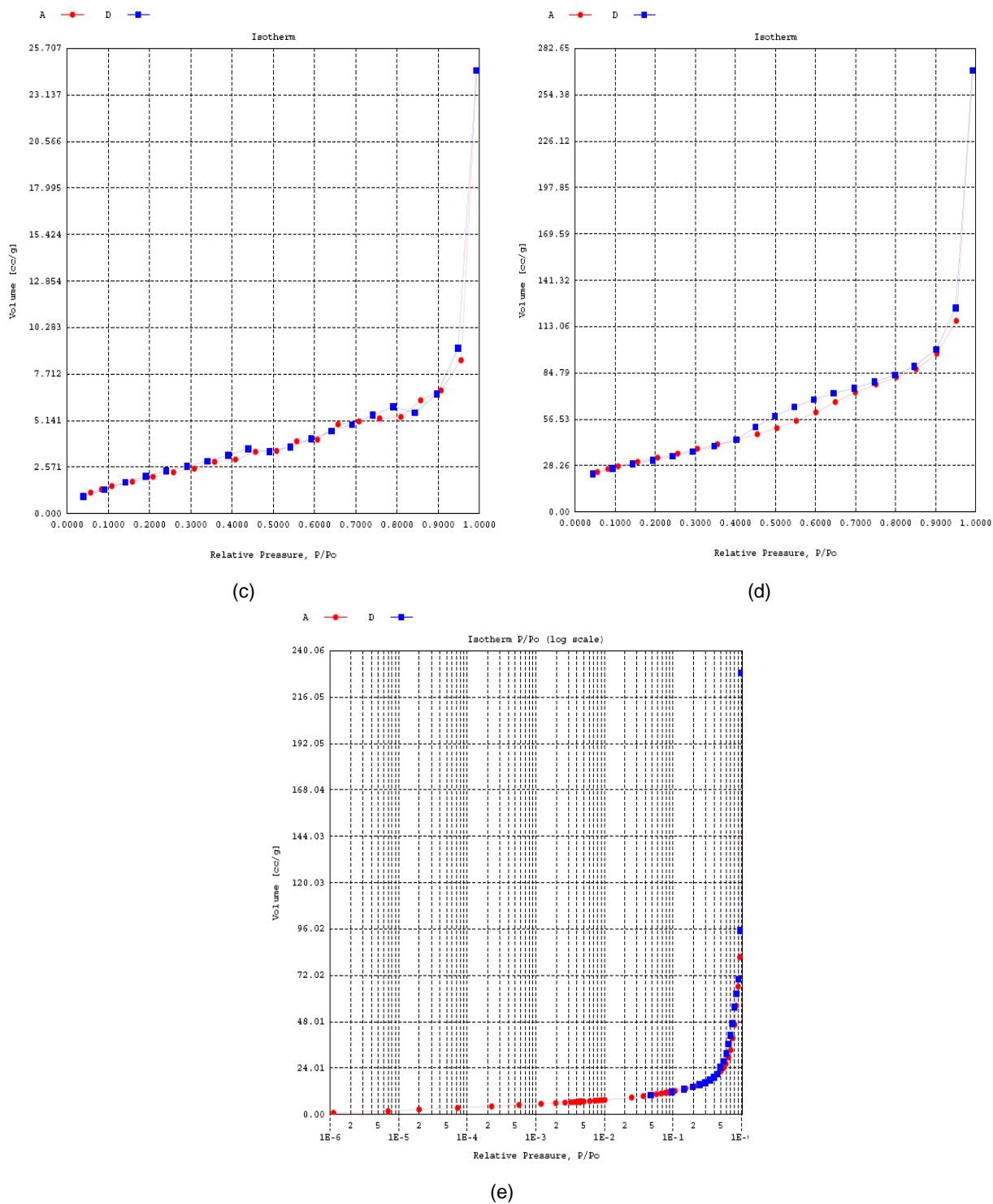


Figura 5- Isothermas de adsorção-dessorção para os catalisadores: a) [H]A/MCM-41, b) MCM-41 c) MCM-48, d) Nb300 e e) Nb500.

Tabela 7- Valores de área específica, volume e diâmetro de poros dos catalisadores heterogêneos.

Catalisador	Área específica BET (m ² /g)	Volume de poros BJH (cm ³ /g)	Diâmetro de poro BJH (Å)
[H]Al/MCM-41	627	1,089	69,5
Nb-300	119	0,42	140
Nb-500	53,4	0,36	266
MCM-41	8.32	0,038	183
MCM-48	21,2	0,074	140

A medida de análise elementar por fluorescência de raios-x dos catalisadores é exibida na Tabela 8. Observa-se que os catalisadores Nb300 e Nb500 não apresentaram qualquer traço de enxofre, enquanto que o catalisador NbSO₄ apresenta um teor de enxofre de 15,37 % (valor fornecido pelo software do aparelho). De acordo com o *Handbook of chemistry and physics*, o ácido nióbico após a calcinação não sofre ataque do H₂SO₄ mesmo sendo concentrado, mas sofrerá o ataque se não for calcinado.

Tabela 8 -Análises elementares dos catalisadores heterogêneos por fluorescência de raios-X.

Catalisado	Teor de Nb (%)	Si (%)	Al (%)	S (%)	Teor de P (%)
AlMCM-41	-	90,56	4,53	3,60	-
MCM-41	-	94,64	-	3,78	-
MCM-48	-	83,90	-	4,08	-
Nb-300	100,00	-	-	-	-
Nb-500	99,76	-	-	-	-
NbSO ₄	84,63	-	-	15,37	-
NbPO	97,38	-	-	-	2,62

4.1.2- Caracterização do Catalisador [H]Al/MCM-41

A Figura 6 apresenta um difratograma da amostra [H]Al/MCM-41 antes da calcinação e depois da calcinação. A presença de três reflexões entre 1° - 5° em 2θ é uma característica de estruturas de longos canais organizados e empacotados hexagonalmente (Tuel *et al*, 2006). O difratograma da estrutura antes da calcinação (curva a) apresenta uma linha intensa correspondendo às reflexões do plano d_{100} com dois picos pouco intensos indicando os planos d_{110} e d_{200} .

Para a amostra calcinada (curva b), depois de repetidas trocas iônicas com NH_4NO_3 1,0 mol/L, observa-se que as reflexões dos planos d_{100} com dois picos pouco intensos correspondentes aos planos d_{110} e d_{200} são mantidos. Assim, pode-se afirmar que a estrutura do material manteve-se organizada após a troca iônica e calcinação.

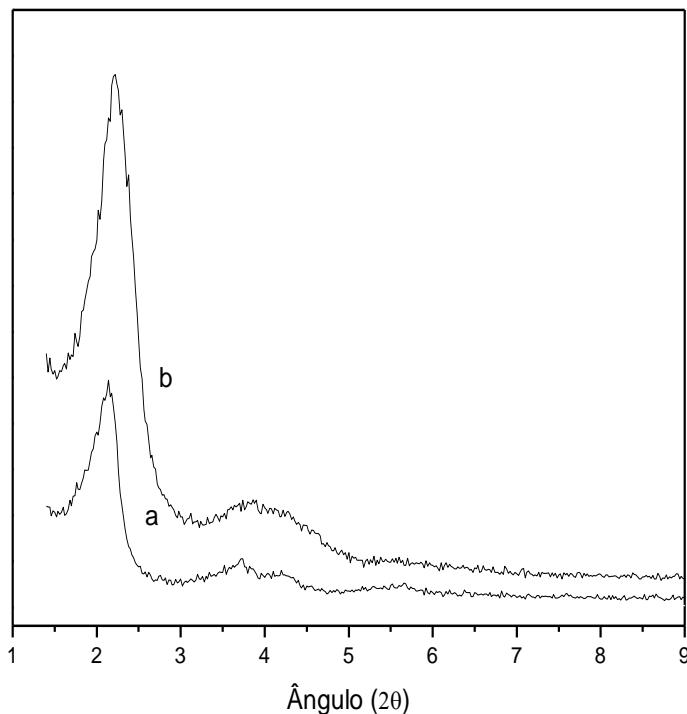


Figura 6- Difratogramas da MCM-41 impregnada com Al. A curva (a) representa o catalisador antes da troca iônica e calcinação e a curva (b) representa o catalisador após a troca iônica e calcinação.

A Figura 7 apresenta um perfil de dessorção de amônia do catalisador [H]Al/MCM-41 após a troca iônica e calcinação. A técnica de Dessorção a Temperatura Programada de amônia (TPD-NH₃) nos fornece informações sobre a acidez do catalisador, através das medidas da “força ácida” do material.

A “força ácida” de um sólido corresponde à energia de ligação adsorvato-adsorvente e, geralmente, faz-se analogia com energia de dissociação das ligações químicas. Quanto maior a energia de ligação maior será a força ácida do sólido.

Analisando a escala de unidades arbitrárias (u.a), percebe-se que a quantidade de amônia dessorvida foi pequena, indicando uma baixa acidez do catalisador. Isto poderá ser comprovado comparando-se a atividade catalítica deste catalisador na reação de esterificação do ácido oléico com os demais catalisadores.

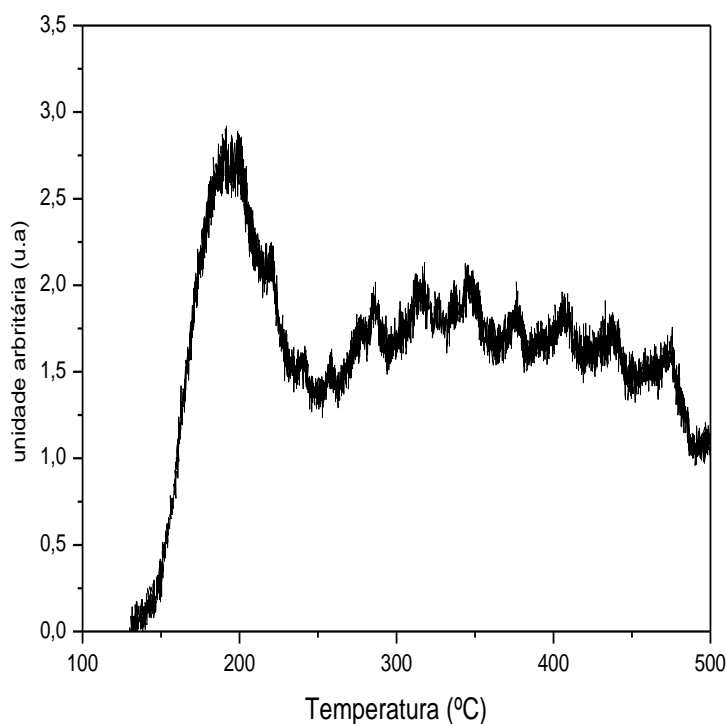


Figura 7- Perfil de dessorção de amônia para a amostra [H]Al/MCM-41.

4.1.3- Caracterização dos Catalisadores Nb300 e Nb500.

A Figura 8 representa os difratogramas dos catalisadores Nb300 (Figura 8a) e Nb500 (Figura 8b). Para o catalisador Nb300 a estrutura é amorfa e para o catalisador Nb500 aparece uma fase cristalina hexagonal cujos picos correspondem somente ao óxido de nióbio (Nb_2O_5) que foi a nossa matriz, não havendo indícios de qualquer pico correspondente a alguma espécie sulfatada. A comparação foi feita com o banco de dados do JCPDS (*Joint Committee on Powder Diffraction Standards*).

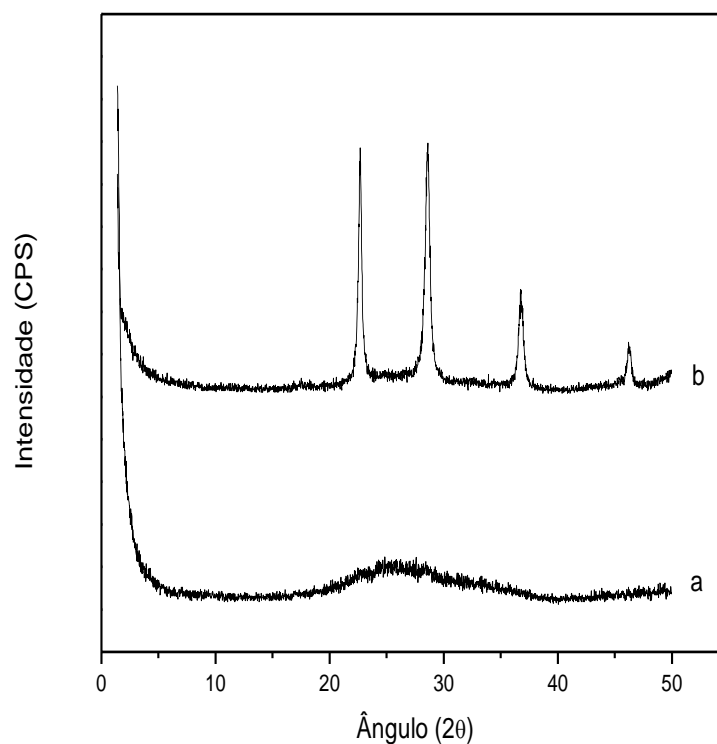


Figura 8- Cromatogramas dos catalisadores : a) Nb300 e b) Nb500.

Os perfis de dessorção de amônia para as amostras Nb300 e Nb500 estão apresentados nas Figuras 9a e 9b. Estas amostras apresentaram intensidades próximas na escala de unidades arbitrárias, mas de pouca intensidade, indicando uma baixa dessorção de amônia e uma pequena acidez dos catalisadores.

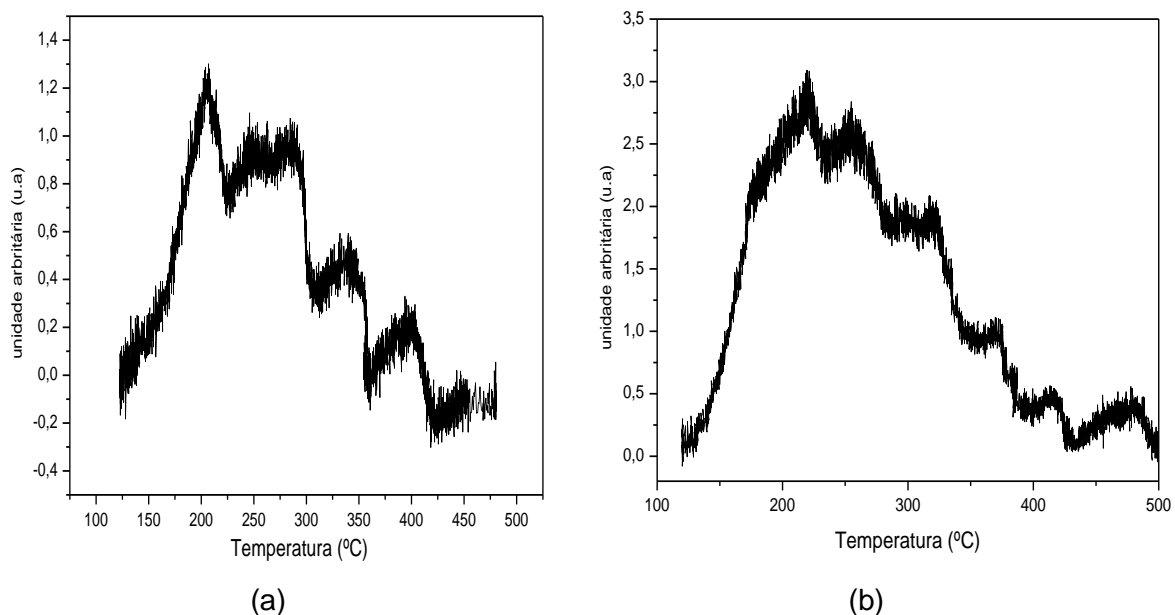


Figura 9- Perfis de dessorção de amônia das amostras a) Nb300 e b) Nb500.

