

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
DEPARTAMENTO ACADEMICO DE QUÍMICA E BIOLOGIA
BACHARELADO EM QUÍMICA

PATRICIA MARA SOARES

**ESTUDO CATALÍTICO DE COMPOSTOS À BASE DE NIÓBIO NA
ESTERIFICAÇÃO DO ÁCIDO OLÉICO COM ETANOL**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

CURITIBA

2017

PATRICIA MARA SOARES

**ESTUDO CATALÍTICO DE COMPOSTOS À BASE DE NIÓBIO NA
ESTERIFICAÇÃO DO ÁCIDO OLÉICO COM ETANOL**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à disciplina de Trabalho de Conclusão de Curso 2, do Curso Superior de Bacharelado em Química do Departamento Acadêmico de Química e Biologia (DAQBI) da Universidade Tecnológica Federal do Paraná- UTFPR, como requisito parcial para obtenção do título de Bacharel em Química.

Orientadora: Prof.^a Dr.^a Cristiane Pilissão

Co-orientadora: Prof.^a Dr.^a Roberta Carolina P. Rizzo Domingues

CURITIBA

2017

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por me dar sempre a força e a vontade de ir além, de superar, mesmo nos momentos mais difíceis.

Às professoras orientadoras, Cristiane Pilissão e Roberta C.P. Rizzo Domingues, pelos ensinamentos, sugestões e conselhos, pela paciência, pela amizade e apoio recebidos sempre que precisei.

Ao Departamento Acadêmico de Química e Biologia da UTFPR (Universidade Tecnológica Federal do Paraná) por disponibilizar os equipamentos UV-Vis, DRX e o MEV para realização das análises, bem como a estrutura necessária para a realização do trabalho.

À UFPR (Universidade Federal do Paraná) pela disponibilização do equipamento RMN para a realização das análises.

Agradeço também aos técnicos da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, especialmente a Rubia, por toda a ajuda para realização das análises de UV-VIS. Ao Alexandre, pelas análises de DRX e MEV realizadas, fundamentais para a realização desse projeto.

Aos mestrandos da UTFPR, Patrick, Raquel e em especial à Michele, pelas sugestões, pela ajuda e pela realização das análises de RMN. Da mesma forma a todos os alunos do Laboratório de Catálise Enzimática, pela parceria e apoio.

Agradeço também aos meus amigos, em especial a Leticia e a Elise, pela força, incentivo, e pelos momentos de alegria, porque sem eles tudo se tornaria muito mais difícil.

Agradeço muito a minha família, meu Pai, minha filha Larissa e de forma muito especial meu marido, Vilson, que sempre compreenderam os períodos em que não pude estar presente, sendo sempre meu suporte, minha base e o motivo de tudo estar se concretizando.

A minha mãe (in memoriam), por ter acreditado que eu era capaz, e mesmo nos momentos em que mais precisou dos meus cuidados nunca permitiu que eu fraquejasse ou desistisse, e que hoje certamente se faz presente na forma de uma força extraordinária.

A todos que participaram direta ou indiretamente dessa caminhada, meu sincero obrigada!

RESUMO

SOARES, Patrícia Mara. **Estudo Catalítico De Compostos à Base de Nióbio na Esterificação do Ácido Oleico com Etanol**. 2017, 51 f. Trabalho de Conclusão de Curso - Bacharelado em Química. Departamento Acadêmico de Química e Biologia, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curitiba, 2017.

A preocupação com questões ambientais e o consumo de energia tem incentivado as indústrias na busca por processos mais eficientes e limpos. Apesar de a catálise heterogênea necessitar condições reacionais mais severas, ela também possui vantagens ambientais e econômicas frente ao processo tradicionalmente utilizado. Além disso tem a possibilidade de utilização de catalisadores sólidos, o que também agrega algumas vantagens a esse tipo de catálise. Um catalisador bastante promissor é o nióbio, que apresenta propriedades ácidas, baixo custo, pode ser reutilizado e o Brasil possui uma das maiores reservas desse metal. O nióbio é um elemento bastante versátil, e pode ser utilizado também como suporte para outros metais, conferindo melhora das suas propriedades, bem como da atividade catalítica. Avanços na área de nanotecnologia tem despertado interesse nas propriedades dos compostos, dessa forma nanopartículas de nióbio podem ter também suas propriedades catalíticas melhoradas. Neste contexto este trabalho visa comparar a eficiência da catálise heterogênea utilizando o ácido nióbico ($\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n \text{H}_2\text{O}$), pentóxido de nióbio (Nb_2O_5), pentóxido de nióbio impregnado com cobre 10% ($\text{Cu}/\text{Nb}_2\text{O}_5$), bem como Nb_2O_5 em escala nanométrica como catalisadores na esterificação do ácido oleico com etanol para a obtenção do oleato de etila, produto este de grande importância em indústrias de cosméticos, detergentes, alimentos e também na produção de biocombustíveis. Os catalisadores foram caracterizados através das técnicas de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Difração de Raios-X (DRX), onde se pode constatar a maior homogeneidade das partículas com o tratamento térmico do catalisador Nb_2O_5 , a impregnação satisfatória, porém não homogênea do cobre ao óxido de nióbio, bem como a presença de nanopartículas nas amostras Nb_2O_5 nano sintetizadas. Também foi verificado aumento da cristalinidade com a temperatura de calcinação e a existência dos picos relativos ao Nb_2O_5 nos catalisadores que passaram por tratamento térmico. A reação utilizando 50 mg de catalisador heterogêneo foi realizada em refluxo por 24 e 48 horas a 70°C , utilizando 5 mmol de ácido oleico e 20 mL de etanol. As reações utilizando os catalisadores heterogêneos foram quantificadas pelo método de Lowry-Tinsley, por ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (RMN de ^1H) e também pelo método de titulação alcalina de Índice de Acidez, baseado no método Ca 5a-40 da American Oil Chemist's Society. O método de RMN de ^1H e o método titulométrico obtiveram valores de conversão bastante coerentes, e foram utilizados para a comparação entre os catalisados avaliados. Os resultados obtidos não foram expressivos, obtendo melhor valor de conversão para o catalisador nanoestruturado, de 32,0% em 48 horas de reação. Os resultados desse estudo demonstram a necessidade de novas metodologias de preparo dos catalisadores onde se obtenha um aumento da homogeneidade das partículas e uma diminuição do tamanho das mesmas, bem como da otimização de novos parâmetros reacionais para a esterificação do ácido oléico e etanol.

Palavras Chave: Esterificação. Ácido Nióbico. Catálise heterogênea. Nanocatalisador.

ABSTRACT

SOARES, Patrícia Mara. **Catalytic study of niobium based compounds in oleic acid esterification with ethanol**. 2017, 51 f. Trabalho de Conclusão de Curso - Bacharelado em Química. Departamento Acadêmico de Química e Biologia, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curitiba, 2017.

Environmental issues and energy consumption have been encouraging industries in the search of cleaner and more efficient processes. Although heterogeneous catalysis requires more severe reaction conditions, it also has environmental and economic advantages if compared with the traditional process. It can be used with solid catalysts as well, which also brings some advantages with this type of catalysis. One promising catalyst is niobium, which presents acidic properties, low cost, can be reused and Brazil has one of the biggest reservoirs of this metal. Niobium is a versatile element, and can be used as a support for other metals, resulting in an improvement of its qualities, as well as the catalytic activity. Advances in the nanotechnology area have increased interest in compounds properties, where the catalytic properties of niobium nanoparticles can be improved as well. In this context, this work aim to compare the efficiency of heterogeneous catalysis using niobic acid ($\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n \text{H}_2\text{O}$), niobium pentoxide (Nb_2O_5), 10 % copper impregnated niobium pentoxide ($\text{Cu}/\text{Nb}_2\text{O}_5$), as well as nanoscale Nb_2O_5 as catalysts in oleic acid esterification using ethanol to obtain ethyl oleate, an important product in cosmetic, detergents and food industries, as well as in biofuel production. Catalysts were characterized using Scanning Electron Microscopy (SEM) and X-Ray Diffraction (XRD), which demonstrated a greater homogeneity in particles obtained with thermic treatment of Nb_2O_5 catalyst, a satisfactory, although not homogeneous, impregnation of copper to niobium oxide, as well as the presence of nanoparticles in Nb_2O_5 nano synthesized samples. It was also observed an increase in crystallinity with higher calcination temperatures and the existence of peaks related to Nb_2O_5 in thermally treated catalysts. The reaction using 50 mg of heterogeneous catalyst was realized in reflux for 24 and 48 hours at 70 °C, using 5 mmol of oleic acid and 20 mL of ethanol. Reactions using heterogeneous catalysts were quantified using Lowry-Tinsley, Hydrogen Nuclear Magnetic Resonance (H^1 NMR) and alkaline titration method of Acidic Level, based on Ca 5a-40 method of American Oil Chemist's Society. The H^1 NMR and titration methods showed coherent conversion values, and were used to compare the catalysts under evaluation. Results were not expressive, with the nanostructure catalyst showing better values of conversion, equal to 32 % in 48 hours of reaction. Results show the necessity of new preparing methodologies to obtain catalysts, whit improvement of particle homogeneity and size reduction, as well as an optimization of new reaction parameters for oleic acid and ethanol esterification.