Os espectros de infravermelho são apresentados na Figura 10. A Figura 10a corresponde à matriz $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ da CBMM e servirá como padrão. As Figuras 10b e 10c correspondem às amostras Nb300 e Nb500, respectivamente. Comparando-se os espectros da matriz e da amostra Nb300, observa-se que não há diferença entre os espectros. Assim, pode-se afirmar que não há qualquer modificação no catalisador Nb300 em relação à amostra matriz. A Figura 10c correspondente à amostra Nb500 apresenta três picos novos em 853 cm^{-1} , 1053 cm^{-1} e em 1205 cm^{-1} , que segundo a literatura (Jardim *et al*, 1997), podem ser atribuídos aos óxidos de enxofre na superfície. É bem provável que os óxidos de enxofre estejam em pequenas concentrações no catalisador, uma vez que a análise elementar por fluorescência de raios x (Tabela 10) apresentou teor zero de enxofre, o que nos leva a crer que a quantidade SO_x é tão pequena que estava fora do limite de detecção do aparelho. E ainda, o difratograma da amostra Nb500 (Figura 8), não apresentou qualquer modificação estrutural do catalisador. Assim, esses picos novos da amostra Nb500 são atribuídos aos SO_x presentes em pequena quantidade.

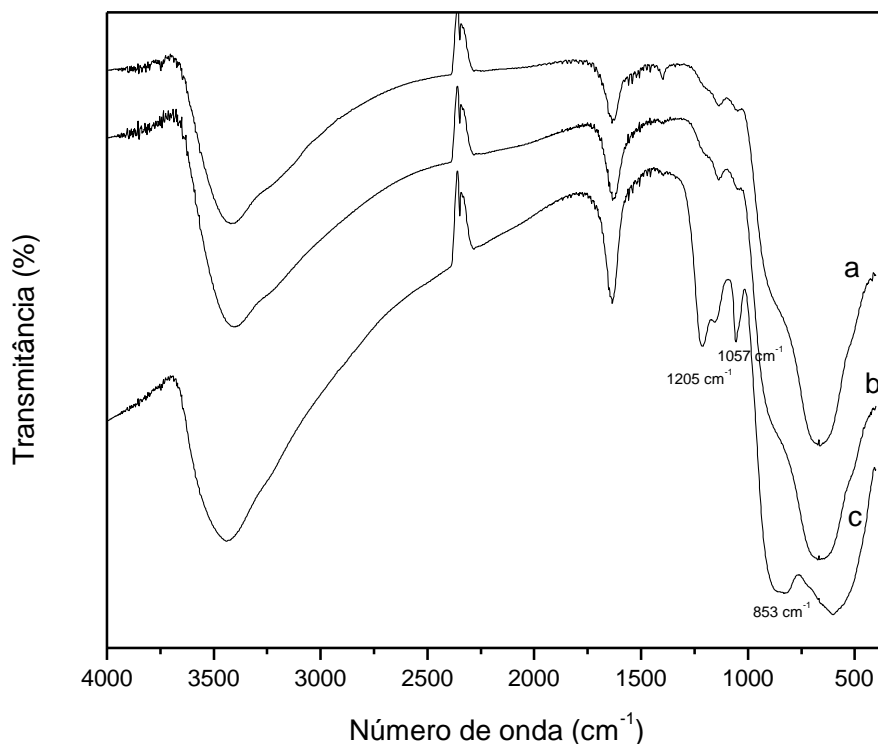


Figura 10- Espectro no infravermelho das amostras. a) Nb₂O₅.nH₂O : b)Nb300 e c)Nb500.

4.1.4- Caracterização do Catalisador NbSO₄.

O tratamento direto do ácido nióbio com H₂SO₄ concentrado usando um sistema de refluxo e com aquecimento à 70 °C (catalisador NbSO₄), implicou em uma mudança de coloração de branco (cor original da matriz) para cinza (após a filtragem do catalisador e secagem na estufa a 100 °C). Isso é um indicativo de que a estrutura do ácido nióbio tenha sido atacada. O difratograma do catalisador apresenta uma estrutura amorfa (Figura 11) e, dessa forma, não é possível fazer qualquer comentário no âmbito de modificação estrutural por uma possível presença de enxofre na estrutura da matriz, só é possível afirmar que há enxofre na amostra, uma vez que a análise por fluorescência de raios-X (Tabela10) detectou enxofre no catalisador.

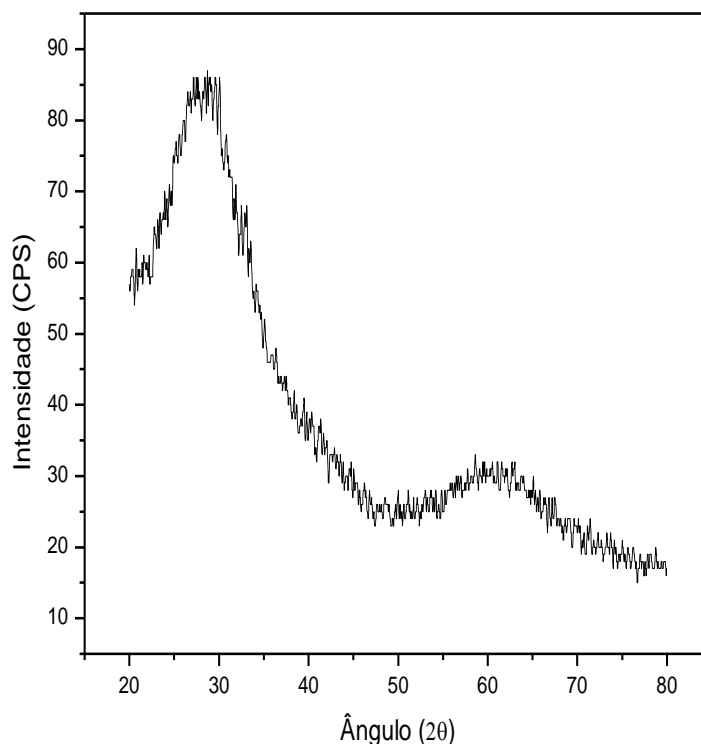


Figura 11- Difratoograma do catalisador NbSO_4 .

A acidez do catalisador NbSO_4 também foi analisada por dessorção de amônia. A Figura 12-a representa o perfil de dessorção do catalisador NbSO_4 . Como este catalisador foi tratado somente à 100 °C após a sua síntese e a rampa de aquecimento do aparelho foi até 500 °C, não se pode afirmar se os sinais observados acima de 100 °C correspondem somente a dessorção de amônia ou também por algum produto de decomposição da amostra. Para tentarmos fazer um comparativo qualitativo, pegou-se uma amostra do mesmo sistema reacional e calcinou à 400 °C e fez a análise de dessorção de amônia (Figura 12-b). A análise dos perfis de dessorção nos revelou que a acidez diminuiu significativamente quando a amostra é calcinada, indicando que realmente estava ocorrendo uma decomposição sob temperaturas menores. Deve-se ressaltar que o catalisador tratado a 100 °C apresentou uma acidez maior do que os outros catalisadores com propriedades ácidas, uma vez que os ensaios catalíticos realizados com este catalisador apresentaram uma maior conversão tanto na esterificação do ácido oléico, quanto a transesterificação do óleo de soja em ésteres metílicos se comparado com os demais catalisadores (ver resultados na Tabela 11). Observa-se ainda, que acima de 500 °C, ainda ocorre decomposição da amostra.

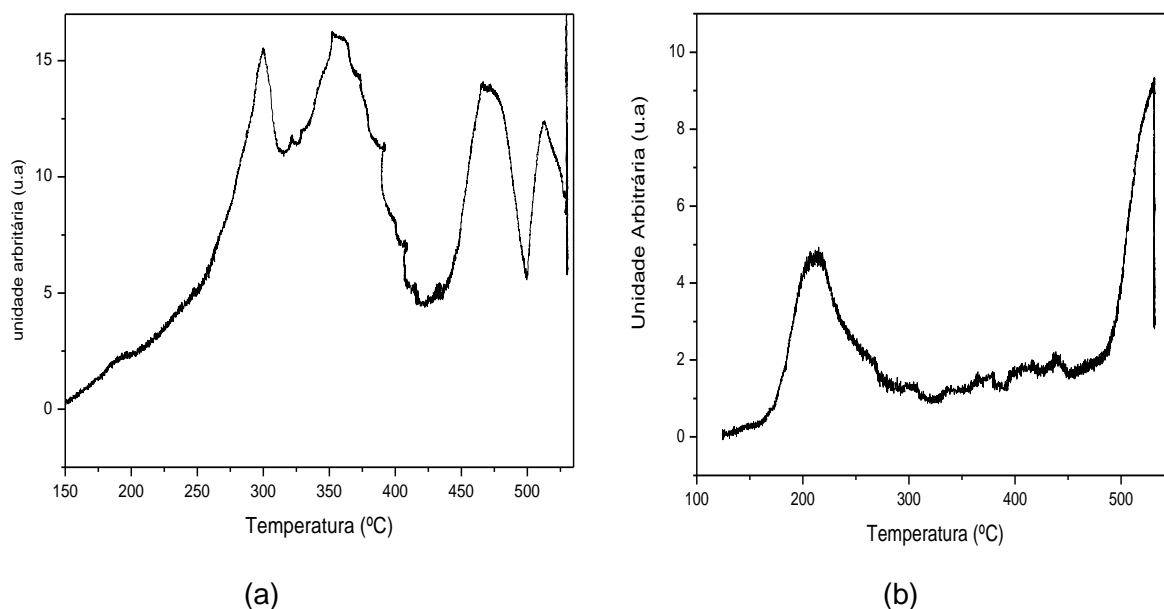


Figura 12- a) Perfil de dessorção do catalisador NbSO_4 sem calcinação e b) perfil de dessorção do mesmo catalisador calcinado à 300°C .

O espectro de infravermelho do catalisador NbSO_4 é exibido na Figura 13. Os três picos que aparecem em 854 cm^{-1} , 1050 cm^{-1} e em 1206 cm^{-1} , podem ser atribuídos aos óxidos de enxofre na superfície. Nesse caso, não se pode afirmar que o enxofre esteja em pequenas concentrações, visto que a análise por fluorescência de raios-X apresentou um teor de enxofre de 15,37 % (Tabela 10) e ainda, é bem provável que ele tenha atacado a estrutura do material, pois a coloração do catalisador passou de branco para cinza após o tratamento.

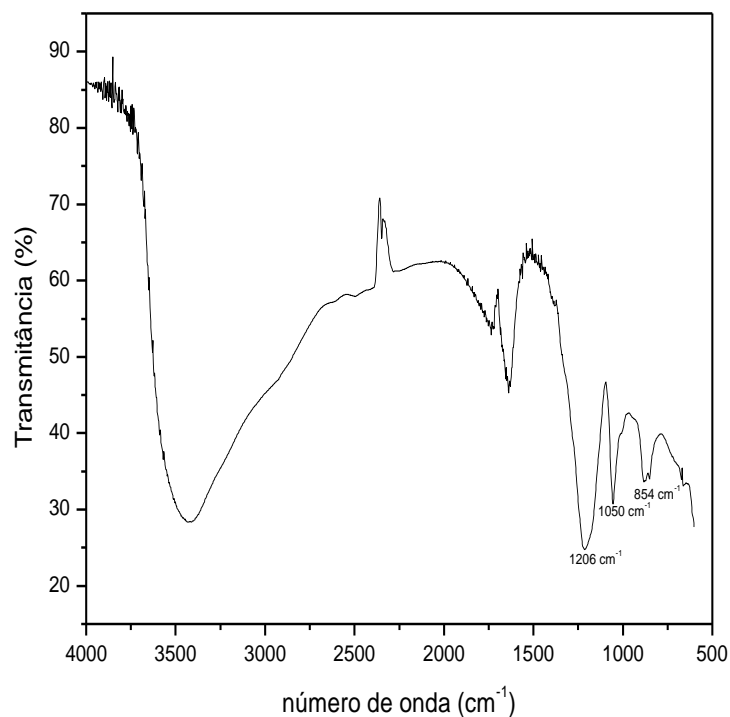
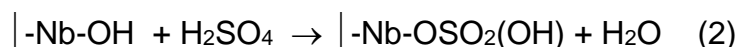


Figura 13- Espectro de infravermelho do catalisador NbSO₄.

Não foi encontrada na literatura uma possível reação entre a superfície do ácido nióbico e o H₂SO₄. Assim como acontece na reação entre a superfície da matriz e o H₃PO₄ (ver próximo item), supõe-se a mesma reação para o ácido sulfúrico. Portanto, a provável reação seria:



4.1.5- Caracterização do Catalisador NbPO.

O ácido nióbico sofreu tratamento com H₃PO₄ 1,5 mol/L. Utilizou-se um sistema de refluxo com aquecimento à 70 °C durante 24 h. O produto obtido apresentou uma textura gelatinosa que se tornou sólida após a secagem na estufa à 100 °C. Deve-se ressaltar também que a tonalidade do sólido passou de branco para cinza após o tratamento, indicando um possível ataque do ácido na estrutura da matriz.

A Figura 14 exibe o difratograma deste catalisador (NbPO) mostra que o material após o tratamento apresenta cristalinidade, uma vez que a matriz é amorfa. Assim,

por comparação com os padrões do banco de dados JCPDS (73-1609, 74-1646, 72-1297, 30-0873 e 28-0317), pode-se identificar a presença de picos correspondentes a matriz Nb_2O_5 , NbO_2 e também de uma possível estrutura fosfatada NbOPO_4 que corresponde ao pico principal do difratograma. Assim como proposto por Francisco *et al*, uma possível reação é mostrada abaixo:

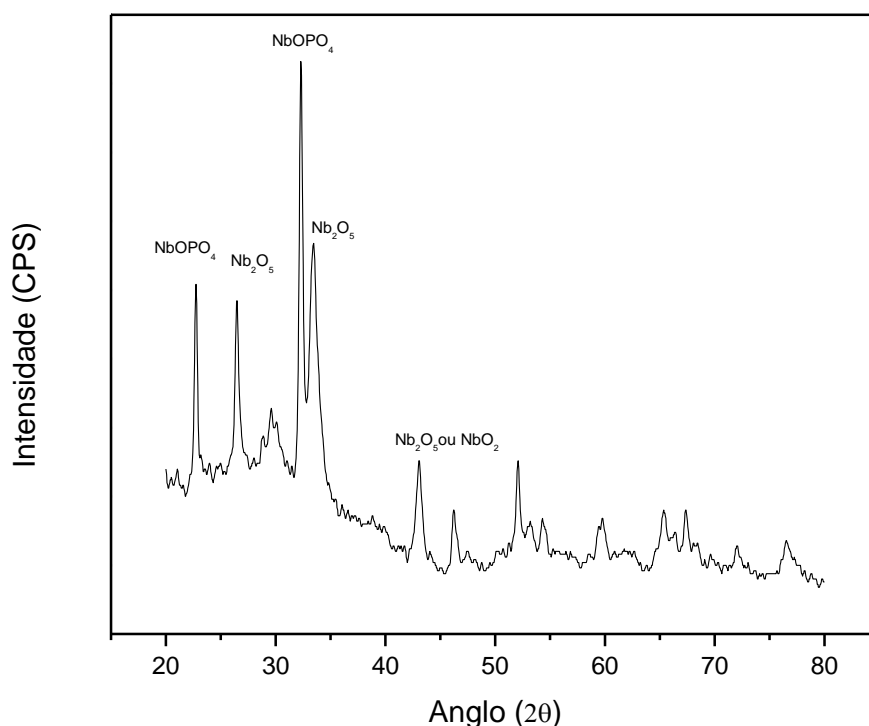
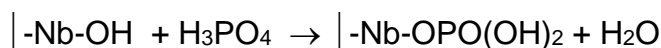


Figura 14- Difratograma do catalisador NbPO após a secagem na estufa à 100°C.

A acidez do catalisador NbPO também foi analisada por dessorção de amônia. A Figura 15-a representa o perfil de dessorção do catalisador NbSO_4 . De forma análoga ao caso do catalisador NbSO_4 , este catalisador foi tratado somente à 100 °C após a sua síntese e a rampa de aquecimento do aparelho foi até 500 °C. Assim, não se pode afirmar se os sinais observados acima de 100 °C correspondem somente a dessorção de amônia ou também por algum produto de decomposição da amostra. Para tentarmos fazer um comparativo qualitativo, pegou-se a mesma amostra (NbPO) e calcinou-se à 400 °C e fez a análise de dessorção de amônia (Figura 15-b). A análise dos perfis de dessorção nos revelou que a acidez diminuiu significativamente

quando a amostra é calcinada a 400 °C, indicando que a amostra realmente estava decompondo-se a temperaturas menores, isso sugere que o perfil da amostra tratada à 100 °C realmente se decompôs e não se pode afirmar o quão ácida é a amostra. Através dos ensaios catalíticos das reações de esterificação e transesterificação com o catalisador NbPO, observa-se que o mesmo apresenta uma acidez apreciável, visto que o catalisador apresentou conversão tanto na esterificação do ácido oléico com rendimento interessante após 5 h de reação quanto na transesterificação apresentando pequena conversão em 5 h (ver resultados na Tabela 11).

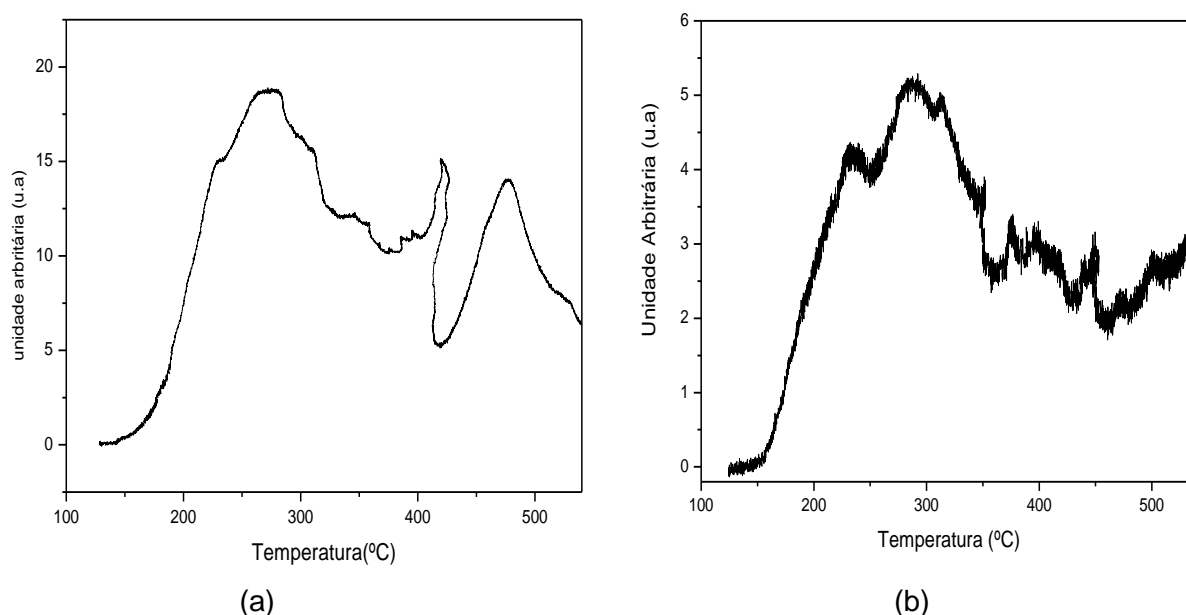


Figura 15- a) Perfil de dessorção do catalisador Nb_2O_5 tratado com H_3PO_4 1,5 mol/L sem calcinação e b) Perfil de dessorção do mesmo catalisador NbPO, mas calcinado à 300°C .

O infravermelho da amostra (NbPO) é apresentada na Figura 16. Observa-se a presença de dois novos picos em 1006 cm^{-1} e em 992 cm^{-1} . Não obteve-se nenhum padrão na literatura para comparação, mas como os padrões para o seu difratograma (Figura 16) mostrou a presença de fósforo na estrutura, atribui-se então, esses dois novos picos à presença da espécie fosfatada, através das ligações P=O e P-O.

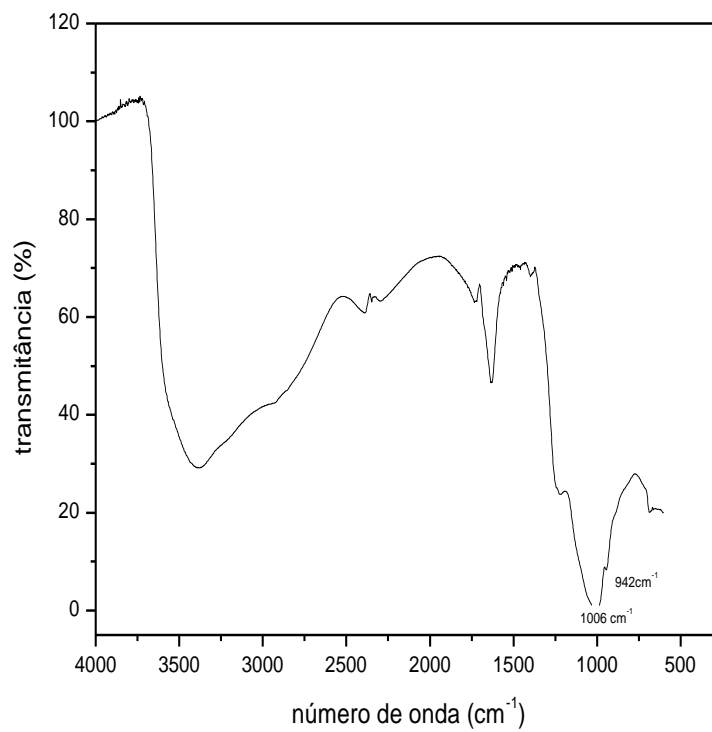


Figura 16- Espectro de infravermelho do catalisador NbPO.

4.2- Resultados Inerentes à Catálise Homogênea

4.2.1- Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (RMN-¹H), em Processo Catalisado por Base

Com o objetivo de caracterizar os ésteres metílicos e etílicos produzidos, utilizou-se a técnica de ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN-¹H). Para o biodiesel metílico, é possível fazer, tanto, uma análise qualitativa quanto quantitativa, através do simples balanceamento de prótons, enquanto que para o biodiesel etílico, só será possível fazer uma análise qualitativa devido à sobreposição dos picos.

Para fins de comparação e para observar a conversão dos triglicerídeos em ésteres etílicos e metílicos, foi feito inicialmente, o espectro do óleo de soja Liza comercial (Figura 17). Os conjuntos de sinais obtidos em seu espectro estão designados nos átomos de hidrogênio da molécula de triglicerídeo do óleo de soja.

No ensaio catalítico para a transesterificação com metanol, foram adicionados 20 g de óleo de soja, 6,0 mL de metanol e 0,20 g do catalisador NaOH ao tubo de reação. Antes do início da reação e também ao final de cada reação, o tubo tampado foi pesado a fim de verificar a perda de álcool durante o aquecimento, que foi constatada ser desprezível.

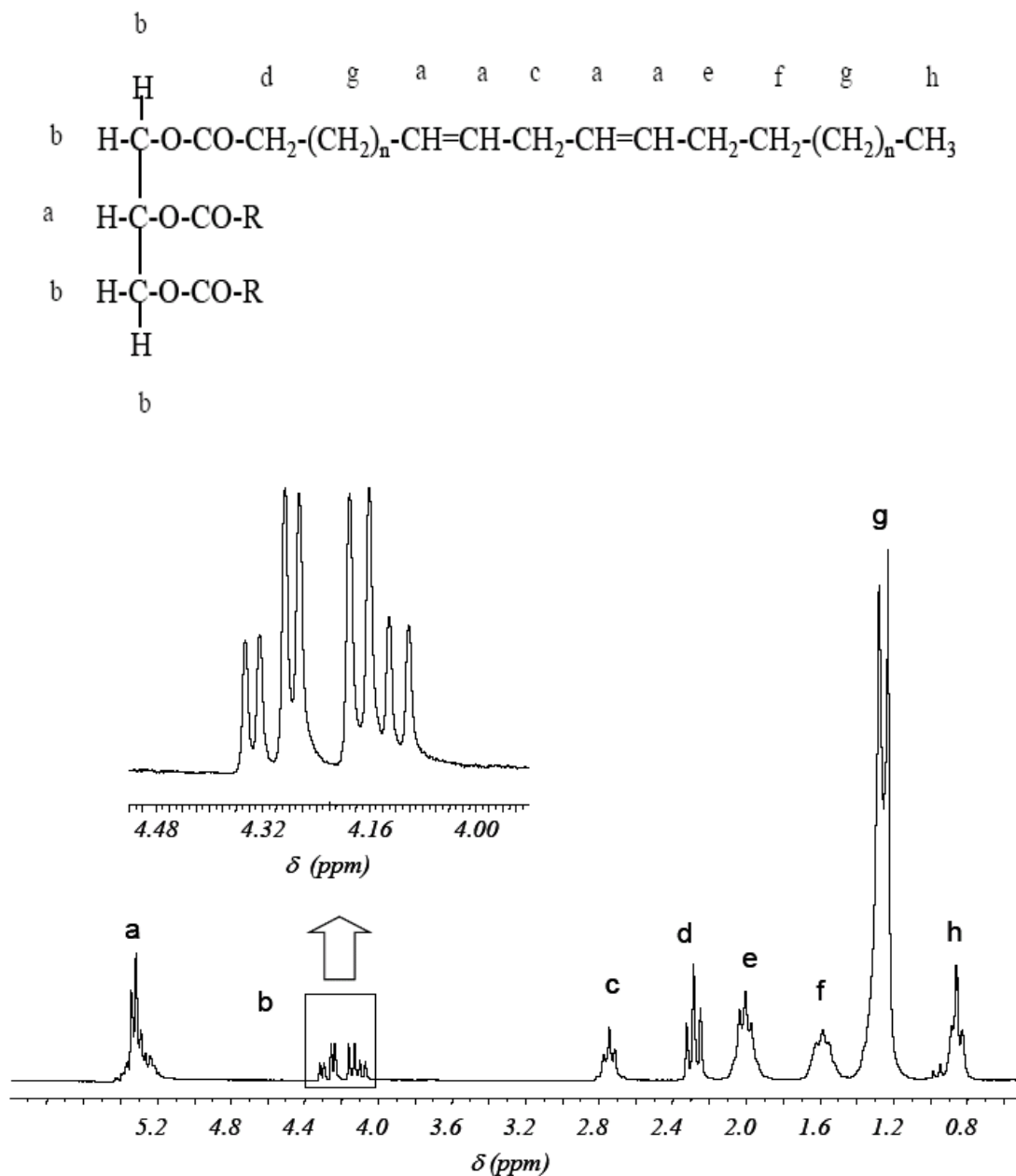


Figura 17- Espectro de RMN-¹H de uma solução em clorofórmio deuterado do óleo de soja comercial usado nas reações de transesterificação. Em detalhe a ampliação dos sinais dos dois grupos metilênicos do fragmento glicerol da molécula de triglicérideo.

$$R = \frac{2 \times \text{área em } 3,65 \text{ ppm (pico } CH_3)}{3 \times \text{área em } 2,3 \text{ ppm (pico } CH_2)} \quad (1)$$

Para a amostra do espectro da Figura 20 os valores obtidos para as áreas foram:

Área sob o pico em 2,3 ppm = 0,141

Área sob o pico em 3,65 ppm = 0,180

Substituindo esses valores na expressão (1) acima, obtém-se um valor de 85 % de rendimento. Para as demais reações o cálculo procedeu da mesma forma e os resultados são expressos na Figura 19.

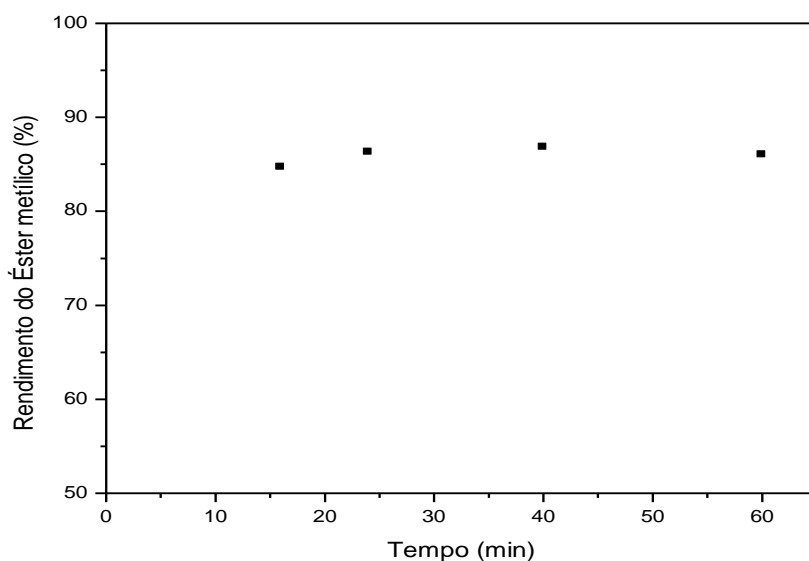


Figura 19: Rendimentos obtidos nos ensaios de produção de biodiesel metílico a partir do óleo de soja e metanol usando NaOH como catalisador sob irradiação de microondas.

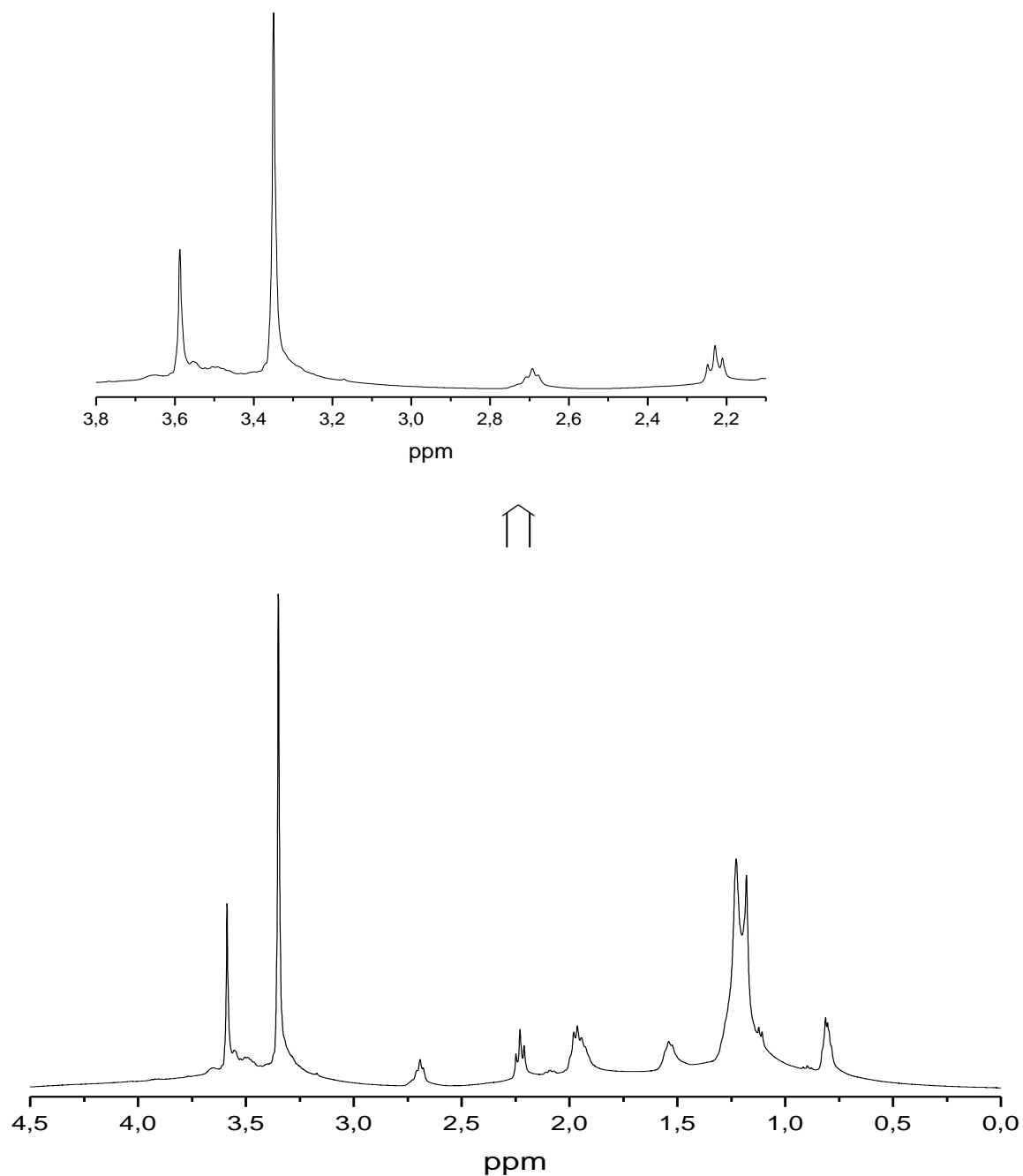


Figura 20- Típico espectro de RMN do biodiesel metílico derivado do óleo de soja com NaOH. O simpleto em 3,65 ppm indica a presença do grupo metila derivado do álcool. O tripleto em 2,3 ppm corresponde ao grupo metileno ligado a carbonila tanto na molécula do éster formada, quanto na molécula de triglicerídio do óleo de soja (ver expansão acima).