Keywords: Esterification. Niobic acid. Heterogeneous catalysis. Nanocatalyst.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Reação de esterificação.....	15
Figura 2. Mecanismo de esterificação em meio heterogêneo, onde " L" representa os sítios ácidos de Lewis e " R" o radical do ácido graxo.	16
Figura 3. Estrutura do óxido de nióbio.	21
Figura 4. Estrutura do complexo formado entre os íons Cu^{2+} e os ácidos graxos.	22
Figura 5. Representação das etapas realizadas neste trabalho.	26
Figura 6. Micrografias com ampliação de 20000x dos catalisadores (a) $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$; (b) Nb_2O_5 ; (c) Nb_2O_5 ; (d) Nb_2O_5 nano e micrografia com ampliação de 25000x do catalisador (e) Nb_2O_5 nano e (f) Nb_2O_5 nano.	33
Figura 7. Representação da área observada através da análise de EDS do catalisador $\text{Cu}/\text{Nb}_2\text{O}_5$	35
Figura 8. Representação da área observada através da análise de EDS do catalisador Nb_2O_5 nano.	36
Figura 9. Difractogramas obtidos na varredura de 2θ de 5 a 120° para os catalisadores de nióbio sintetizados.	37
Figura 10. Ficha cristalográfica da fase hexagonal do Nb_2O_5 (JCPDS 28-0317).	38
Figura 11. Relação da absorvância de ácido oléico a 715 nm pela concentração de ácido oléico em mmol/L.	39
Figura 12. Esquema da reação de esterificação entre o ácido oléico e etanol com catalisador H_2SO_4	41
Figura 13. Espectro de RMN de ^1H do ácido oléico (200MHz, CDCl_3).	42
Figura 14. Espectro de RMN de ^1H do oleato de etila obtido via catálise homogênea (200MHz, CDCl_3).	42
Figura 15. Espectro de RMN de ^1H do oleato de etila obtido via catálise heterogênea (200MHz, CDCl_3).	43
Figura 16. Comparação de resultados de conversão em oleato de etila para os catalisadores testados.	45

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Porcentagem de ácidos graxos presentes em óleos ou gorduras.....	14
Tabela 2. Dados de conversão na reação de esterificação de ácidos graxos utilizando catalisadores à base de nióbio.....	21
Tabela 3. Composição química da Espectroscopia de Energia Dispersiva do Cu/Nb₂O₅.	35
Tabela 4. Composição química da Espectroscopia de Energia Dispersiva do Nb₂O₅ nano.	36
Tabela 5. Conversão (%) do ácido oleico em oleato de etila através da quantificação via método de Lowry-Tinsley, Ressonância Magnética Nuclear de ¹H e o método de Índice de Acidez baseado na metodologia da AOCS Ca—5a 40.	39

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	10
2. JUSTIFICATIVA.....	12
3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	13
3.1 Biodiesel.....	13
3.2 Síntese do Oleato de Etila	15
3.3 Catálise.....	17
3.3.1 Catálise Heterogênea	17
3.3.2 Nanocatálise	18
3.4 Nióbio.....	19
3.5 Quantificação do Oleato de Etila	22
3.5.1 Método de Lowry-Tinsley	22
3.5.2 Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (RMN ¹ H)	23
3.5.3 Índice de Acidez via Titulação Alcalina	23
4. OBJETIVOS.....	25
4.1 Objetivo Geral.....	25
4.2 Objetivos Específicos.....	25
5. METODOLOGIA	26
5.1 Preparo do Catalisador Nb ₂ O ₅ .nH ₂ O.....	26
5.2 Preparo do Catalisador Nb ₂ O ₅	27
5.3 Preparo do Catalisador Cu/Nb ₂ O ₅	27
5.4 Síntese das Nanopartículas de Nióbio Através do Tratamento Hidrotérmico	28
5.5 Síntese do Oleato de Etila via Catálise Ácida (Homogênea).....	28
5.6 Síntese do Oleato de Etila via Catálise Heterogênea	29
5.7 Técnicas Analíticas	29
5.7.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) acoplado a um Espectrômetro de Dispersão de Energia (EDS)	29
5.7.2 Difração de Raios-X (DRX)	30
5.7.3 Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio	30
5.7.4 Método Lowry-Tinsley	31
5.7.5 Índice de Acidez via Titulação Alcalina	32
6. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	33
6.1 Caracterização dos Catalisadores	33

6.1.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) acoplada a um Espectrômetro de Dispersão de Energia (EDS)	33
6.1.2 Difração de Raios-X (DRX)	36
6.2 Quantificação da Conversão em Oleato de Etila.....	38
7. CONCLUSÕES	48
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	49

1. INTRODUÇÃO

A crescente demanda por combustíveis renováveis tem incentivado os estudos na busca por processos mais limpos para a obtenção dessas fontes de energia¹. Neste sentido encontrar catalisadores que aceleram o processo de forma eficiente é objeto de grande interesse. O biodiesel tem se destacado na função de substituir total ou parcialmente o diesel de petróleo. Trata-se de um biocombustível renovável, biodegradável, não-tóxico e que gera uma quantidade menor de gases responsáveis pelo efeito estufa. O biodiesel é definido como uma mistura de ésteres monoalquílicos de ácidos graxos de cadeia longa derivados de fontes renováveis como os de óleos vegetais (refinados ou usados) e gorduras². Os processos utilizados para obtenção do biodiesel consistem na transesterificação de óleos vegetais com álcool (reação de alcóolise), ou esterificação de ácidos graxos com álcool, sendo que os dois processos podem ocorrer via catálise homogênea, heterogênea ou enzimática³.

As reações de esterificação são tradicionalmente catalisadas por ácidos fortes, porém estes ácidos além de poluentes e tóxicos, podem ser utilizados apenas uma vez por caracterizar-se como uma catálise homogênea e assim dificulta a purificação do produto e reutilização do catalisador. Frente a estas desvantagens a catálise heterogênea surge como alternativa para a substituição da catálise homogênea, pois o fato de possuir duas fases distintas (sólido/gás ou sólido/líquido) faz com que a separação dos produtos seja mais fácil e de menor custo, além de minimizar a geração de efluentes e a possibilidade de o catalisador ser utilizado em diversos ciclos reacionais. Nesse sentido diversos metais não-tóxicos com alto poder catalítico têm sido estudados, com destaque para o nióbio, que tem como característica a possibilidade de formar diferentes tipos de óxidos, com diferentes cores e propriedades, podendo atuar como fase ativa ou como suporte. Os compostos de nióbio podem ser catalisadores interessantes, pois têm elevada acidez de Bronsted e alta área superficial^{4; 5; 6}. Quando utilizado como suporte na preparação de catalisadores contendo outros óxidos metálicos, pode ter suas características catalíticas melhoradas e ainda assim, manter a seletividade desse catalisador⁷. Outro fator de extrema importância é o fato de que o Brasil possui três das maiores reservas de nióbio do mundo, o que corresponde a 98% da produção mundial, seguido pelo Canadá e Austrália, que detêm a porcentagem restante⁸.

Uma alternativa também bastante interessante e que tem despertado grande esforço científico é a nanocatálise. Materiais em escala nanométrica (que possuem dimensões da ordem

de 10^{-9} m) adquirem propriedades novas e interessantes, quando comparadas às propriedades do material em seu tamanho normal, como por exemplo sua elevada área superficial, que é uma propriedade importante em catálise. Estes nanomateriais podem ser obtidos através do controle da morfologia e do tamanho das nanopartículas, utilizando a metodologia de síntese adequada⁹.

A reação de esterificação é de grande importância industrial, e pode se tornar mais eficiente à medida em que novos processos como a catálise heterogênea e a nanocatálise surgem como alternativas ao tradicional processo utilizado. Por este motivo este trabalho propõe o estudo do nióbio como catalisador na reação de esterificação entre ácido oléico e etanol em sistema de refluxo. Os catalisadores ácido nióbico, pentóxido de nióbio e pentóxido de nióbio em escala nanométrica, bem como, o pentóxido de nióbio impregnado com cobre, foram caracterizados através das técnicas de difração de raios-X (DRX), e microscopia eletrônica de varredura (MEV) acoplado à um espectrômetro de dispersão de energia (EDS) e as taxas de conversão ao respectivo éster foram quantificadas através da ressonância magnética nuclear (RMN ^1H), pelo método colorimétrico de Lowry-Tinsley e pelo índice de acidez via titulação alcalina baseada no método Ca 5a-40, da American Oil Chemist's Society¹⁰.

2. JUSTIFICATIVA

Os processos atuais de obtenção do biodiesel, via transesterificação e esterificação utilizando catálise básica ou ácida, estão bastante consolidados e são amplamente empregados. Todavia ambos os tipos de catálise possuem desvantagens técnicas e ambientais, que servem de ponto de partida para diversos estudos que visam a substituição desse tipo de catálise por outras formas ambientais e economicamente favoráveis.

Como já foi destacado anteriormente, a catálise heterogênea se caracteriza por possuir duas fases distintas (sólido/gás ou sólido/líquido), o que facilita a purificação do produto final, evitando ainda a necessidade de tratamentos posteriores, uma vez que evita a geração de efluentes e leva a uma diminuição dos custos. Catalisadores heterogêneos têm sido extensivamente estudados, e os compostos contendo nióbio têm recebido merecido destaque, uma vez que possuem as características desejáveis a um bom catalisador e as descobertas de grandes reservas de nióbio no Brasil e no Canadá conduziram a uma transformação na questão de preços e disponibilidade do material. Além disso, a síntese de nanopartículas de nióbio também tem sido alvo de diversos estudos, uma vez que implica em importante impacto econômico resultante de aplicações tecnológicas.

Sendo assim, o presente estudo se faz importante à medida que busca a eficiência do processo catalítico na reação de esterificação, tão utilizada na indústria de alimentos, cosméticos, detergentes e também na obtenção de energias mais limpas, como o biodiesel.

3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 Biodiesel

A crescente demanda por combustíveis tem gerado motivo de preocupação devido à dificuldade de acesso e complexidade técnica inerentes à forma de exploração do petróleo, que corresponde a grande parte da matriz energética brasileira. Dessa forma, a busca por alternativas de geração de energia que sejam renováveis vem crescendo ano a ano em substituição aos derivados de petróleo¹¹. Assim, o biodiesel surge como alternativa à substituição desses combustíveis em motores do ciclo diesel. De acordo com a Resolução nº 45 da Agência Nacional do Petróleo (ANP) de 26/08/2014, o biodiesel pode ser definido como “combustível composto de alquil ésteres de ácidos carboxílicos de cadeia longa, produzido a partir da transesterificação e/ou esterificação de matérias graxas, de origem vegetal ou animal, e que atenda a especificação contida no regulamento técnico”¹².