A Figura 19 é o resultado dos cálculos das integrações citadas acima para os ésteres metílicos. O rendimento máximo obtido depois de 16 min de reação foi igual a 85 %. A partir desse tempo de reação, o valor do rendimento permanece praticamente constante, indicando que a reação se processou completamente em 16 min. Deve-se ressaltar que também foi feito a transesterificação nas mesmas condições acima só que usando aquecimento convencional e o rendimento obtido foi de 82 % para o mesmo tempo de reação. De forma análoga, o rendimento se estabiliza após 16 min de reação. Os anexos A-C apresentam os demais espectros do biodiesel metílico após 24, 32 e 60 min, respectivamente.

Não é possível calcular o rendimento dos ésteres etílicos pelo simples balanceamento de prótons, devido à sobreposição dos picos que ocorre na região de 4,0-4,4 ppm correspondente aos grupos metilênicos do glicerol da molécula do triglicerídeo (ver Figura 17) e do grupo etoxila do éster formado (Figura 21). O espectro da Figura 21 é o resultado da mistura de biodiesel etílico e óleo de soja nas mesmas proporções em massa. Observa-se que ocorre a sobreposição dos picos na região entre 4,0-4,4 ppm e esta sobreposição ocorrerá até enquanto ainda existir algum traço de óleo. Assim, não é possível fazer a quantificação da conversão em biodiesel etílico pela técnica de RMN-¹H e será necessário usar uma outra técnica para a sua quantificação. Assim, para o biodiesel etílico será feita uma análise qualitativa.

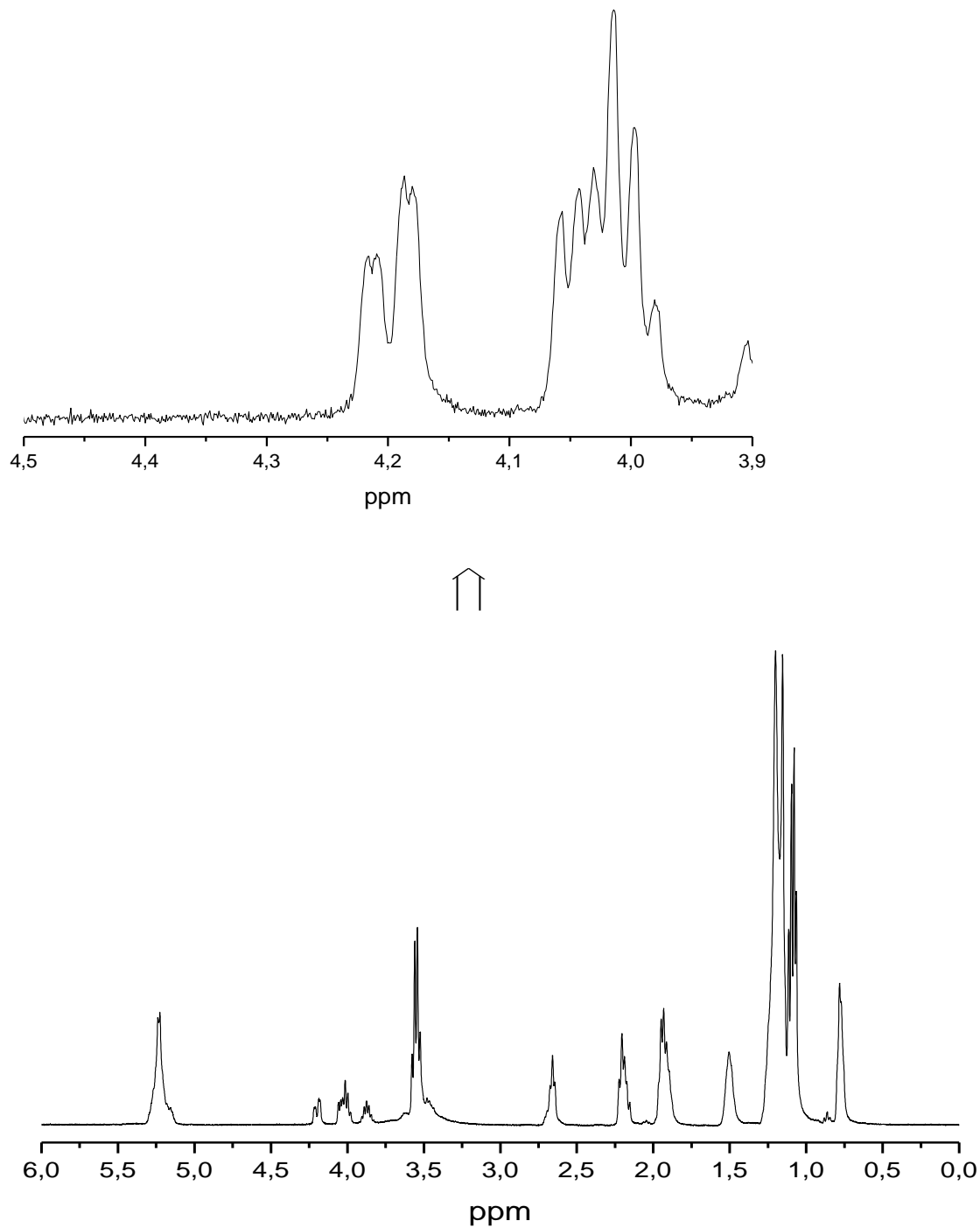


Figura 21: RMN- ^1H de uma mistura de biodiesel etílico com óleo de soja na proporção (1:1) em peso, destacando a sobreposição dos picos devido aos grupos metilênicos do fragmento glicerol da molécula do triglicerídeo e do grupo etoxila do éster formado (ver expansão acima).

Para o ensaio catalítico com etanol, foram adicionados 20 g de óleo de soja, 6,0 mL de etanol e 0,20 g de NaOH ao tubo de reação. Antes do início da reação e também ao final de cada reação, o tubo tampado foi pesado a fim de verificar a perda de álcool durante o aquecimento, que foi constatada ser desprezível .

Após cada reação, observou-se a formação de uma fase superior líquida (biodiesel + etanol em excesso) e uma inferior que apresenta uma fase sólida correspondendo aos produtos saponificados, além do glicerol e o óleo não reagido que estão misturados. Observou-se a separação de fases quando o meio reacional atingiu a temperatura ambiente. A Figura 22 mostra somente a presença de biodiesel etílico e etanol em excesso após 16 min de reação, mas isso não é um indicativo de 100 % de rendimento, uma vez que também foram formados os produtos saponificados que implicaram numa diminuição do seu rendimento. Os anexos D-F apresentam os espectros do biodiesel etílico da fase superior para 24, 40 e 60 min, respectivamente.

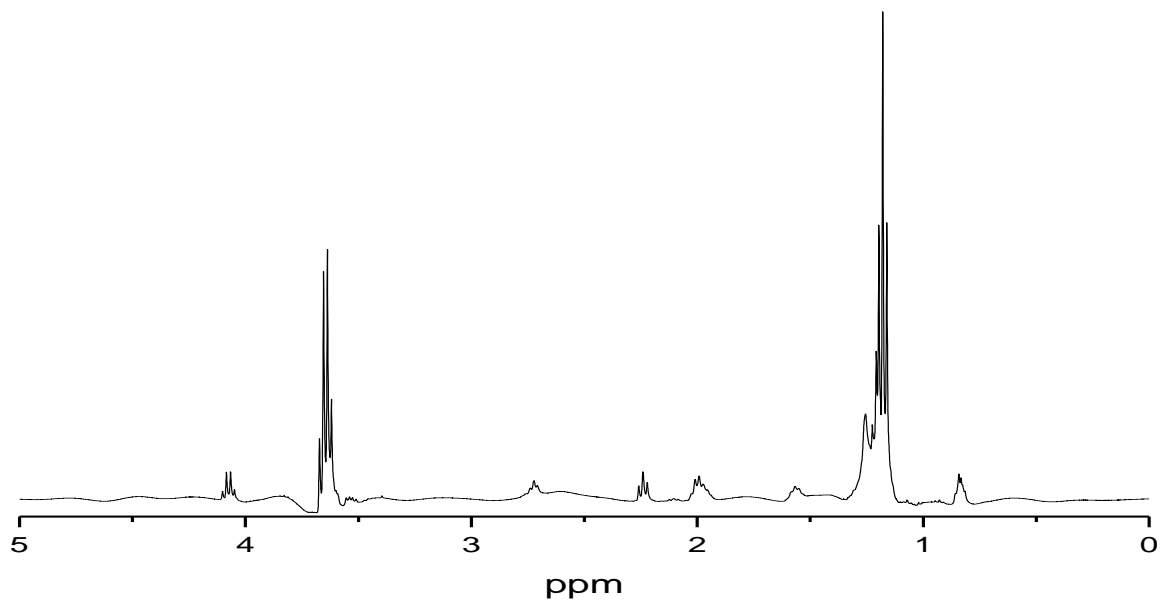
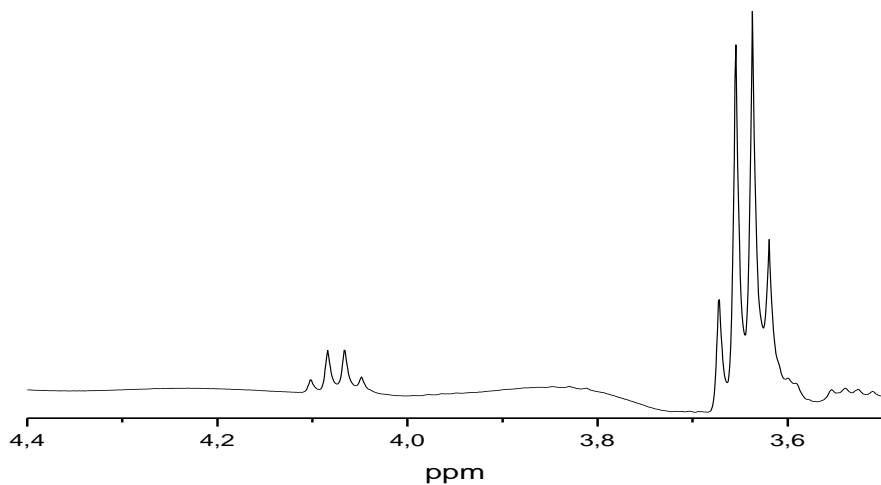
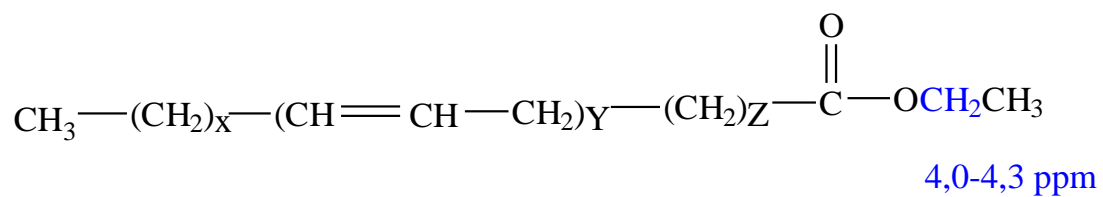


Figura 22 - Espectro de RMN-¹H do biodiesel etílico da fase superior após 16 min de reação. Em destaque os quadrupletos que aparecem em 3,65 e 4,2 ppm devido aos grupos metilênicos do etanol em excesso e da etoxila do éster formado.

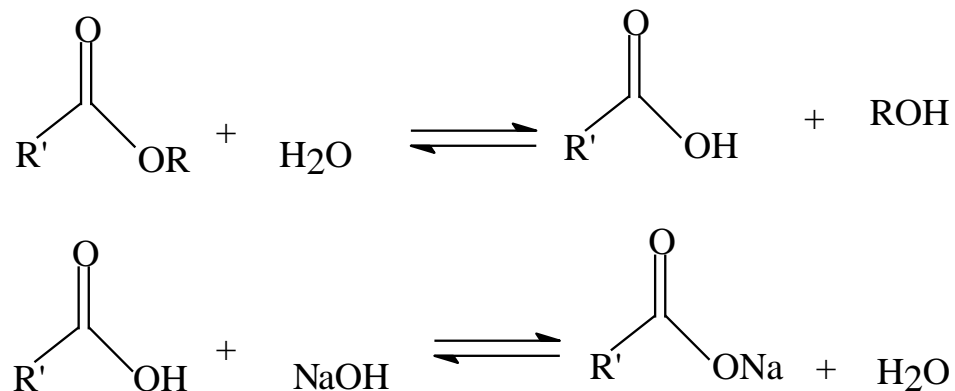


Figura 23- Reação de saponificação, do éster etílico devido à presença da água no meio reacional. A formação de sabões implica em uma diminuição do rendimento da reação

4.2.2- Análise por Cromatografia Gasosa com Espectrometria de Massas.

Com o objetivo de caracterizar os ésteres formados através da reação de transesterificação, foram feitas análises de cromatografia gasosa e de espectrometria de massas das amostras dos ésteres metílicos e etílicos preparados por catálise básica.

O cromatograma da Figura 24 apresenta quatro picos que correspondem aos ésteres metílicos preparados em 40 min com NaOH, e os ésteres obtidos estão descritos na Tabela 9. A confirmação das estruturas foi feita com o banco de dados NIST (*National Institute Standards and Technology*) apresentando índices de similaridade (SI) acima de 88 % .

O valor das proporções de cada componente foi calculado pela integração correspondente as áreas sob cada pico.. Portanto foi necessário utilizar a proporção das alturas relativas de cada pico para chegar à proporção de cada molécula desses dois picos. Comparando-se com os valores apresentados na Tabela 3 (página 11), percebe-se que os resultados estão dentro da faixa dos valores fornecidos pela literatura.

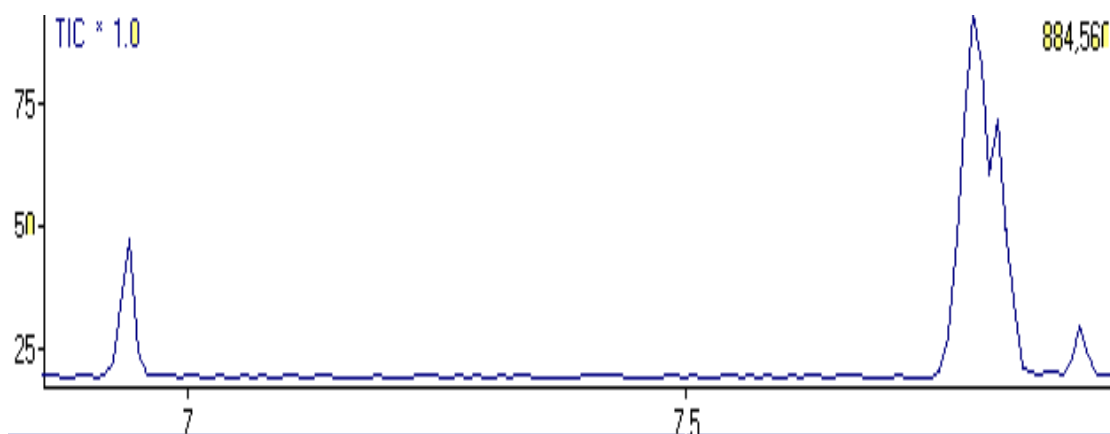


Figura 24: Cromatograma da amostra biodiesel metílico preparado a partir de óleo de soja no forno de microondas em 40 min. com NaOH, mostrando a presença dos picos correspondendo aos quatro ésteres metílicos.