O biodiesel possui diversas vantagens frente ao diesel além do fato de ser obtido a partir de fontes renováveis, como por exemplo possuir uma toxicidade menor, reduzir a emissão de gases poluentes e nocivos à saúde humana e ao ambiente, diminuir a necessidade de importação de petróleo e aumentar a exportação de biocombustíveis, e também vantagens sócio econômicas, permitindo maior aproveitamento do solo disponível e gerando empregos, bem como o fortalecimento da indústria nacional de bens e serviços¹³.

Com o objetivo de estimular o aumento do consumo do biodiesel no Brasil, o Ministério de Minas e Energia criou o RenovaBio, programa de expansão de biocombustíveis baseado na sustentabilidade ambiental, econômica e social. O programa busca o aprimoramento das políticas e regulamentos acerca dos biocombustíveis, visando colaborar para a superação dos desafios técnicos e econômicos do setor¹⁴. Da mesma forma a ANP, que dispõe as regras para implementação do biodiesel na matriz energética brasileira, impõe atualmente a adição de 7% de biodiesel na mistura biodiesel/óleo diesel, havendo a elevação para 10% até março de 2019. O Brasil é hoje o segundo maior produtor mundial de biodiesel, e tem se destacado na redução das emissões de gases de efeito estufa, tendo sido evitadas no ano de 2016 aproximadamente

64,3 milhões de toneladas de CO₂ apenas devido a utilização de biocombustíveis líquidos como biodiesel e etanol^{13; 14}.

No ano de 2016 foram produzidos no Brasil 3,8 bilhões de litros de biodiesel, sendo 2,9 bilhões obtidos a partir do óleo de soja, e foram importadas 279 mil de toneladas de metanol, insumo fundamental para a obtenção desse biocombustível¹⁴. Além do fato de ser importado, o metanol é um álcool de origem fóssil e bastante tóxico sendo sua utilização uma desvantagem para o processo de obtenção do biodiesel. Em contrapartida o etanol obtido da cana-de-açúcar é 100% renovável e menos tóxico que o metanol, e devido à grande disponibilidade de áreas para produção do álcool de cana e óleos vegetais no Brasil, torna-se evidente o potencial do país como futuro grande fornecedor de biocombustíveis e tecnologias mais limpas¹⁵.

Sendo o Brasil um país de imensa biodiversidade, várias matérias-primas podem ser utilizadas para obtenção do biodiesel, como soja, amendoim, pinhão-manso, girassol, entre outras. Porém as mais utilizadas devido ao clima e a produtividade específica das áreas produtivas são o óleo de soja e de palma¹⁶. A Tabela 1 a seguir apresenta a composição em ácidos graxos de alguns óleos vegetais que são utilizados para obtenção do biodiesel via reação de transesterificação de óleos ou gorduras com um álcool de cadeia curta, mediante utilização de um catalisador ácido ou básico¹⁷.

Tabela 1. Porcentagem de ácidos graxos presentes em óleos ou gorduras¹⁸.

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

Como pode ser observado o ácido oléico está presente nos óleos e gorduras em quantidade significativa, e por esse motivo a reação de esterificação do ácido oléico com etanol, utilizada no presente estudo, pode ser uma boa reação modelo para o estudo de um catalisador

heterogêneo que favoreça a reação de obtenção do biodiesel. Outra vantagem do uso da reação de esterificação é que ocorre em uma única etapa e o subproduto formado é água, ao contrário da transesterificação, que ocorre em três etapas e tem como subproduto o glicerol¹⁹.

3.2 Síntese do Oleato de Etila

O biodiesel, como já dito anteriormente, pode ser obtido pela reação de transesterificação de óleos vegetais, óleos de cozinha usados ou gorduras animais, bem como pela esterificação de ácidos graxos²⁰.

A reação de esterificação, através da qual se obtém ésteres a partir da reação entre um ácido graxo e um álcool de cadeia curta com formação de água como subproduto, pode ser catalisada por catalisadores ácidos, básicos, heterogêneos ou enzimáticos, conforme Figura 1. Trata-se de um processo reversível, no qual a utilização de excesso de um dos reagentes (álcool) desloca o equilíbrio a favor dos produtos, e o catalisador, quando ácido, catalisa a reação direta e também a inversa²¹.

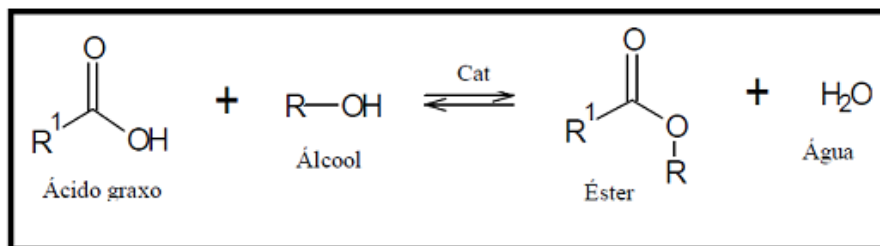


Figura 1. Reação de esterificação⁴.

A maneira como a reação é conduzida e as condições do processo são fatores determinantes para uma boa taxa de conversão do ácido graxo em éster. Bem como também outros fatores são importantes, como qualidade da matéria prima (teor de ácidos graxos livres e presença de água), temperatura da reação, razão molar álcool/ácido graxo e a concentração do catalisador²¹.

O mecanismo descrito para a reação de esterificação utilizando catalisadores ácidos está representado na Figura 2. Esse mecanismo propõe a adsorção do ácido graxo na superfície do catalisador, onde ocorre interação entre o par de elétrons do oxigênio carbonílico do ácido graxo e o metal do catalisador, o que leva a um aumento da carga positiva do carbono da carbonila. Dessa forma favorecendo o ataque nucleofílico do par de elétrons da hidroxila do álcool, levando à formação de um intermediário tetraédrico. Esse intermediário sofre um rearranjo eliminando uma molécula de água e o éster formado fica adsorvido na superfície do catalisador. Após a sua dessorção a superfície do catalisador fica livre para novos ciclos catalíticos^{1;4}.

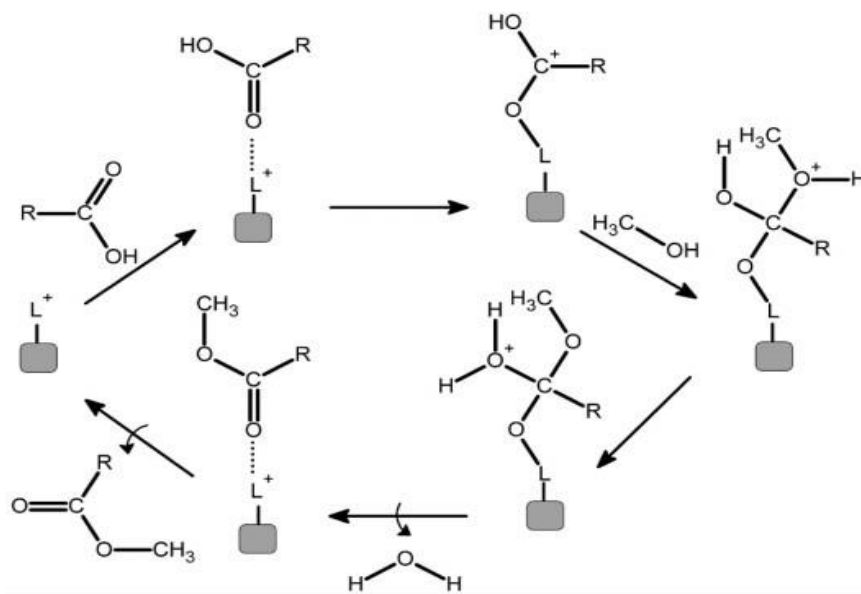


Figura 2. Mecanismo de esterificação em meio heterogêneo, onde "L" representa os sítios ácidos de Lewis e "R" o radical do ácido graxo¹.

A reação de esterificação pode ser utilizada também como um pré-tratamento quando a matéria prima possui elevado teor de acidez, porque dessa forma diminui a concentração de ácidos graxos e evita a reação de saponificação, possibilitando a etapa posterior de transesterificação²². Tanto a reação de esterificação como a reação de transesterificação podem ter sua velocidade e rendimento favorecidos através da utilização de processos catalíticos.

3.3 Catálise

A catálise é o meio pelo qual se pode alterar a velocidade de uma reação química²³. Essa alteração da velocidade pode ser influenciada por alguns parâmetros, como por exemplo, temperatura, pressão, composição química dos reagentes e tempo reacional. Catalisadores são substâncias que quando adicionadas ao meio reacional, baixam a energia de ativação conduzindo a um caminho energeticamente mais favorável, aumentando dessa forma a velocidade da reação^{3; 24}. Também é importante ressaltar que o catalisador deve converter reagentes a produtos e não ser consumido durante a reação^{23; 24}. De acordo com a fase em que se encontram reagentes e catalisadores e também com o tipo de catalisadores utilizados, a catálise pode ser subdividida em^{3; 5; 25}:

- Homogênea: reagentes e catalisador se encontram na mesma fase, gasosa ou líquida;
- Heterogênea: reagentes e catalisador se encontram em fases distintas, em geral o catalisador é sólido e os reagentes estão em fase gasosa ou líquida.
- Biocatálise: utiliza células e enzimas como biocatalisadores para a otimização da reação e síntese de compostos;
- Organocatálise: utiliza compostos orgânicos isentos de metal para acelerar a reação química, como por exemplo a quinina, derivados peptídicos, entre outros.

Os esforços da pesquisa em catálise concentram-se em melhorar o rendimento, seletividade e diminuição do consumo de energia de um processo produtivo, motivo pelo qual nesse trabalho foi utilizada a catálise heterogênea na reação de esterificação entre o ácido oleico e etanol.

3.3.1 Catálise Heterogênea

Como já definido anteriormente, neste tipo de catálise o reagente se encontra em fase líquida ou gasosa e a reação ocorre sobre a superfície sólida do catalisador. Este tipo de catálise

tem vantagens técnicas e ambientais frente à catálise homogênea, como por exemplo a redução de custos, pois facilita a separação dos produtos; a reutilização do catalisador e a minimização da geração de efluentes ^{26; 27; 28}.

A eficiência catalítica de catalisadores heterogêneos é caracterizada pela natureza do catalisador (quantidade de sítios ácidos ou básicos) e área específica do sólido, entre outras características, sendo a área específica a característica que classifica os catalisadores em: mássicos (toda sua massa é composta por substâncias em sua fase ativa) ou suportados (quando a substância ativa está dispersa sobre um suporte) ^{1; 3; 26}.

Catalisadores heterogêneos tem sido extensivamente estudados, porém para que sejam realmente competitivos devem possuir algumas características importantes, como²⁹:

- Eficiência em temperaturas inferiores a 120°C e à pressão atmosférica;
- Permitir sua recuperação e reuso;
- Ser 100% insolúvel no meio, para que atue de forma 100% heterogênea;
- Ser seletivo, não promovendo a ocorrência de reações laterais;
- Ser um produto de baixo custo e fácil obtenção.

Os catalisadores ácidos heterogêneos podem ser divididos em diferentes classes, como as zeólitas, óxidos e sais inorgânicos, compostos de coordenação, líquidos iônicos, resinas trocadoras de íons, entre outros. Um bom exemplo de catalisadores heterogêneos são os compostos à base de nióbio, que possuem características desejáveis como elevada acidez, área específica e a possibilidade de aplicações em diversas reações de interesse industrial ⁹.

Dentro da catálise heterogênea também tem se destacado como catalisadores promissores os materiais em escala nanométrica, abrindo assim uma possibilidade de aplicação da nanotecnologia também na área de catálise.

3.3.2 Nanocatálise

O termo nanocatálise não se refere ao processo catalítico em si, mas sim aos catalisadores que, em escala nanométrica (< 100 nm), apresentam modificações nas suas propriedades. Nanopartículas, por exemplo, tem um aumento da sua área específica, e dessa forma também um ganho no número de sítios expostos, característica favorável à melhora na

atividade catalítica do material mesmo em condições reacionais mais brandas, podendo ser ativo em reações que o metal *bulk* (o metal de origem, massivo) não apresentaria atividade³⁰.

Além do exposto acima, nanocatalisadores possuem características comuns a ambos os tipos de catálise, homogênea (por possuir alta atividade catalítica devido ao aumento na área específica) e heterogênea (pois são recuperáveis e podem ser reutilizados). Dessa forma o catalisador em escala nanométrica é considerado bastante versátil e promissor^{30; 31}. Para a obtenção de nanoestruturas podem ser utilizadas diferentes técnicas, dependendo do tamanho e morfologia esperados. No método hidrotérmico, utilizado nesse trabalho, a reação aquosa ocorre em sistema reacional autoclavado, onde a temperatura pode atingir 200°C e chegar à pressão de 135 atm. Nanopartículas obtidas através dessa técnica possuem vantagens, tais como menor distribuição dos tamanhos de partícula, alta área específica e hidroxilação superficiais, o que pode levar a uma melhora de suas propriedades catalíticas³¹.

Comumente utilizado como catalisador heterogêneo em seu tamanho normal, o óxido de nióbio em escala nanométrica é também objeto desse estudo, uma vez que pouco se tem publicado sobre esse nanocatalisador aplicado na reação de esterificação do ácido oléico.

3.4 Nióbio

O Nióbio (Nb) é o elemento de número 41 na tabela periódica dos elementos químicos, pertencente ao grupo 5, classificado como metal de transição. Em condições normais de temperatura e pressão encontra-se no estado sólido da matéria como um metal prateado brilhante, macio e dúctil³². O nióbio nunca ocorre na natureza na sua forma livre de metal, e sim como uma mistura de óxidos metálicos como as columbitas $(\text{Fe/Mn})(\text{Nb/Ta})_2\text{-O}_6$ e o pirocloro $\text{NaCaNb}_2\text{-O}_6\text{-F}$ ²¹.

Inúmeros materiais e compostos de nióbio têm sido estudados como catalisadores, por possuírem características tais como^{33; 34}:

- Efeito promotor: quando adicionados a outros catalisadores, na forma ativa do nióbio, aumenta sua atividade catalítica e também a seletividade;

- Efeito de suporte: é um típico SMSI (Strong Support Metal Interaction), tem forte interação metal-suporte, para catalisadores metálicos e óxidos simples ou mistos;
- Catalisadores redox: porque possuem características oxidantes;
- Catalisadores ácidos: pois possuem alta acidez de Bronsted.

Catalisadores heterogêneos ácidos (como resinas de troca iônica, óxidos metálicos e zeólitas, entre outros), têm sido largamente aplicados devido à acidez, área superficial, resistência mecânica, térmica e também ao custo da produção. Características essas que também evidenciam os compostos à base de nióbio, conferindo-lhes propriedades interessantes para serem utilizados como catalisadores heterogêneos.

As principais características que levam a um bom desempenho em se tratando de catalisadores heterogêneos são a área superficial e a distribuição dos poros do sólido, uma vez que a reação se processa nos sítios presentes nesta superfície ²¹. A área superficial do ácido nióbico ($\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) em pó é aproximadamente $110 \text{ m}^2/\text{g}$ ^{35; 36}, sendo que 80% da sua composição é Nb_2O_5 (pentóxido de nióbio) e os demais 20% são compostos de H_2O ³⁶. O ácido nióbico tem se mostrado excelente catalisador para reações de esterificação, pois possui alta acidez de Bronsted ($\text{H}_0 \leq -5,6$) ³⁷, e além disso tem uma acidez equivalente a 70% da acidez do ácido sulfúrico, quando tratado a temperaturas de até 500°C ^{5; 38}.

Além dessas características, por possuir um elétron extra na camada d ($[\text{Kr}]4d^45s^1$), o ácido nióbico possui ainda uma forte interação metal-suporte, e por este motivo tem sido utilizado como suporte para diversos metais, como V, Pt, Ru, P, Mo, entre outros ³⁷. Essa interação é necessária para a estabilidade e atividade do catalisador, e depende fortemente das variações nas ligações Nb-O e das interações do nióbio com outros óxidos, sendo que essas interações possibilitam o contato simultâneo entre os reagentes, o metal e o suporte ^{39; 40}.

Após calcinação a 500°C na forma de Nb_2O_5 é o mais estável dos compostos formados, e fisicamente se apresenta na forma de um pó branco e insolúvel em água. Sua estrutura é tida como complexa, pois pode assumir quatro fases cristalinas diferentes, sendo inicialmente amorfo em seu estado natural, sem passar pela operação de calcinação. Com o tratamento térmico inicia-se a cristalização, sua estrutura sofre um rearranjo e seus sítios ativos podem ficar mais expostos, o que pode levar a um ganho na atividade catalítica do Nb_2O_5 ³¹. A Figura 3 representa uma das fases cristalinas do Nb_2O_5 , responsável pela acidez de Bronsted desse material.

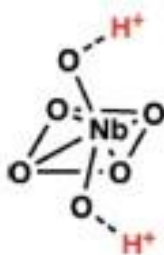


Figura 3. Representação da distorção da geometria octaédrica do NbO_6 ⁴¹.

Devido à sua versatilidade, compostos à base de nióbio tem sido bastante estudados em diferentes reações como alquilação, acetilação, condensação, hidrólise, desidrogenação e transesterificação^{5;37}. Bem como na reação para obtenção do biodiesel, onde há geração de um produto mais puro, sem a necessidade de neutralização²⁶. A Tabela 2 apresenta uma síntese de dados da literatura acerca das conversões obtidas com a esterificação de ácidos graxos utilizando catalisadores à base de nióbio^{18;19}.

Tabela 2. Dados de conversão na reação de esterificação de ácidos graxos utilizando catalisadores à base de nióbio^{18;19}.

Referência	Catalisador	Temperatura	Tempo reacional	Conversão %
Brandão, <i>et al</i> (2009)	Nb_2O_5	160°C	60 min	36
	$\text{H}_2\text{SO}_4/\text{Nb}_2\text{O}_5$			57
	$\text{H}_3\text{PO}_4/\text{Nb}_2\text{O}_5$			57
	$\text{HNO}_3/\text{Nb}_2\text{O}_5$			40
Leão (2009)	Nb_2O_5	150 a 200°C	60 min	73,42 a 83,8
Gonçalves, <i>et al</i> (2007)	$\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	300°C	60 min	82,30 a 84,32
Gonçalves, <i>et al</i> (2011)	Nb_2O_5	150 a 200°C	60 min	45 a 70
Monteiro, <i>et al</i> (2005)	Nb_2O_5	130°C	60 min	20 a 80
Reguera, <i>et al</i> (2004)	Nb_2O_5	350°C	60 min	32,4
	$\text{H}_3\text{PO}_4/\text{Nb}_2\text{O}_5$			54

Todavia, ainda há poucos relatos na literatura com relação ao uso do pentóxido de nióbio como suporte na impregnação de outros óxidos para utilização em reações orgânicas. Portanto o catalisador CuO/Nb₂O₅ também é objeto de estudo desse trabalho, bem como, os já mencionados, no qual será avaliada a eficiência de diferentes catalisadores na esterificação do ácido oleico com etanol. Para a quantificação do respectivo éster formado diversas técnicas podem ser utilizadas, tais como, quantificação através do método Lowry-Tinsley e índice de acidez, bem como, o método espectroscópico de ressonância magnética nuclear (RMN ¹H).