Tabela 9: Tempos de retenção e índices de similaridade dos compostos presentes no biodiesel metílico preparado a partir de óleo de soja em 40 min com NaOH .

pico	T _R (min)	Nome usual	Fórmula molecular	*C x:y	Proporção (%)	SI (%)
1	6,79	Palmitato de metila	C ₁₇ H ₃₄ O ₂	16:0	12	93
2	7,78	Linoleato de metila	C ₁₉ H ₃₄ O ₂	18:2	48	91
3	7,82	Oleato de metila	C ₁₉ H ₃₆ O ₂	18:1	36	88
4	7,90	Estearato de metila	C ₁₉ H ₃₈ O ₂	18:0	4	93

* C x:y representa: x=número de átomos de carbono e y=número de insaturações da molécula

O cromatograma da Figura 25 apresenta quatro picos que correspondem aos ésteres etílicos preparados à 40 min com NaOH, e os ésteres obtidos estão descritos na Tabela 10. A confirmação das estruturas foi feita com o banco de dados NIST apresentando índices de similaridades (SI) acima de 84 %.

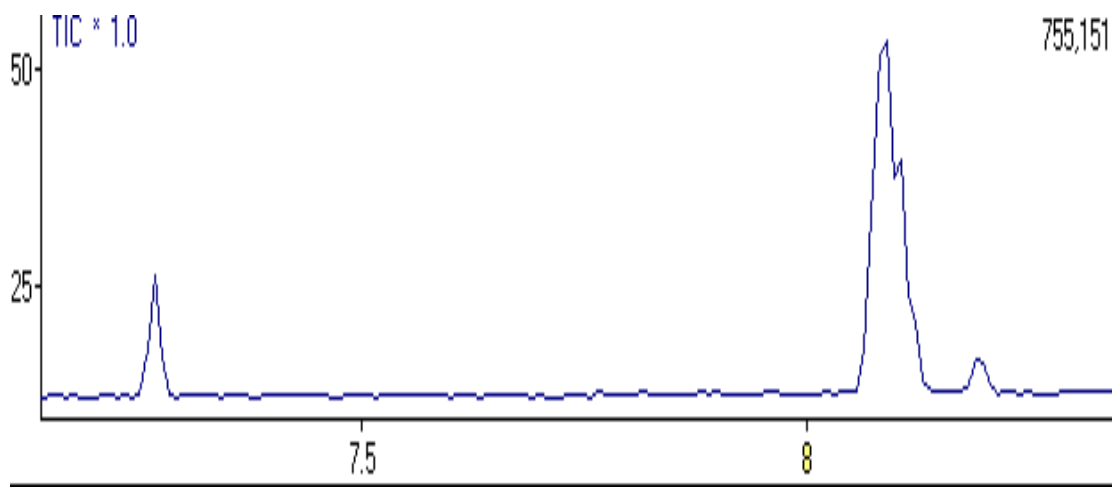


Figura 25: Cromatograma da amostra biodiesel etílico preparado a partir de óleo de soja no forno de microondas em 40 min. com NaOH, mostrando a presença dos picos correspondendo aos quatro ésteres etílicos.

Tabela 10: Tempos de retenção e índices de similaridade dos compostos presentes no biodiesel etílico preparado a partir de óleo de soja em 40 min com NaOH .

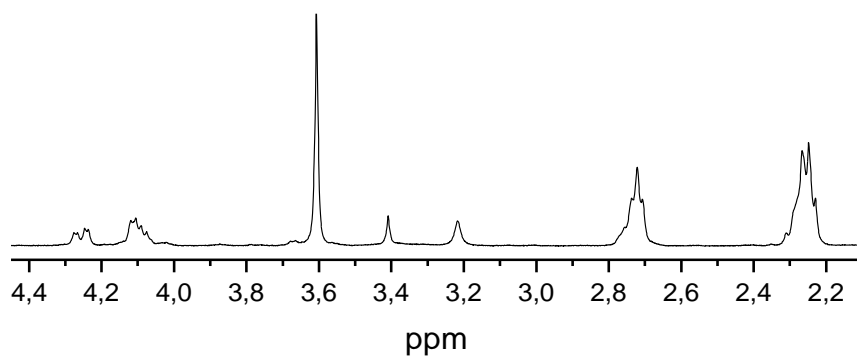
pico	T _R (min)	Nome usual	Fórmula Molecular	*C x:y	Proporção (%)	SI (%)
1	7,27	Palmitato de etila	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	16:0	12	92
2	8,06	Linoleato de etila	C ₂₀ H ₃₆ O ₂	18:2	50	84
3	8,10	Oleato de etila	C ₂₀ H ₃₈ O ₂	18:1	34	89
4	8,20	Estearato de etila	C ₂₀ H ₃₈ O ₂	18:0	4	-

* C x:y representa: x=número de átomos de carbono e y=número de insaturações da molécula

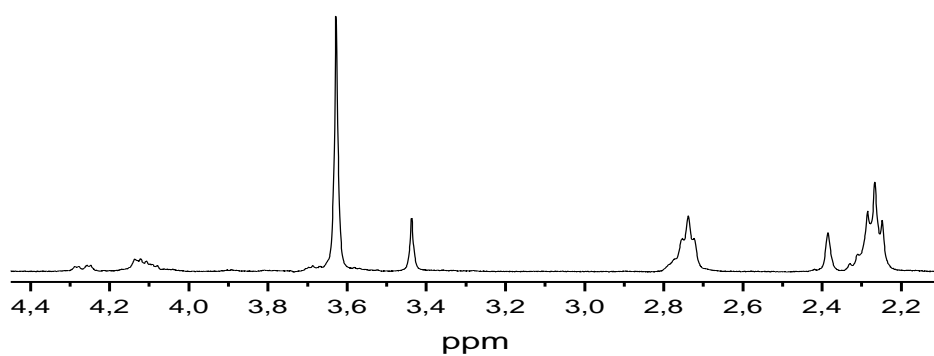
4.2.3- Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (RMN-¹H), em Processo Catalisado por Ácido.

De forma análoga àquela descrita para o processo catalisado por base, foi feita a reação de transesterificação catalisada pelo ácido *p*-toluenossulfônico. Foram feitas reações tanto com metanol e etanol e a eficiência da reação catalisada por ácido com aquele catalisado por base foi comparada. A figura 26 apresenta três espectros de RMN-¹H do biodiesel preparado por catálise ácida com metanol, nos tempos de reação de 20, 40 e 60 min. Percebe-se que a 20 min de reação aparecem os primeiros traços de ésteres metílicos, mas a reação não se completa ao final de 60 minutos, devido à presença de traços óleo de soja na região de 4,1-4,4 ppm.

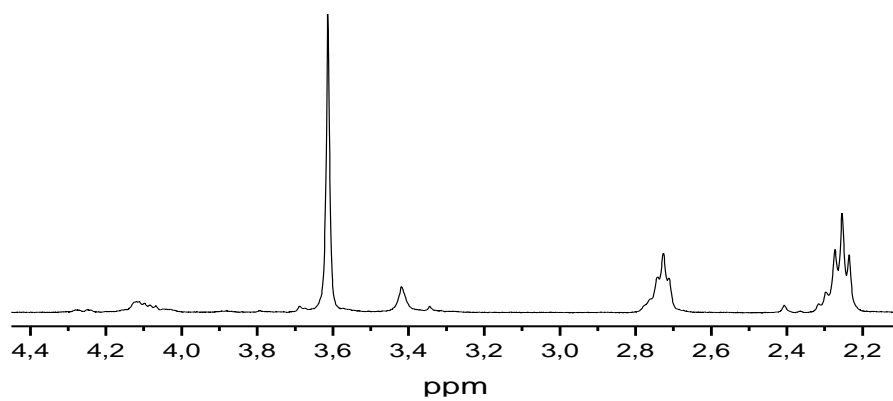
O cálculo do rendimento do biodiesel metílico catalisado por ácido foi realizado de forma idêntica ao exposto para o cálculo do biodiesel metílico catalisado por base, através da relação entre as áreas em 3,65 ppm e 2,3 ppm (ver item 4.2). A Figura 27 apresenta o rendimento dos ésteres para os intervalos de 20 min, 40 min e 60 min, sendo que o máximo obtido foi em torno de 73 % após 60 min de reação. Portanto, comparando-se os processos catalisados por base e por ácido, observa-se que em 16 min de reação catalisados por base, o rendimento é máximo, enquanto que para o processo catalisado por ácido, o máximo obtido é em torno de 73 % sendo que a reação não se processou completamente (Figura 26c). Esta observação está de acordo com a literatura, em que se afirma que o processo catalisado por ácido é bem mais lento do que a catálise alcalina (ver item 1.2.3.3.2).



(a)



(b)



(c)

Figura 26- Espectros de biodiesel metílico catalisado por ácido p-tolueno sulfônico: a) 20 min, b) 40 min e c) 60 min, respectivamente.

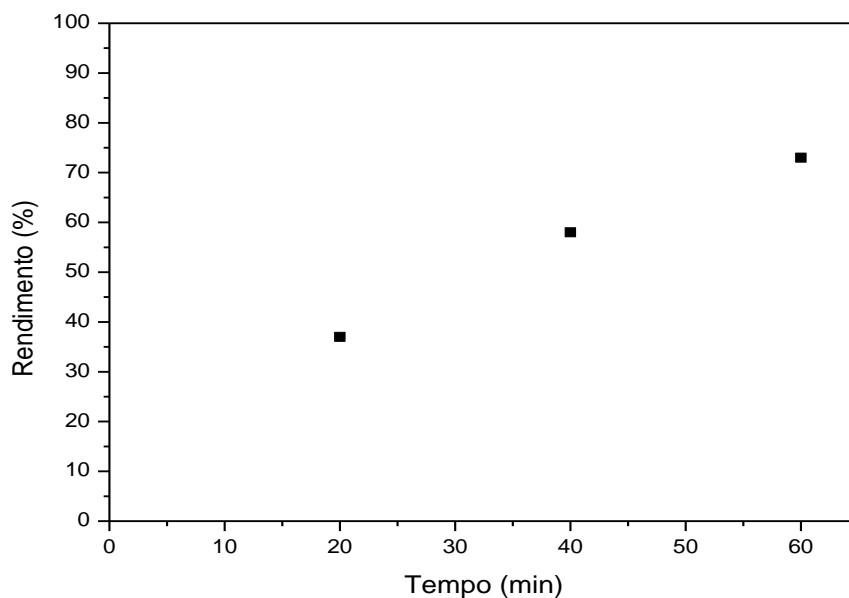
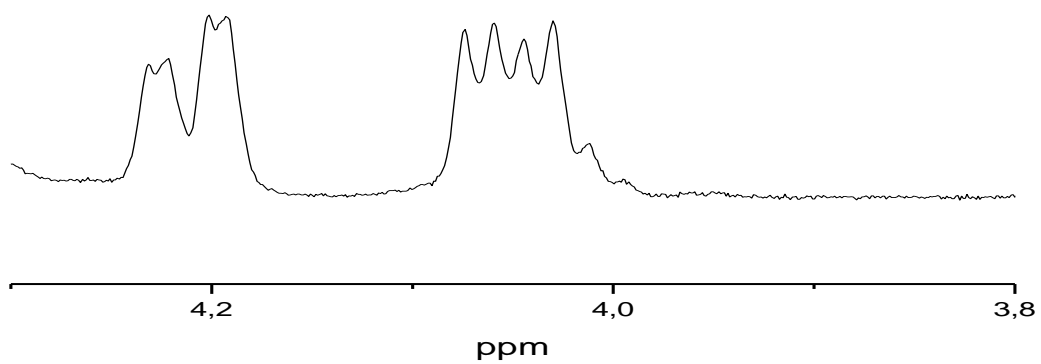
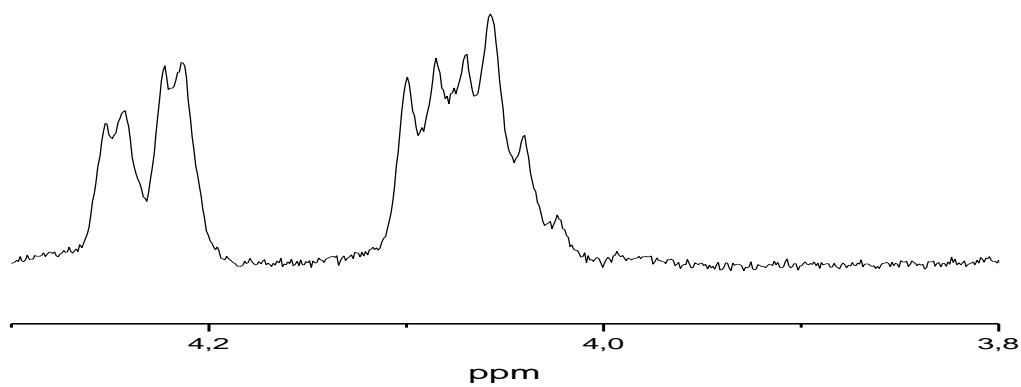


Figura 27- Rendimentos obtidos para o biodiesel metílico catalisado por ácido.

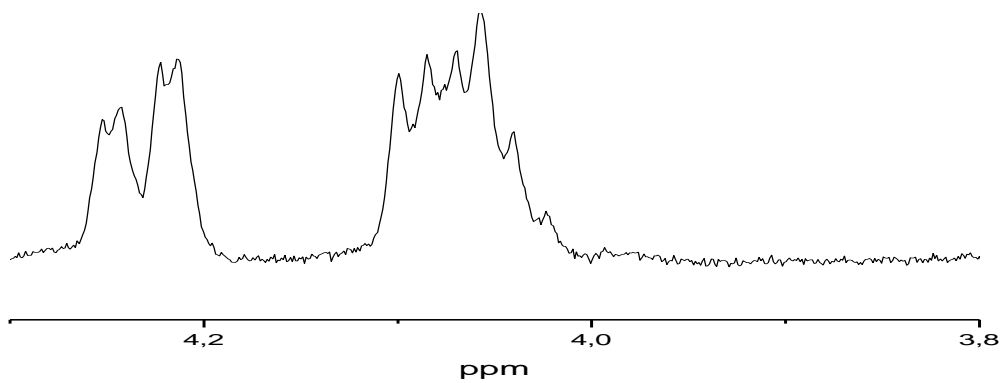
A Figura 28 apresenta o espectro de RMN-¹H para três ensaios catalíticos de preparação do biodiesel etílico catalisados por ácido. Analisando o espectro na região de sobreposição dos picos do biodiesel etílico com o do óleo de soja entre 4,0-4,1 ppm, observa-se que só começa a aparecer uma sobreposição a partir de 40 min de reação quando o duplo duplete passa a perder sua definição devido à sobreposição gerada, indicando o aparecimento do éster etílico. Isso mostra que na catálise ácida com metanol a reação se processa mais rapidamente do que àquela feita com etanol, como apresentado no item 1.2.3.2.



(a)



(b)



(c)

Figura 28- Espectros da reação do óleo de soja catalisado por ácido *p*-toluenossulfônico com etanol: a) 20 min, b) 40 min e c) 60 min, respectivamente.

4.3- Ensaio Catalítico dos Catalisadores Heterogêneos

Os catalisadores com propriedades básicas (MCM-41 e MCM-48) não apresentaram qualquer tipo de conversão na reação de transesterificação do óleo de soja com metanol, até mesmo após 15 horas de reação, por isso, não serão citados. Todos os ensaios catalíticos com os catalisadores heterogêneos foram realizados com aquecimento convencional em sistema de refluxo.

O espectro de RMN-¹H da reação de esterificação para o catalisador [H]Al/MCM-41, usando metanol e ácido oléico está apresentado na Figura 29. De forma análoga àquela calculada na catálise homogênea, foi feito o cálculo da conversão em ésteres metílicos, pela integração das áreas em 3,65 ppm (metila do éster formado) e em 2,3 ppm (metileno presente tanto no éster quanto no ácido de partida). Assim, o rendimento observado após 5 horas de reação foi de 10 %.