3.5 Quantificação do Oleato de Etila

3.5.1 Método de Lowry-Tinsley

O método de Lowry e Tinsley (1976) é utilizado para a quantificação do teor de ácido oléico residual, possibilitando os cálculos de conversão ao respectivo éster formado⁴².

O método colorimétrico consiste em adicionar o reativo de cobre a soluções diluídas do éster e medir a coloração do complexo azul esverdeado, em um equipamento UV-VIS utilizando comprimento de onda de 715 nm, que é formado pela complexação dos íons Cu²⁺ aos ácidos graxos livres, que são solúveis em fase orgânica^{42; 43} conforme Figura 4.

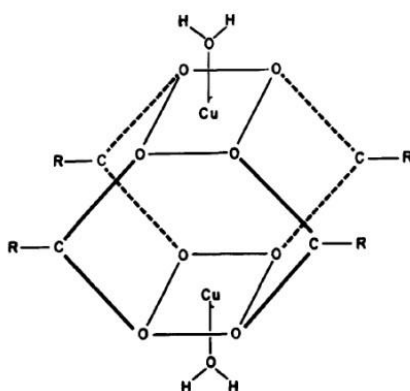


Figura 4. Estrutura do complexo formado entre os íons Cu²⁺ e os ácidos graxos⁴².

O reativo é uma solução aquosa de acetato de cobre II 5%, com pH na faixa de 6,0 a 6,2, corrigido com piridina ⁴³. A conversão em éster está relacionada com o desaparecimento dos ácidos graxos no meio reacional de forma inversamente proporcional, e o valor desta conversão pode ser determinado a partir da relação da concentração de ácido graxo no meio reacional com a absorbância através de uma curva de calibração feita com o ácido oleico, obtida nas mesmas condições do ensaio ⁴³. A curva de calibração é feita relacionando a medida da absorbância da solução a 715 nm com a absorbância de um controle que não contém os ácidos graxos^{42; 43}.

3.5.2 Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (RMN ¹H)

A técnica de RMN ¹H é uma técnica de absorção que fornece o número de átomos magneticamente diferentes do isótopo em estudo, e seu espectro registra a frequência dos picos *versus* a intensidade dos mesmos. A unidade utilizada é o deslocamento químico (δ) em relação a frequência principal do espectrômetro. O solvente a ser utilizado deve possuir características como não ter hidrogênios em sua estrutura, ser inerte e possuir baixo ponto de ebulição, sendo o clorofórmio deuterado (CDCl₃) o mais indicado. O tetrametilsilano (TMS) é o composto mais frequentemente utilizado como referência, pois produz um sinal exato em 0,00 ppm, o que é explicado pela blindagem de seus hidrogênios, que é maior quando comparada à maioria dos compostos orgânicos. Além disso é um composto inerte, simétrico, volátil e solúvel na maioria dos solventes orgânicos^{44; 45}.

3.5.3 Índice de Acidez via Titulação Alcalina

Técnica comumente utilizada na avaliação do estado de conservação de alimentos, pois possibilita quantificar os ácidos graxos livres presentes em uma amostra. Neste trabalho o método foi utilizado para quantificar o ácido oléico residual e em seguida a porcentagem de conversão em éster formado pela reação de esterificação via catálise heterogênea. Trata-se de um método de titulação alcalina baseado no método Ca 5a-40 da American Oil Chemist's

Society¹⁰, cuja definição consiste na quantidade de miligramas de KOH necessárias para neutralizar o ácido graxo livre presente em um grama de amostra.

4. OBJETIVOS

4.1 Objetivo Geral

O objetivo deste trabalho consiste na síntese do oleato de etila a partir do ácido oleico e etanol, através do estudo catalítico dos catalisadores ácido nióbio, pentóxido de nióbio, pentóxido de nióbio em escala nanométrica, e também com o óxido de nióbio impregnado com cobre.

4.2 Objetivos Específicos

1. Obtenção do oleato de etila via catálise ácida (H_2SO_4) a ser utilizado como padrão na quantificação dos ésteres obtidos via catálise heterogênea.
2. Obtenção do catalisador pentóxido de nióbio e a partir deste, realizar a síntese das nanopartículas de nióbio, bem como, a impregnação do óxido com cobre (Nb_2O_5 , Nb_2O_5 nano, $\text{Cu}/\text{Nb}_2\text{O}_5$).
3. Caracterizar os catalisadores sintetizados através das técnicas de MEV, EDS e DRX.
4. Testar a eficiência do ácido nióbio, pentóxido de nióbio, pentóxido de nióbio impregnado com cobre, bem como pentóxido de nióbio em escala nanométrica, como catalisadores na síntese do oleato de etila a partir do ácido oleico e etanol em sistema de refluxo.
5. Determinar a conversão do ácido oléico à oleato de etila através da ressonância magnética nuclear de hidrogênio, método colorimétrico de Lowry-Tinsley e índice de acidez via titulação alcalina baseada no método Ca 5a-40 da AOCS.
6. Comparar os resultados obtidos com os dados da literatura, bem como, entre os catalisadores testados.

5. METODOLOGIA

A metodologia utilizada para a preparação dos catalisadores de nióbio e caracterizações, bem como, a síntese do oleato de etila e quantificação via índice de acidez, método Lowry-Tinsley e Ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN ^1H) foram adaptadas da literatura^{46; 47} e todos os reagentes foram de grau analítico. A Figura 5 representa a sequência de etapas seguidas neste trabalho.

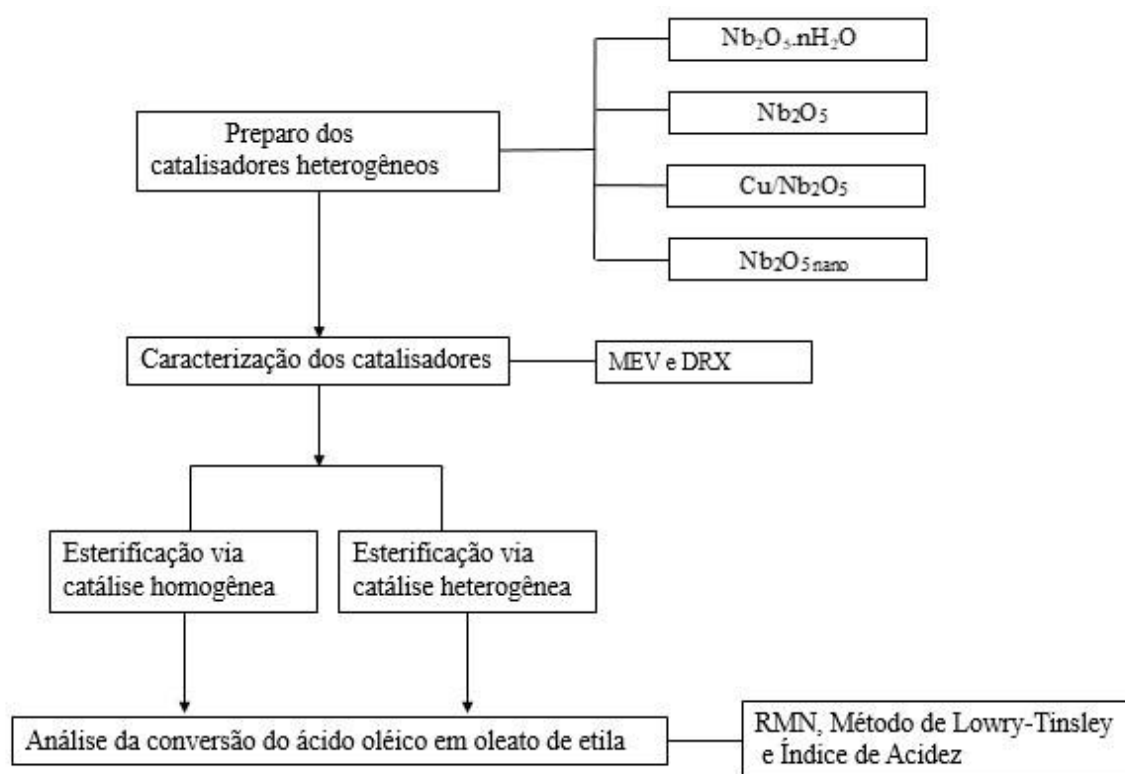


Figura 5. Representação das etapas realizadas neste trabalho.

5.1 Preparo do Catalisador $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

O $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (HY 340), fornecido pela Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração (CBMM), foi lavado três vezes consecutivas com água deionizada em béquer de

250 mL, o sólido remanescente foi seco em estufa por 24 horas a 70°C. Posteriormente o material foi caracterizado pelas técnicas de difração de raios-X (DRX) e microscopia eletrônica de varredura (MEV).

5.2 Preparo do Catalisador Nb₂O₅

O material cedido pela CBMM – HY340 (Nb₂O₅.n H₂O) foi utilizado com prévio tratamento, que consiste na lavagem com água deionizada a temperatura ambiente, e posteriormente foi seco durante uma noite em estufa a 70°C. Após este período o material foi calcinado a 400°C por 3 horas e em seguida calcinado a 500°C por 4 horas. O material formado foi caracterizado por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e difração de raios-X (DRX).

5.3 Preparo do Catalisador Cu/Nb₂O₅

O método utilizado para a incorporação do cobre aos catalisadores de nióbio é de impregnação úmida. Para tanto partiu de uma solução de Cu(NO₃)₂.3 H₂O P.A., VETEC (98%) que foi adicionada sobre Nb₂O₅ em pó em um balão de fundo redondo, diluída em água deionizada a um volume suficiente para a total cobertura do suporte (aproximadamente 50 mL). Após o material foi colocado em rotaevaporador para eliminar o excesso de água, e posteriormente seco a estufa a 70°C durante uma noite (cerca de 12 horas), e depois calcinado a 500°C por um período de 5 h, com rampa de aquecimento igual a 10 °C/min. O material obtido foi caracterizado por microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de energia dispersiva (EDS) e difração de raios-X (DRX).

5.4 Síntese das Nanopartículas de Nióbio Através do Tratamento Hidrotérmico

Em um reator de teflon foram adicionados 0,5 g de Nb_2O_5 (após a calcinação) e 100 mL de uma solução de NaOH ($8,5\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$). A solução foi colocada em estufa e então aquecida a 140°C , durante 24h. Após este período, o reator foi então resfriado até a temperatura ambiente. Posteriormente, o material foi lavado adicionando-se uma solução ácida de HCl ($0,1\text{ mol/L}$) e agitando ocasionalmente a amostra. Posteriormente o excesso de ácido é retirado com auxílio de uma pipeta de Pasteur sendo então verificado o pH da solução. Este procedimento foi repetido até a solução atingir um pH de 2,0. Após esse procedimento o sólido foi lavado com água deionizada até atingir pH 7,0, sendo a mudança de pH acompanhada com a utilização de um pHmetro. O sólido obtido foi caracterizado por microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de energia dispersiva (EDS) e difração de raios-X (DRX).

5.5 Síntese do Oleato de Etila via Catálise Ácida (Homogênea)

A reação de esterificação do ácido oléico com álcool etílico, foi obtida via catálise ácida, utilizando ácido sulfúrico (H_2SO_4) como catalisador. Em um balão de fundo redondo foram adicionados 5 mmol do ácido oléico ($\sim 1,61\text{ mL}$) e 20 mL de etanol ($\sim 340\text{ mmol}$), e 1% em massa do catalisador com relação ao ácido oléico. O balão foi conectado ao sistema de refluxo e permaneceu em constante agitação por um período de 6 horas. Ao término da reação o balão foi desconectado do sistema de refluxo e o produto foi transferido para um funil de separação. O qual foi realizada a extração utilizando 25 mL de uma solução de bicarbonato de sódio $0,01\text{ M}$, e em seguida, separou a fase orgânica da fase aquosa (esse processo foi repetido por três vezes). A fase orgânica foi seca com o sulfato de magnésio (MgSO_4) e posteriormente a solução foi rotaevaporada em um rotaevaporador para a remoção do solvente orgânico remanescente. O produto obtido foi caracterizado por RMN ^1H .

5.6 Síntese do Oleato de Etila via Catálise Heterogênea

Os catalisadores heterogêneos ($\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, Nb_2O_5 , $\text{Nb}_2\text{O}_5_{\text{nano}}$ e $\text{Cu}/\text{Nb}_2\text{O}_5$) preparados anteriormente foram utilizados na reação de esterificação do ácido oléico e etanol em sistema de refluxo. Foram utilizados 1,61 mL do ácido oléico (~5 mmol), 20 mL de etanol (~340 mmol) e 50 mg de massa de catalisador (3,5% de massa em relação ao ácido oleico). O sistema permaneceu em refluxo por períodos de 24 e 48 horas. Ao final de cada período o produto final foi centrifugado por 5 minutos a 3500 rpm para separação do catalisador por decantação, e alíquotas foram retiradas para quantificação pelo método colorimétrico de Lowry-Tinsley. O restante do sobrenadante foi colocado em rotaevaporador para evaporação total do solvente. O produto concentrado foi analisado por RMN ^1H e quantificado também por índice de acidez via titulação alcalina, baseada na metodologia Ca 5a-40 da AOCS.

5.7 Técnicas Analíticas

5.7.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) acoplado a um Espectrômetro de Dispersão de Energia (EDS)

A análise da morfologia dos catalisadores obtidos foi realizada através da microscopia eletrônica de varredura. As análises foram efetuadas em um microscópio da marca ZEISS modelo EVO MA15, sendo a tensão máxima aplicada nas análises de 20 kV. As imagens tiveram ampliações que variaram de 20 a 30.000 vezes. As condições de operação, como a distância de trabalho (WD), tensão aplicada (EHT) e ampliação das imagens estão disponíveis nas micrografias.

As amostras dos catalisadores Cu/Nb₂O₅ e Nb₂O_{5nano}, passaram também por uma microanálise química de espectroscopia de energia dispersiva (EDS) acoplado ao microscópio de varredura (MEV), com o objetivo de identificar os elementos presentes nas amostras, fornecendo porcentagem e distribuição desses elementos.

5.7.2 Difração de Raios-X (DRX)

A difração de raios X dos catalisadores foi realizada em difratômetro de raios X da marca Shimadzu, modelo XDR-700. As análises foram realizadas em um tubo de cobre com comprimento de onda (λ) de 1,541838 Å·m, com energia (E) de $1,29 \cdot 10^{-15}$ N·m, na varredura de 2θ de 5° a 120°.

Cada substância cristalina possui um padrão único de difração de raios X, o que permite a identificação qualitativa da substância e, também possibilita observar as fases cristalinas dos catalisadores através dos difratogramas obtidos.

5.7.3 Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio

As análises de ressonância magnética nuclear foram realizadas em um equipamento Bruker DPX-200 de 4.7 Tesla. Todas as amostras foram preparadas em tubos de ressonância adicionando-se 10 mg do composto e 0,6 mL do solvente (clorofórmio deuterado - CDCl₃) contendo 0,03% v/v de tetrametilsilano (Si (CH₃)₄-TMS) como referência interna. Os espectros foram obtidos para núcleos de ¹H.

5.7.4 Método Lowry-Tinsley

Através do método de Lowry-Tinsley é medido o teor de ácido oléico residual na amostra, o que possibilita uma quantificação indireta do oleato de etila formado. Inicialmente foi preparada uma solução estoque em balão volumétrico de 10 mL, com concentração de 100 mmol/L de ácido oléico em hexano. A partir dessa solução estoque foram obtidas por diluição soluções (1 mL) com concentrações 0,0; 10,0; 20,0; 30,0; 40,0; 50,0; 60,0; 70,0; 80,0; 90,0 e 100,0 mmol/L. Para a leitura em espectrofotômetro UV-VIS 0,1 mL da solução final contendo o ácido oléico foram adicionados a 0,25 mL do reagente de Lowry (solução a 5% de acetato de cobre II – pH 6,0-6,2 corrigido previamente com piridina) e 1,15 mL de tolueno em tubo de eppendorf de 2 mL. A mistura foi então agitada em vórtex durante 30 segundos e pode ser observada a separação de duas fases: aquosa e orgânica. A curva analítica foi determinada a partir da medida da absorvância da fase orgânica a 715 nm, utilizando um branco que não contém ácido oléico como controle. O equipamento utilizado foi um ultravioleta visível da marca VarianCary 50. Para a determinação do ácido oleico residual, as amostras foram centrifugadas por 5 minutos a 3500 rpm para separação do catalisador heterogêneo. O sobrenadante foi retirado e 1,0 mL da amostra foi adicionado em balão volumétrico de 10 mL, tendo o volume da solução completado com heptano. E então foi seguido o mesmo procedimento de preparação da curva. A conversão em éster (%) foi determinada a partir da concentração de ácido oléico no meio reacional, relacionando a absorvância através da curva de calibração. O cálculo da conversão no respectivo éster foi realizado utilizando-se a Equação 1, representada a seguir, onde $[AO]_i$ é a concentração de ácido oléico inicial e $[AO]_f$ é a concentração de ácido oléico final.

$$\%éster = \frac{([AO]_i - [AO]_f)}{[AO]_i} \times 100\% \quad \text{Equação (1)}$$

5.7.5 Índice de Acidez via Titulação Alcalina

Este método foi utilizado para quantificar o teor de ácido oléico residual e em seguida a porcentagem de conversão em éster formado. Para o ensaio, realizado em triplicata, foram pesados em balança analítica aproximadamente 100 mg de amostra em um frasco erlenmeyer de 125 mL, sendo anotada a massa exata pesada. Em seguida foram adicionados à amostra 20 mL de etanol e 3 gotas de solução indicadora (fenolftaleína 1% em etanol, m/V). Esta mistura foi homogeneizada e titulada com uma solução aquosa de NaOH (0,03 mol/L), previamente padronizada, até o ponto de viragem do indicador, observado através da coloração rósea permanente. O volume foi anotado, e o índice de acidez (IA) e porcentagem de conversão foram calculados pelas Equações 2 e 3, respectivamente. O ácido oléico puro foi tomado como padrão e seu índice de acidez calculado através da titulação também em triplicata.

$$IA = \frac{V_{NaOH} \times M_{NaOH} \times [NaOH]}{m} \quad \text{Equação (2)}$$

$$\% \text{ Conversão} = \frac{(IA_{AO} - IA_f)}{IA_{AO}} \times 100\% \quad \text{Equação (3)}$$

Onde: V_{NaOH} = Volume da solução padronizada de NaOH consumido na titulação (L)

M_{NaOH} = Massa molar do NaOH (40 g/mol)

$[NaOH]$ = Concentração da solução padronizada de NaOH (mol/L)

m = massa da amostra pesada (em gramas)

IA = Índice de acidez

IA_{AO} = Índice de acidez do ácido oléico puro

IA_f = Índice de acidez final das amostras

6. RESULTADOS E DISCUSSÕES

6.1 Caracterização dos Catalisadores

6.1.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) acoplada a um Espectrômetro de Dispersão de Energia (EDS)

A morfologia dos catalisadores obtidos pode ser observada através da análise das micrografias que estão apresentadas na Figura 6.