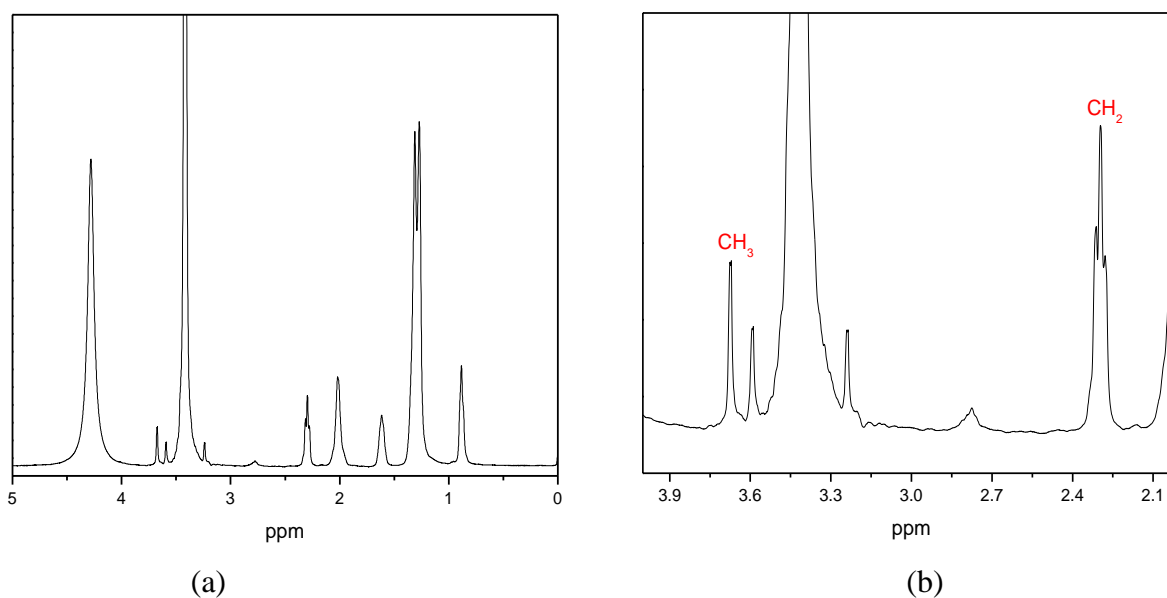


Figura 29- RMN-¹H após a reação de 5 horas do catalisador [H]Al/MCM-41 com ácido oléico e metanol ; a) espectro sem expansão e b) expandido na região de 2,0 ppm a 4,0 ppm indicando em 3,65 ppm o surgimento do simpleto correspondente a metila do éster formado.

As Figuras 30 e 31 representam os espectros de RMN- ^1H da reação de esterificação para os catalisadores Nb300 (Figura 30) e Nb500 (Figura 31), usando metanol e ácido oléico. As conversões obtidas após 5 horas de reação foram de 6 % usando o catalisador Nb300 e 9 % usando o catalisador Nb500. De fato, era de se esperar rendimentos próximos na esterificação do ácido oléico com metanol para os catalisadores [H]Al/MCM-41, Nb300 e Nb500, uma vez que os catalisadores tiveram perfis de dessorção de amônia similares quando analisado sua escala de unidades arbitrárias (ver itens 4.1.2 e 4.1.3).

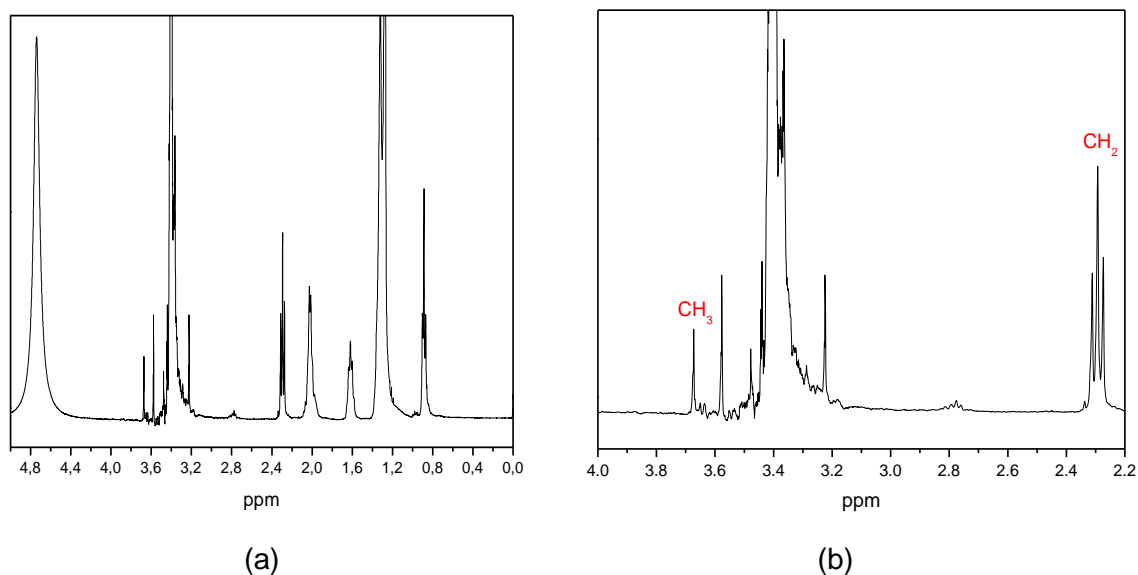


Figura 30- RMN- ^1H após a reação de 5 horas do catalisador Nb300 com ácido oléico e metanol ; a) espectro sem expansão e b) expandido na região de 2,0 ppm a 4,0 ppm indicando em 3,65 ppm o surgimento do simpleto correspondente a metila do éster formado.

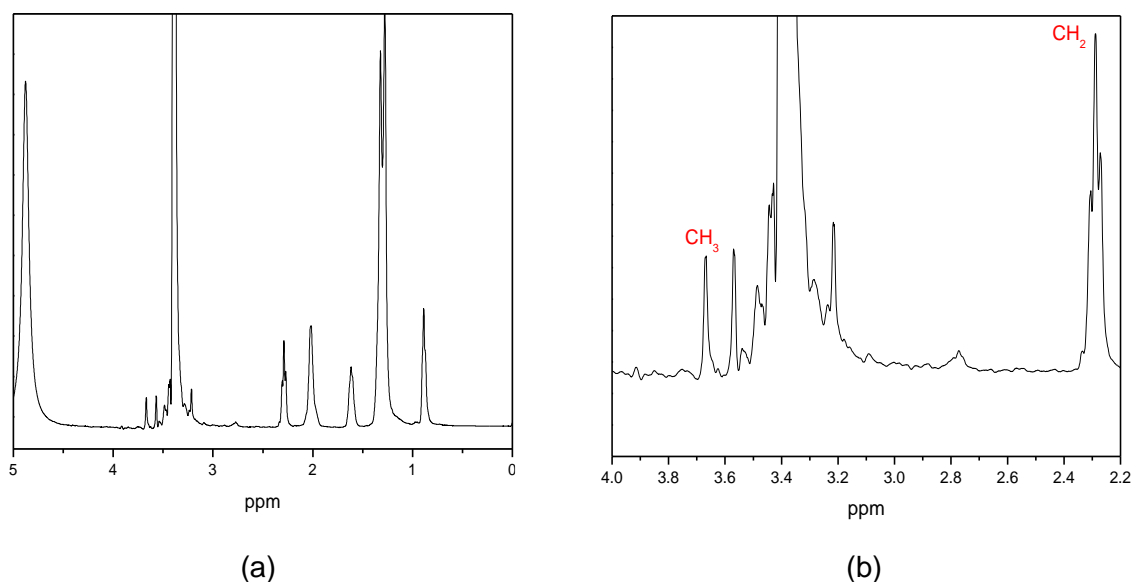


Figura 31- RMN-¹H após a reação de 5 horas do catalisador Nb500 com ácido oléico e metanol ; a) espectro sem expansão e b) expandido na região de 2,0 ppm a 4,0 ppm indicando em 3,65 ppm o surgimento do simpleto correspondente a metila do éster formado.

A Figura 32 corresponde à reação de esterificação do ácido oléico com metanol usando o catalisador NbSO₄ e a Figura 33 corresponde à reação de transesterificação usando óleo de soja, metanol e o mesmo catalisador. O tempo total de reação para os dois ensaios catalíticos foi de 5 horas, apresentando conversões de 78 % para a reação de esterificação e 18 % para a transesterificação. Os perfis de dessorção de amônia para este catalisador (Figuras 24-a e 24-b), mostrou que a amostra degrada-se a temperaturas superiores à 250 °C, mas pelos resultados dos ensaios catalíticos obtidos, pode-se afirmar que a amostra é altamente ácida, mesmo não podendo fazer qualquer análise quantitativa em detrimento da degradação da amostra.

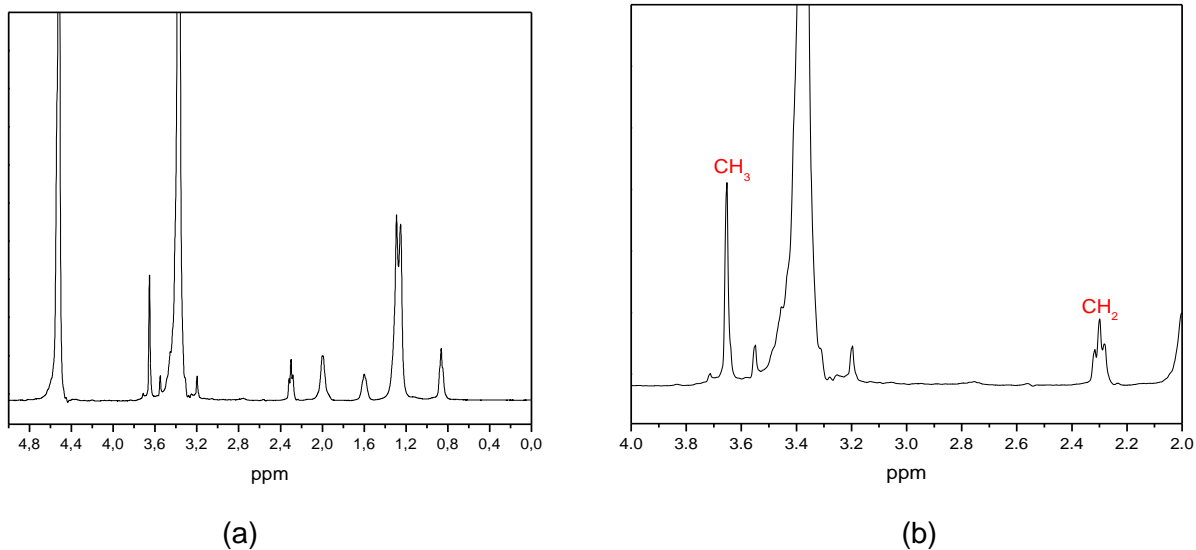


Figura 32- RMN-¹H após a reação de 5 horas do catalisador NbSO₄ com ácido oléico e metanol ; a)espectro sem expansão e b) expandido na região de 2,0 ppm a 4,0 ppm indicando em 3,65 ppm o surgimento do simpleto correspondente a metila do éster formado.

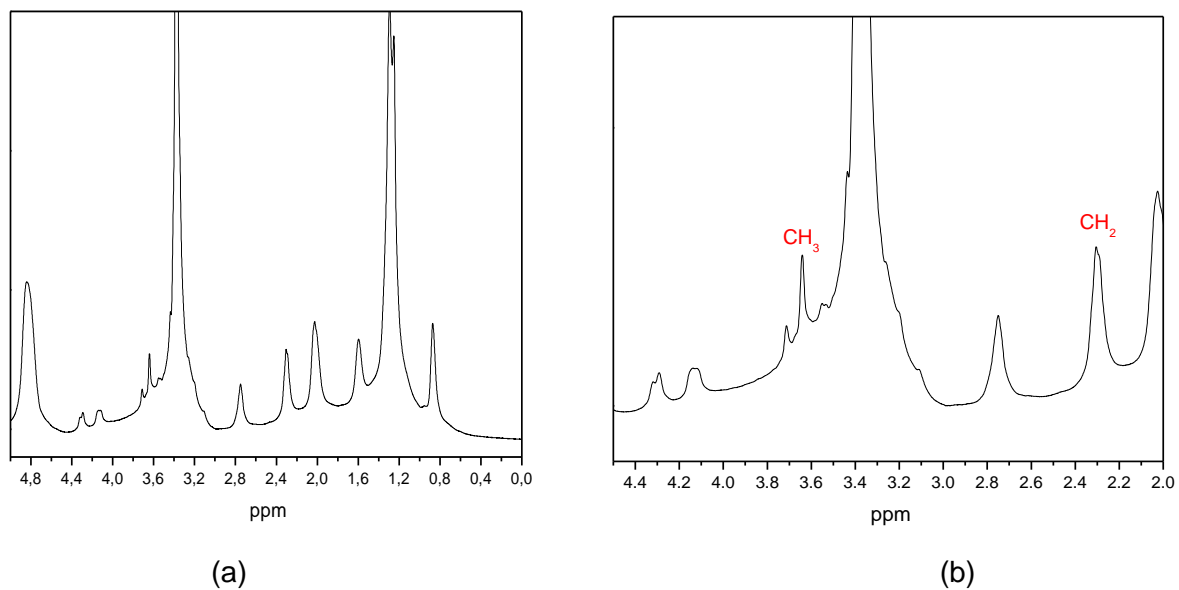


Figura 33- RMN-¹H após a reação de 5 horas do catalisador NbSO₄ com óleo de soja e metanol ; a) espectro sem expansão e b) expandido na região de 2,0 ppm a 4,0 ppm indicando em 3,65 ppm o surgimento do simpleto correspondente a metila do éster formado.

A Figura 34 corresponde à reação de esterificação do ácido oléico com metanol usando o catalisador NbPO e a Figura 35 corresponde à reação de transesterificação usando óleo de soja, metanol e o mesmo catalisador. O tempo total de reação para os dois ensaios catalíticos foi de 5 horas, apresentando conversões de 30 % para a reação de esterificação e 6 % para a transesterificação. Uma análise similar àquela feita para os resultados dos ensaios catalíticos para o catalisador NbSO₄ poderá ser feita aqui. Os perfis de desorção de amônia para o catalisador NbPO revelou uma degradação da amostra para temperaturas superiores a 250 °C. Mas pelos resultados obtidos da esterificação e transesterificação, pode-se afirmar que a amostra apresenta uma acidez apreciável, mesmo não podendo-se afirmar quantitativamente o quão ácida é o catalisador.

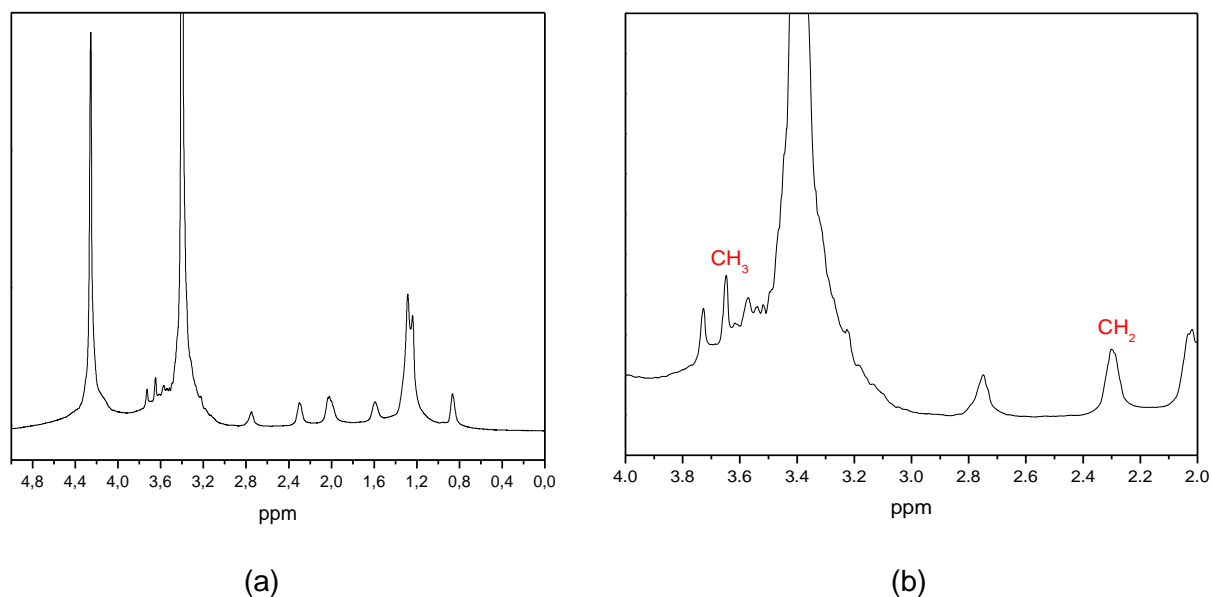


Figura 34- RMN-¹H após a reação de 5 horas do NbPO com ácido oléico e metanol ; a) espectro sem expansão e b) expandido na região de 2,0 ppm a 4,0 ppm indicando em 3,65 ppm o surgimento do simpleto correspondente a metila do éster formado.