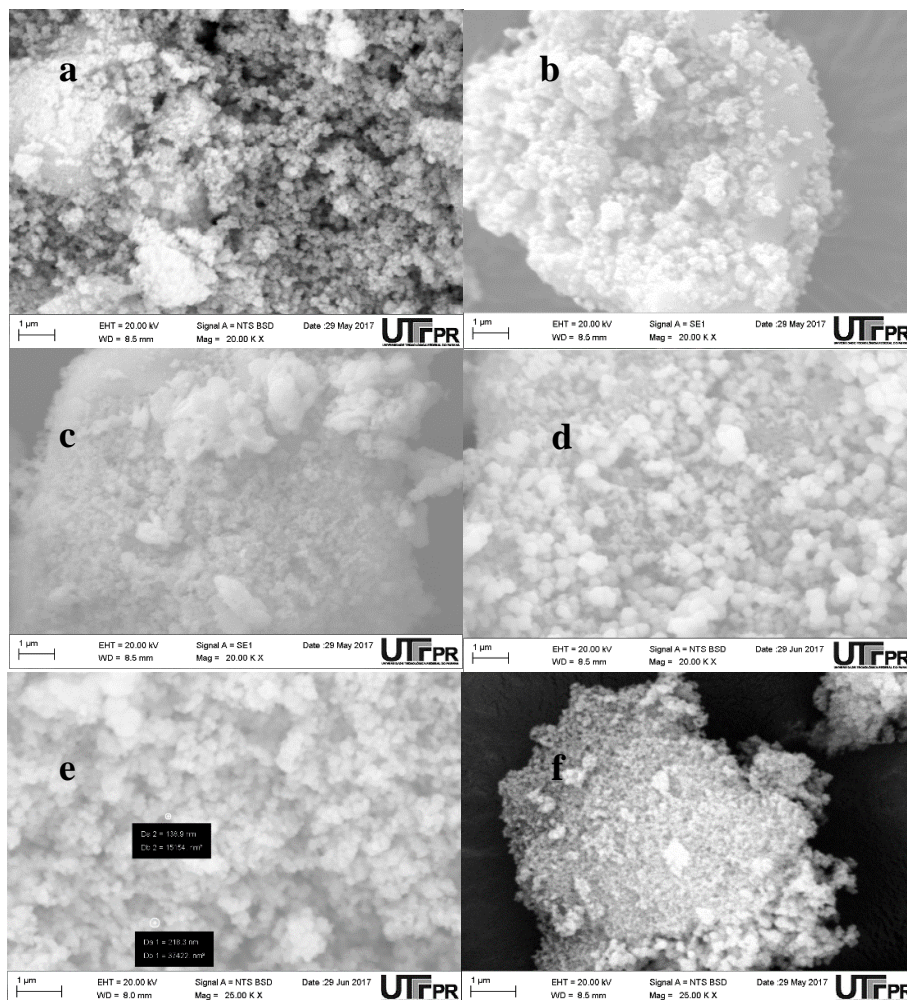


Figura 6. Micrografias com ampliação de 20000x dos catalisadores (a) $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$; (b) Nb_2O_5 ; (c) $\text{Cu}/\text{Nb}_2\text{O}_5$; (d) Nb_2O_5 nano e micrografia com ampliação de 25000x do catalisador (e) Nb_2O_5 nano e (f) Nb_2O_5 nano.

Na Figura 6(a) pode ser observado que a superfície do $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, ácido nióbio, é bastante heterogênea em relação ao tamanho de partículas, possuindo pontos com maior aglomeração das mesmas, distribuindo-se de forma aleatória. Após a calcinação do material, Figura 6(b), pode-se perceber que a superfície se torna mais homogênea, com menos pontos de aglomeração e com partículas que possuem um tamanho menor. A diminuição no tamanho das partículas pode acarretar um aumento na área específica do Nb_2O_5 , o que não ocorre nesse caso. Rizzo-Domingues⁴⁶, que utilizou o mesmo material de partida, observou uma diminuição da área específica de $170 \text{ m}^2/\text{g}$ do $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ para $58 \text{ m}^2/\text{g}$ após a calcinação, o que pode ser atribuído à eliminação de impurezas seguida por uma reestruturação do material. Da mesma forma, um estudo sobre a morfologia do Nb_2O_5 ⁴⁸ também observou essa diminuição drástica na área superficial devido também à formação de cristalitos com o aumento da temperatura de calcinação. Quanto ao catalisador $\text{Cu}/\text{Nb}_2\text{O}_5$ pode-se observar que a impregnação de cobre ao material calcinado se deu de forma satisfatória pela presença de cristais do metal na superfície do suporte, conforme mostra a Figura 6(c) e é comprovado pela análise de EDS que será apresentada a seguir. Na Figura 6(d) pode-se notar a presença de partículas de tamanhos distintos, porém devido à dificuldade de visualização uma ampliação de 25000x foi realizada, Figuras 6(e) e 6(f), porém não foi possível ser obtida uma medida exata das partículas, sendo necessária uma melhor resolução, mas já pode-se atestar a existência das nanopartículas através da medida de partículas com tamanhos próximos, através das quais pode ser realizada uma comparação. Como demonstrado na Figura 6(e) foram obtidas as medidas de duas partículas (1 e 2), obtendo diâmetros de 138,9 e 218,3 nm respectivamente. Dessa forma verifica-se que existem partículas próximas à essas que podem corresponder a uma medida inferior a 100 nm, o que pode caracterizar a presença de nanopartículas no material.

Foram realizadas também análise química por espectrometria de energia dispersiva dos catalisadores $\text{Cu}/\text{Nb}_2\text{O}_5$ e Nb_2O_5 nano. As imagens fornecidas pela técnica EDS, atuam como uma ferramenta complementar as micrografias do MEV. A partir dessas imagens se torna possível identificar a presença de todos os elementos propostos, bem como sua dispersão sobre a superfície do suporte. Uma maior uniformidade na dispersão do metal pode significar uma maior efetividade da técnica de preparo do catalisador. Vale ressaltar que a análise se dá em apenas um ponto da superfície, por esse motivo é considerada uma análise semi quantitativa e pontual do material.

Para o catalisador $\text{Cu}/\text{Nb}_2\text{O}_5$ a técnica permite observar que o metal está disperso de forma aleatória, com concentrações distintas, o que leva a um tamanho diferenciado dos cristais.

A área analisada está representada na Figura 7, seguida da Tabela 3 que apresenta a composição química desse catalisador.

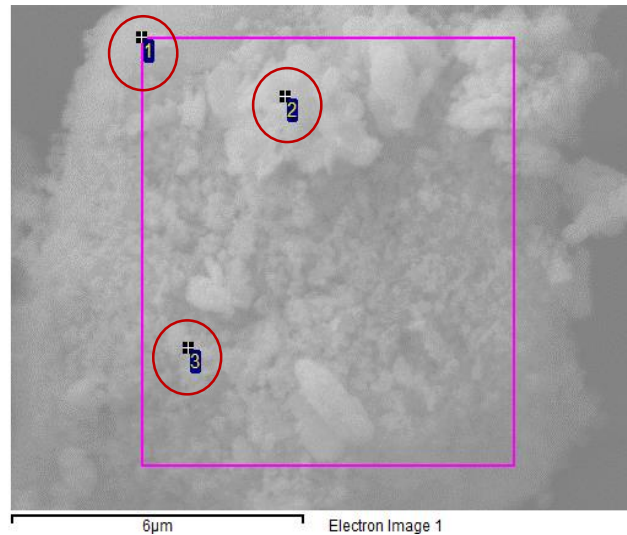


Figura 7. Representação da área observada através da análise de EDS do catalisador Cu/Nb₂O₅.

Tabela 3. Composição química (em %) da Espectroscopia de Energia Dispersiva do Cu/Nb₂O₅.

Espectro	O	Cu	Nb	Total
1	32,01	16,97	36,91	100,00
2	37,17	32,80	13,50	100,00
3	39,53	11,96	48,50	100,00
Max	39,53	32,80	48,50	
Min	32,01	11,96	13,50	

A análise de EDS para o catalisador Nb₂O₅ nano mostra a presença de sódio, alumínio e cloro. O alumínio é proveniente de contaminação do reator utilizado para a obtenção das nanopartículas, pois esse reator é utilizado pelo grupo de trabalho do Laboratório de Catalisadores e Adsorventes (LAdCat), no qual alguns trabalhos utilizam alumina como suporte para óxidos metálicos. Quanto ao cloro e sódio são remanescentes das soluções utilizadas para obtenção das nanopartículas (NaOH) e também para a lavagem das mesmas (HCl). A Figura 8 e a Tabela 4 apresentam os dados referentes a essa análise.

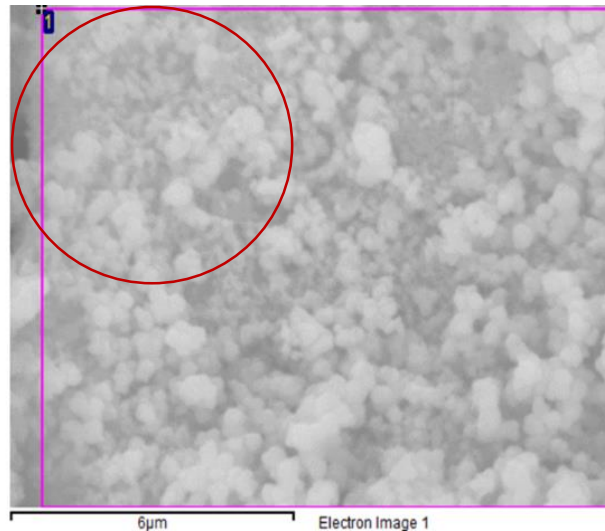


Figura 8. Representação da área observada através da análise de EDS do catalisador Nb₂O₅ nano.