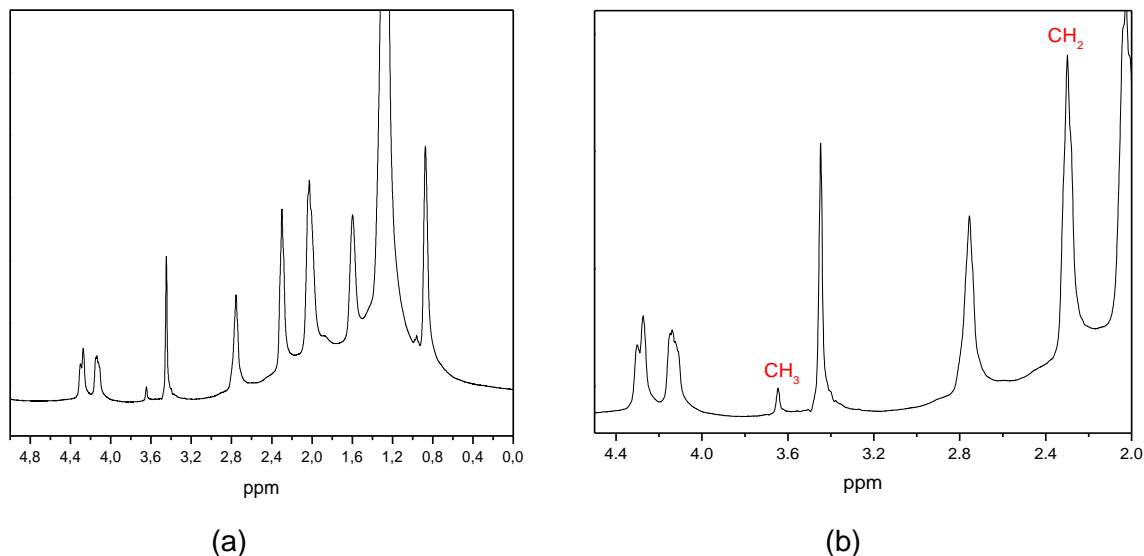


Figura 35- RMN-¹H após a reação de 5 horas do catalisador NbPO com óleo de soja e metanol ; a) espectro sem expansão e b) expandido na região de 2,0 ppm a 4,0 ppm indicando em 3,65 ppm o surgimento do simpleto correspondente a metila do éster formado.

Os resultados dos ensaios catalíticos para os catalisadores NbSO₄ e NbPO mostraram uma eficiência maior para estes catalisadores se comparados com os demais em fase heterogênea. Isso pode ser explicado pelo fato destes catalisadores estarem mais ácidos do que os demais (exceto MCM-41 e MCM-48 que apresentavam propriedades básicas, mas não basicidade suficiente para promover a transesterificação). Assim, através da modificação da matriz do ácido nióbio ($\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) é possível aumentar a sua acidez e promover uma maior conversão das reações de transesterificação e esterificação em espaços de tempo menores. Se comparado com alguns resultados de testes catalíticos usando catalisadores heterogêneos encontrados na observados na literatura, pode-se afirmar que as conversões em biodiesel usando catalisadores de ácido nióbio tratados com ácidos inorgânicos são bem interessantes e promissoras nas reações de esterificação e transesterificação.

A Tabela 11 mostra todos os resultados obtidos nas reações de esterificação do ácido oléico e a transesterificação do óleo de soja de todos os catalisadores utilizados em nosso trabalho.

Tabela 11- Resultados gerais das reações de transesterificação e esterificação usando catalisadores homogêneos e heterogêneos.

Catalisador	Álcool	Reação	Tempo reação	Rendimento (%)	Fonte de aquecimento
NaOH	met ²	transesterificação	16 min	85	Microondas (s.a.) ³
NaOH	met	transesterificação	16 min	82	Convencional/refluxo
APTS ¹	met	esterificação	1 h	73	Convencional/refluxo
MCM-41	met	transesterificação	15 h	0	Convencional/refluxo
MCM-48	met	transesterificação	15 h	0	Convencional/refluxo
[H]Al/MCM-41	met	esterificação	5 h	10	Convencional/refluxo
Nb300	met	esterificação	5 h	6	Convencional/refluxo
Nb500	met	esterificação	5 h	9	Convencional/refluxo
NbSO ₄	met	esterificação	5 h	78	Convencional/refluxo
NbSO ₄	met	transesterificação	5 h	18	Convencional/refluxo
NbPO	met	esterificação	5 h	30	Convencional/refluxo
NbPO	met	transesterificação	5 h	6	Convencional/refluxo

¹ APTS= ácido p-toluenosulfônico, ²met= metanol, microondas (s.a.)= radiação microondas sem agitação.

5- CONCLUSÕES

É possível realizar a reação de transesterificação do óleo de soja com metanol e etanol sem agitação utilizando como fonte de aquecimento um forno de microondas doméstico para a produção de biodiesel. Os rendimentos obtidos foram significativos quando se utilizou o hidróxido de sódio e o ácido *p*-toluenossulfônico como catalisadores homogêneos. A catálise alcalina mostrou-se mais eficiente do que a catálise ácida e o uso de metanol leva a rendimentos maiores do que o etanol em menos de 16 min de reação, uma vez que o uso de etanol acarreta numa quantidade acentuada de produtos saponificados, enquanto que não foi observada nenhuma reação de saponificação para a rota metílica.

Os resultados da catálise heterogênea mostraram-se mais eficientes para os catalisadores contendo nióbio quando tratados com os ácidos sulfúrico e fosfórico do que o próprio ácido nióbico. Assim, esse tratamento propiciou um aumento na sua acidez, o que levou a um aumento da conversão em ésteres metílicos como observado pela conversão de 78 % na esterificação do ácido oléico com metanol após 5 h de reação.

As técnicas utilizadas para a caracterização dos catalisadores e dos produtos das reações estudadas permitiram concluir que a fosfatação e a sulfatação do ácido nióbico levam a uma maior conversão, quando comparado ao ácido nióbico puro. Pode-se concluir também que a calcinação do ácido nióbico e o posterior tratamento com ácidos inorgânicos não ocorre qualquer ataque na sua estrutura. Sendo assim, o tratamento com ácido deverá ser feito diretamente na matriz sem qualquer calcinação prévia.

A técnica de ressonância magnética nuclear de prótons é um método rápido (cerca de 1 min de análise) e eficiente para quantificar e qualificar o biodiesel metílico produzido, enquanto que para o biodiesel etílico, só é possível uma análise

qualitativa, devido à sobreposição observada entre 4,0-4,4 ppm dos hidrogênios da molécula do triglicerídeo com os hidrogênios da etoxila do éster formado.

6- PERSPECTIVAS DE CONTINUIDADE DO TRABALHO

Com esses resultados temos a reação-alvo caracterizada de forma confiável, sendo possível a partir de agora passar a testar outros possíveis catalisadores. Esperamos poder preparar catalisadores heterogêneos com propriedades ácidas e básicas, mas com estrutura mesoporosa, visto que essas estruturas apresentam altos valores de área específica, de forma a permitir a difusão das moléculas reagentes em seu interior.

As estruturas mesoporosas ácidas e básicas poderiam ser obtidas através da inserção de um elemento na estrutura rígida de sílica com posterior troca iônica. O intuito de persistir na síntese de catalisadores heterogêneos eficientes para a produção de biodiesel, tem como principal propósito facilitar a separação dos produtos e recuperar o próprio catalisador para que possa ser usado por várias bateladas, diminuindo assim, o custo de produção do biodiesel.

7- BIBLIOGRAFIA

ANTONELLI, D.; TRUDEAU, M.; RAO, Y.; *Sulfated and Phosphated Mesoporous Nb Oxide in the Benzylolation of Anisole and Toluene by Benzyl Alcohol*, **JACS communications**, v. 128, 13996-13997, 2006.

ARANDA, D.; A. et al. **Esterificação de Ácido Graxo para a Produção de Biodiesel**. *Anais 12º Congresso Brasileiro de Catálise*, Rio de Janeiro, 2003, 943-946.

BACK, S.; J. et al. *A New Family of Mesoporous Molecular Sieves Prepared with liquid Crystal Templates*. **J. Am. chem. Soc.** v.114 , 10834-10843, 1992.

DAVID, R.; L.; *Handbook of Chemistry and Physics, Special Student Edition*, 74th Edition, pg. 4-79, 1993.

DALL'OGGIO, E. L.; SOUSA JR., P. T.; RIBEIRO, F.; VASCONCELOS, L. G.; RODRIGUES, V.; KINSEL, M.; OLIVEIRA, P. C., *Uso da Radiação de Microondas para a Produção de Biodiesel*. In: *Biodiesel Br 2006*, 2ª Edição, 2006, Cuiabá.

FERRARI, R.; A.; OLIVEIRA, V.; da S.; SCABIO, A. *Biodiesel de soja- Taxa de Conversão em Ésteres Etílicos, Caracterização Físico-Química e Consumo em Gerador de Energia*. **Química Nova**. v.28, 19-23, 2005.

FRANCISCO, P.; S.; M.; CARDOSO, W.; S.; GUSHIKEM, Y.; *Surface modification with Phosphoric acid of SiO₂/Nb₂O₅ Prepared by Sol-Gel Method: Structural-Textural and Acid Sites Studies and an Ion Exchange Model*. **Langmuir**, v. 20, 8707-8714, 2004.

FUKUDA, H.; KONDO, A.; NODA, H.; *Review- Biodiesel Fuel Production by transesterification of Oils*. **Journal of Bioscience and Bioengineering**. 2001, v.92, n.5, 405-416, 2001.

FURUTA, S.; ARATA, K.; MATSUHASHI, H. *Biodiesel Fuel Production with Solid Superacid Catalysis in Fixed Bed Reactor under Atmospheric Pressure*. **Catalysis Communications**. v.5, 721-723, 2004.

GOODWIN, Jr. et al. *Syntesis of Biodiesel via Acid Catalysis*. **Ind. Eng. Chem. Res.** v.44, 5353-5363, 2005.

HANNA, A.; M.; MA, F.; *Biodiesel Production a Review*. **Biosource Tecnology**, v.70, 1-15, 1999.

<[http://www.tecbio.com.br/ Downloads/livro%20biodiesel.pdf](http://www.tecbio.com.br/Downloads/livro%20biodiesel.pdf)>. Acesso em: 25 jun. 2005.

<<http://www.ecodiesel.com.br/>>. Acesso em: 30 jun. 2005.

<<http://www.biodiesel.br/>>. Acesso em: 15 jul. 2005.

<http://www.anp.gov.br/petro/legis_qualidade.asp>. Acesso em: 30 jun. 2005

JARDIM, F.; WILSON, ALBERICI, M.; R.; CANELA, C.M.; *Gas-phase destruction of H₂S using TiO₂/UV-VIS*, **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry** v 112, 73-80, 1998.

JCPDS- *Joint Committee on Powder Diffraction Standards. Cards numbers (73-1609, 74-1646, 72-1297, 30-0873 e 28-0317)*

KADDOURI, A. et al. *Fatty Acid Methyl Esters Syntesis from Triglycerides over Heterogeneous Catalysts in Presence of Microwaves*. **C. R. CHIMIE**. v.7, 601-605, 2004.

KINGMAN M, S.; W.; Al-Harashseh, M.; *Microwave-assisted leaching—a review*. **Hydrometallurgy**. V.73, 179-203, 2004.

KOHN, R.; FROBA, M.; *Nanoparticles of 3d transition metal oxides in mesoporous MCM-48 silica host structures: Synthesis and characterization. Catalysis Today.* v.68, 227-236, 2001.

LACHTER, E. et al. *Transesterificação dos óleos de coco de babaçu e soja com metanol em presença de resinas sulfônicas. Anais 12º Congresso Brasileiro de Catálise*, Rio de Janeiro, 2003, 222-225.

LOUPY, A.; PERREUX, L.; *A Tentative Rationalization of Microwave Effects in Organic Synthesis According to the Reaction Medium, and Mechanistic Considerations. Tetrahedron.* v.57, 9199-9223, 2001.

NAIK, S.; N.; SAGAR, V.; D.; MEHER, L.; C.; *Technical Aspects of the Biodiesel Production by Transesterification- a Review. Renewable and Sustainable Energy Reviews.* 1-21, 2004.

PRASAD, R.; SRIVASTAVA, A. *Triglycerides-based Diesel Fuels. Renewable and Sustainable Energy Reviews.* n.4 ,111-133, 2000.

RAMOS, P. et al. *Produção de Biocombustível Alternativo ao Óleo Diesel Através da Reação de Transesterificação de Óleo de Soja Usados em Frituras. Química Nova,* v.23, n.4, 531-537, 2000.

SCHUCHARDT, U. et al. *¹H Nuclear Magnetic Resonance Determination of the yield of the Transesterification of Rapessed Oil with Methanol. JAOCS.* v.72, 1239-1240,1995.

SCHUCHARDT, U.; SERCHELI, R.; VARGAS, M.; R.; *Transesterification of Vegetable Oils: a Review. J. Braz. Chem. Soc.,* v.9, 199-210, 1998.

SHANKS H.; B. et al. *Organosulfonic Acid-Functionalized Mesoporous Silicas for the Esterification of Fatty Acid. Journal of Catalysis.* v. 219, 329-336, 2003.

SUAREZ, A.; Z.; P. et al. *Novos Catalisadores para a Reação de Metanólise do Óleo de Soja*. **Anais 12º Congresso Brasileiro de Catálise**, Rio de Janeiro, 2003, 740-743.

SUAREZ, A.; Z.; P. et al. *Produção de Biodiesel pela Metanólise de Óleo de soja Usando Catalisadores Heterogêneos a base de Nióbio*. **27ª Reunião anual da Sociedade Brasileira de Química e XXVI Congresso Latino Americano de Química**, Salvador, 2004.

TANABE, K.; OKAZAKI, S.; *Review- Various Reactions Catalyzed by Niobium Compounds and Materials*. **Applied Catalysis**. v.133, 191-218,1995.

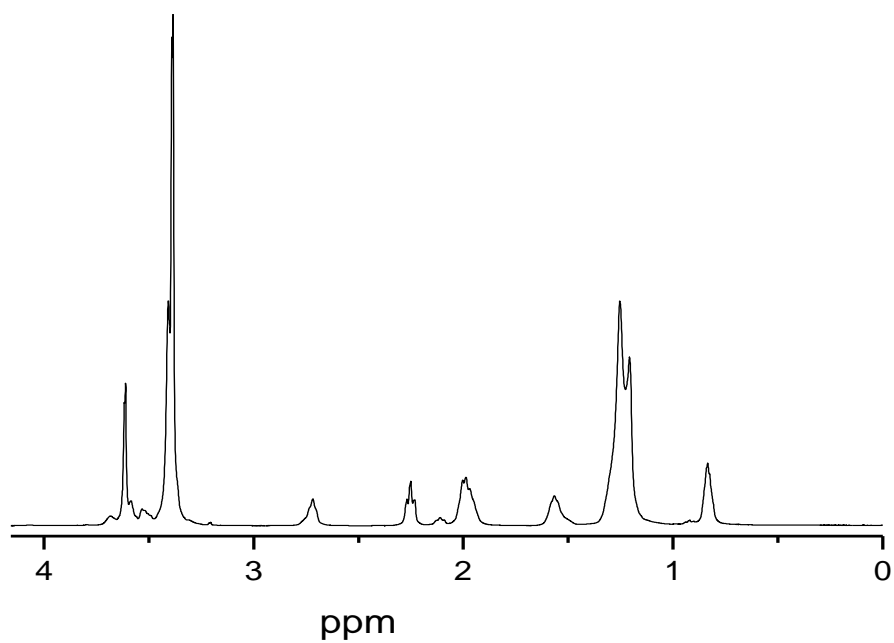
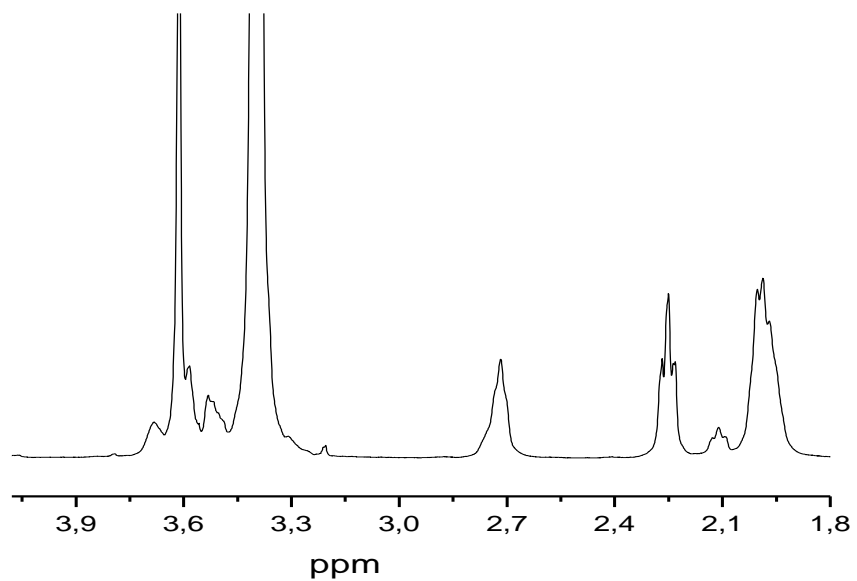
TANABE, K.; *Catalytic Application of Niobium Compounds*. **Catalysis Today**. v.78, 65-77, 2003.

TUEL, A.; LANG, N.; WANG, Y.; *Nature and acidity of aluminum species in AIMCM-41 with a high aluminum content (Si/Al=1.25)*. **Microporous and Mesoporous Materials**. v. 93, 46-54, 2006.

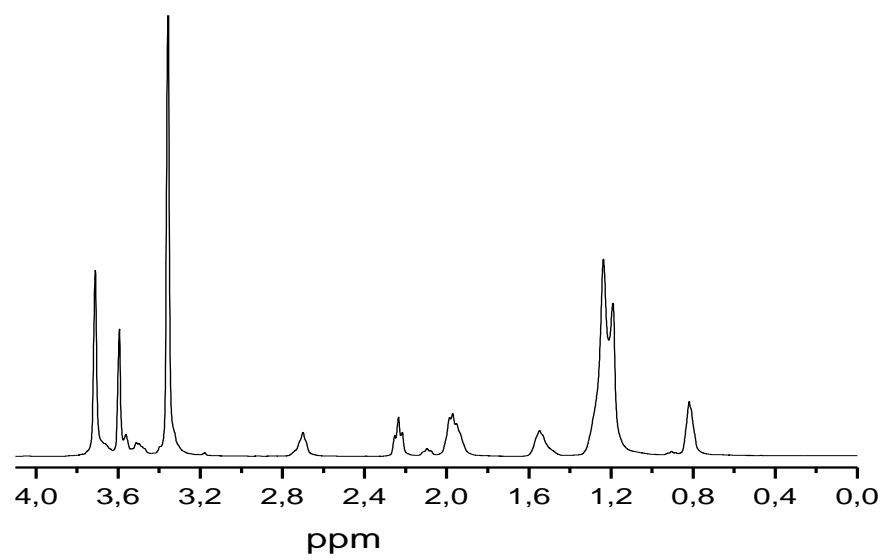
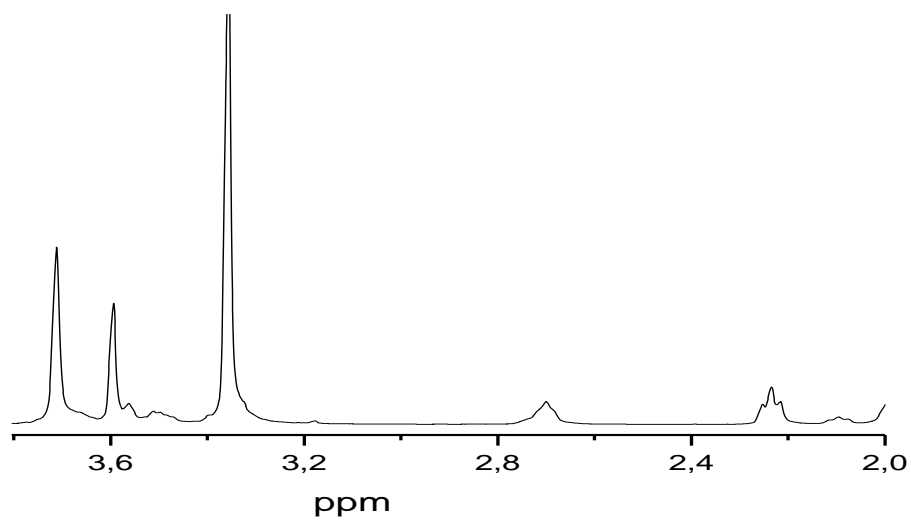
ZIOLEK, M.; NOWAK, I.; *Niobium Compounds: Preparation, Characterization, and Application in heterogeneous Catalysis*. **Chem. Rev.** v.99, 3603-3624, 1999.

8-ANEXOS

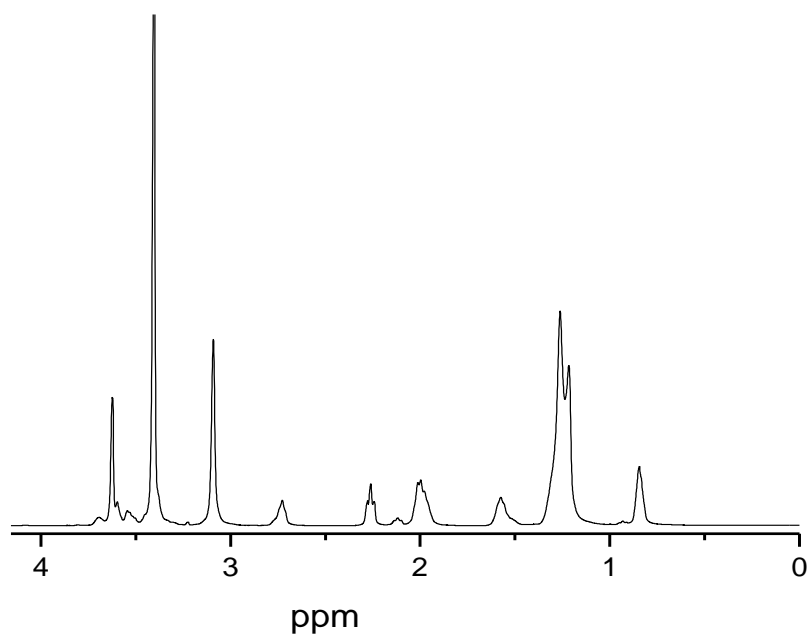
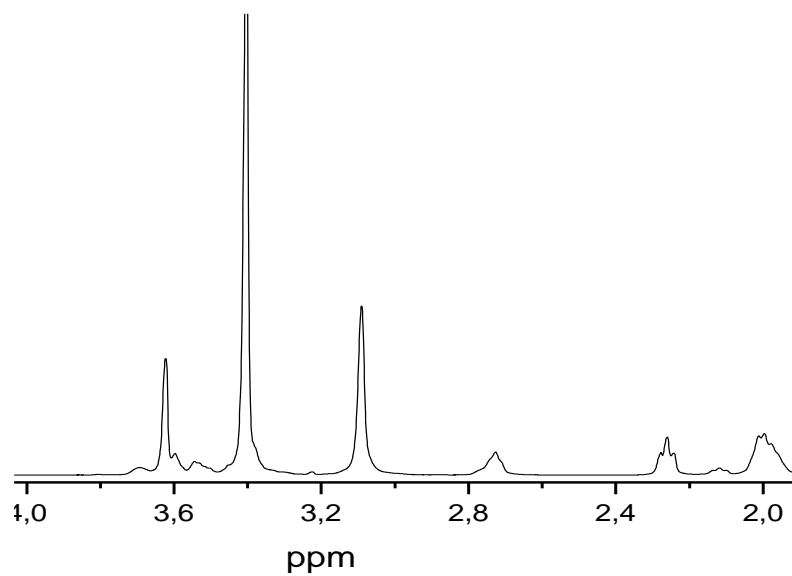
Anexo A- Espectro do biodiesel metílico após 24 min de reação com metanol e NaOH e sua expansão.



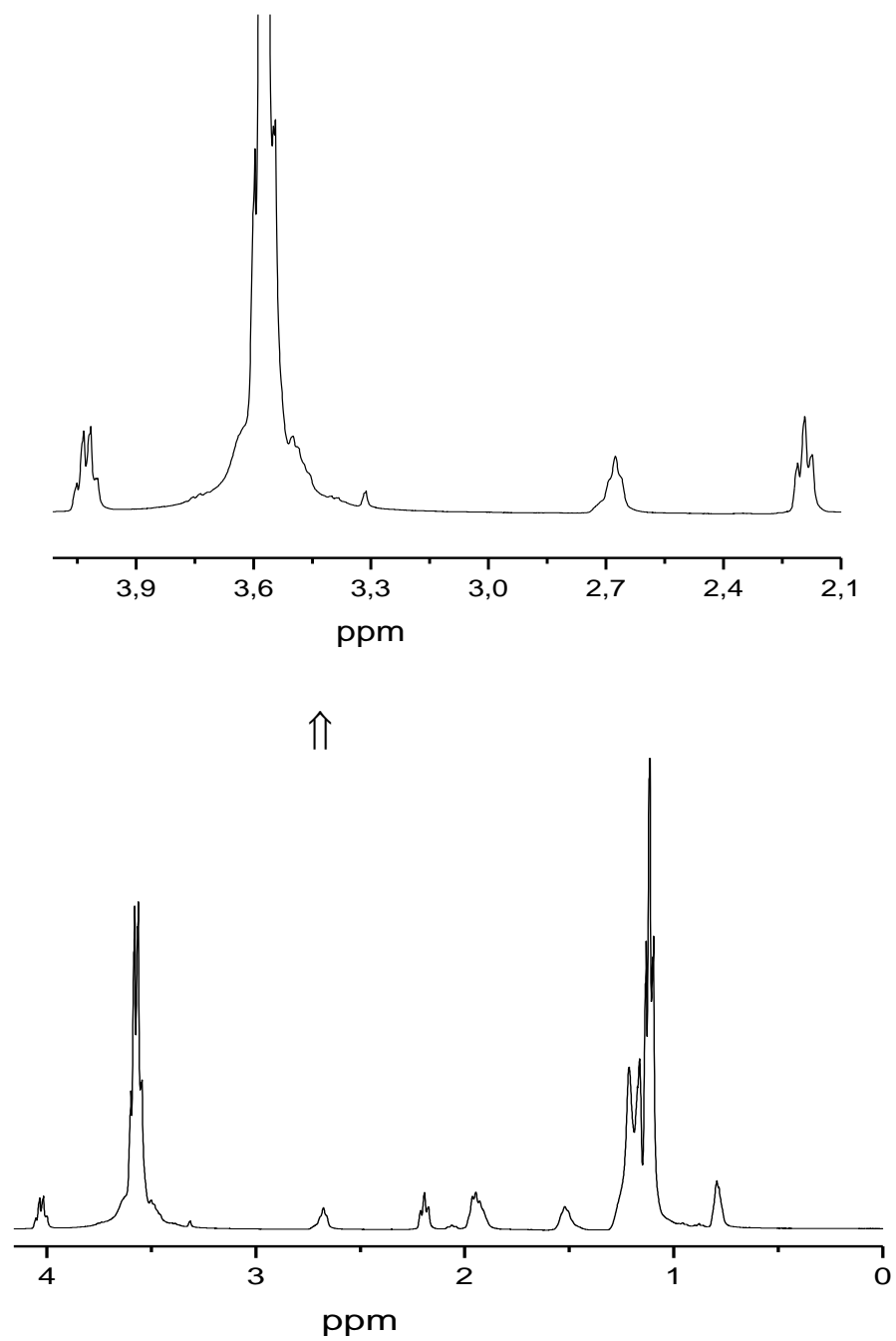
Anexo B- Espectro do biodiesel metílico após 40 min de reação com metanol e NaOH e sua expansão.



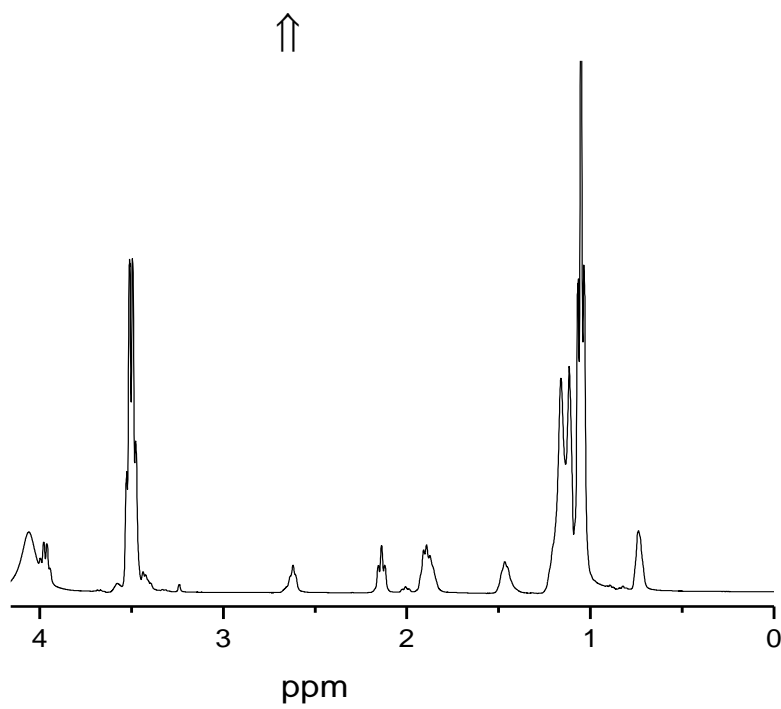
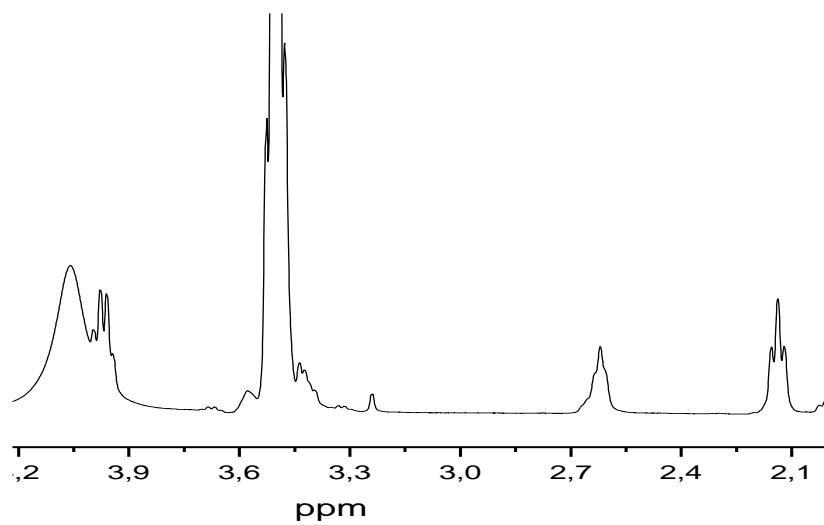
Anexo C- Espectro do biodiesel metílico após 60 min de reação com metanol e NaOH e sua expansão.



Anexo D- Espectro do biodiesel etílico da fase superior após 32 min de reação com etanol e NaOH e sua expansão.



Anexo E- Espectro do biodiesel etílico da fase superior após 40 min de reação com etanol e NaOH e sua expansão.



Anexo F- Espectro do biodiesel etílico da fase superior após 60 min de reação com etanol e NaOH e sua expansão.