Tabela 4. Composição química (em %) da Espectroscopia de Energia Dispersiva do Nb₂O₅ nano.

Espectro	O	Na	Al	Cl	Nb	Total
1	38,00	1,58	0,27	0,76	59,39	100,00
Max	38,00	1,58	0,27	0,76	59,39	
Min	38,00	1,58	0,27	0,76	59,39	

Além dos aspectos texturais também a cristalinidade foi observada através da técnica de Difração de Raios-X.

6.1.2 Difração de Raios-X (DRX)

A técnica de difração de Raios X (DRX) fornece informações importantes como a identificação da estrutura cristalina.

As Figura 9 mostra os resultados das análises de DRX, na varredura 2θ de 5 a 120°, dos quatro catalisadores sintetizados, bem como apresenta os difratogramas obtidos por Rizzo-Domingues⁴⁶ para os materiais Nb₂O₅ e CuO (destacados em vermelho), para os quais utilizou os mesmos materiais de partida utilizados nesse trabalho.

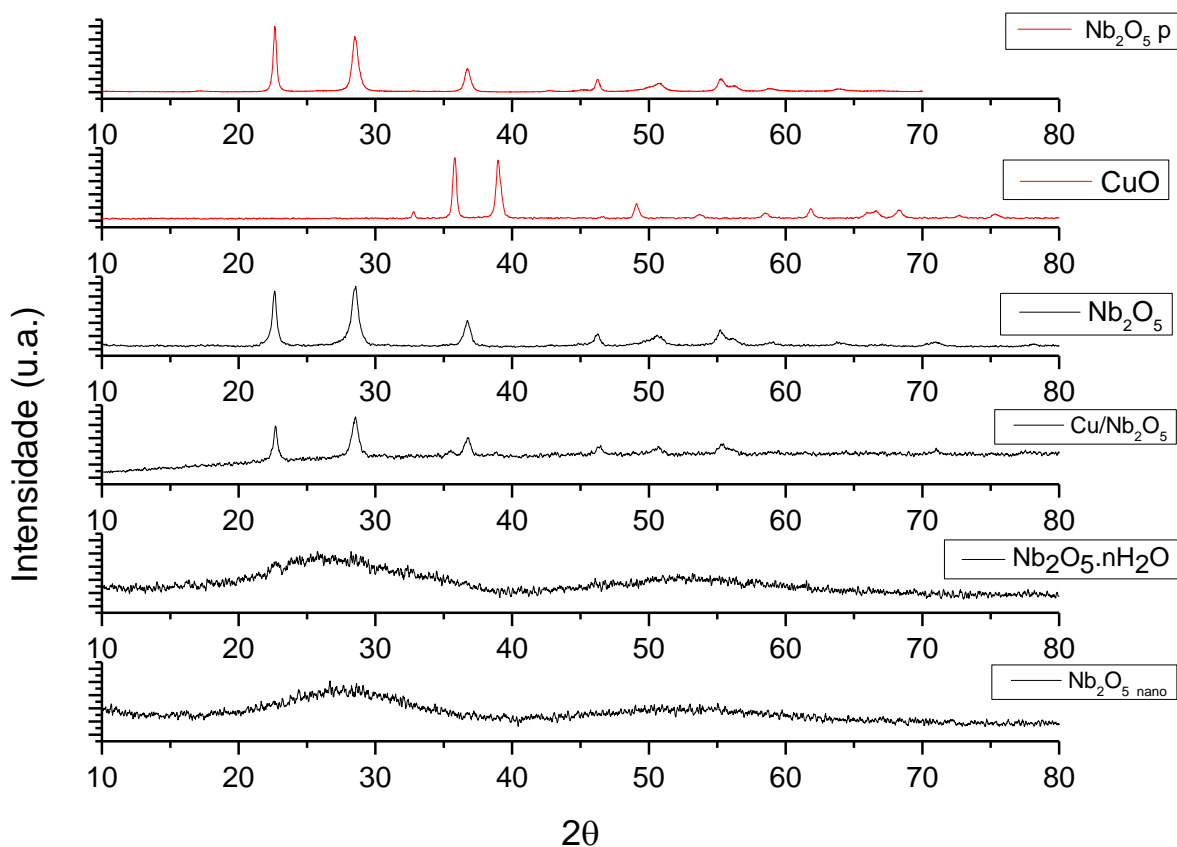


Figura 9. Difratogramas obtidos na varredura de 2θ de 5 a 120° para os catalisadores de nióbio sintetizados.

A partir dos difratogramas obtidos pode-se observar que o $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ possui característica amorfa, não apresentando picos definidos. Comparando esse difratograma ao difratograma obtido para o Nb_2O_5 pode-se perceber que o tratamento térmico dado a esse catalisador faz com que ocorra a formação de um material cristalino, que está coincidente com o resultado obtido por Rizzo-Domingues⁴⁶ e que está exposto juntamente na Figura 9, onde os principais ângulos 2θ correspondem a $22,62^\circ$, $28,61^\circ$ e $36,74^\circ$, que de acordo com a ficha cristalográfica (Figura 10⁴⁹, apresentada a seguir) disponível no banco de dados JCPDS 28-0317 corresponde a uma estrutura hexagonal. Ao comparar o difratograma obtido para o catalisador $\text{Cu}/\text{Nb}_2\text{O}_5$ com o do óxido de nióbio verifica-se a presença dos picos característicos do Nb_2O_5 , porém com menor intensidade, sendo os demais picos atribuídos ao CuO . Pode-se constatar que a impregnação do metal ao óxido não o torna mais cristalino, provavelmente devido à forte interação que ocorre entre o metal e o suporte⁴⁶. O catalisador nanoestruturado mostrou-se pouco cristalino, o que pode ocorrer provavelmente devido ao pequeno tamanho de suas partículas e conseqüentemente sua grande área superficial. Vale ressaltar que o método hidrotérmico utilizado é executado em solução e posteriormente tem um processo de lavagem

com água, ou seja, não há nenhum tipo de tratamento térmico após o processo hidrotérmico, e seu difratograma se assemelha muito ao do $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

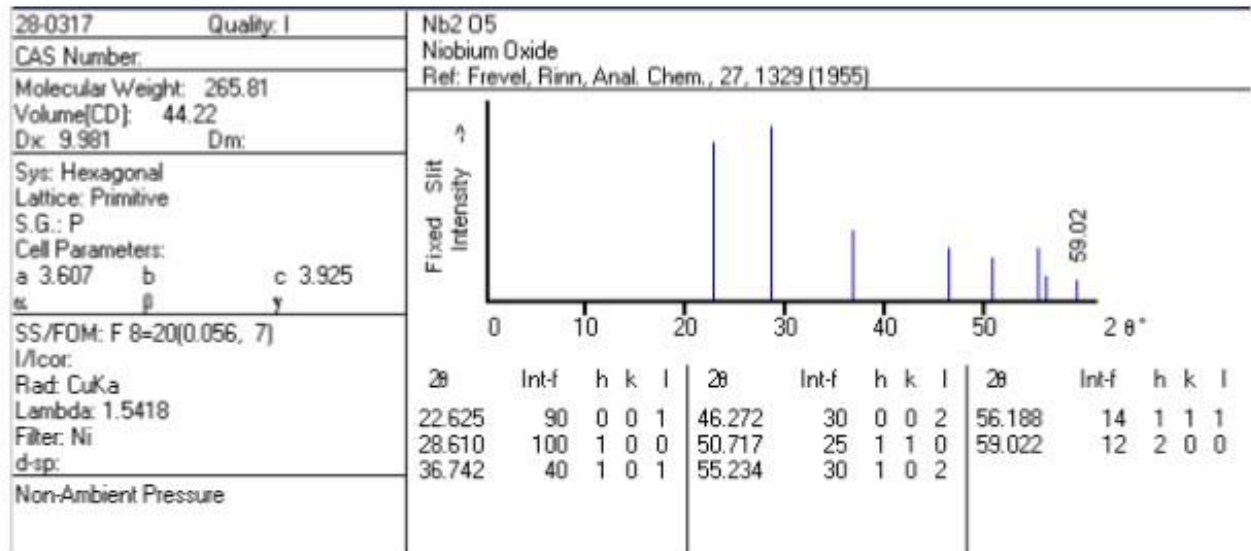


Figura 10. Ficha cristalográfica da fase hexagonal do Nb_2O_5 (JCPDS 28-0317)⁴⁹.

6.2 Quantificação da Conversão em Oleato de Etila

A atividade catalítica dos catalisadores $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, Nb_2O_5 , $\text{Cu}/\text{Nb}_2\text{O}_5$ e Nb_2O_5 nano foi analisada através de três técnicas diferentes para a quantificação da conversão do ácido oléico em oleato de etila. Os valores de conversão obtidos com essas técnicas estão apresentados na Tabela 5.

Tabela 5. Conversão (%) do ácido oleico em oleato de etila através da quantificação via método de Lowry-Tinsley, Ressonância Magnética Nuclear de ^1H e o método de Índice de Acidez baseado na metodologia da AOCS Ca—5a 40.

Catalisador (50 mg)	Tempo de reação	Lowry-Tinsley	RMN de ^1H	Índice de Acidez Ca-5a 40
$\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	24 horas	90,4	3,3	5,6
$\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	48 horas	90,1	5,0	8,7
Nb_2O_5	24 horas	93,1	3,9	6,3
Nb_2O_5	48 horas	75,8	6,7	9,0
$\text{Cu}/\text{Nb}_2\text{O}_5$	24 horas	88,6	4,0	3,0
$\text{Cu}/\text{Nb}_2\text{O}_5$	48 horas	77,0	6,5	7,4
Nb_2O_5 nano	24 horas	90,0	9,1	18,3
Nb_2O_5 nano	48 horas	87,7	17,2	32,0
H_2SO_4	6 horas	90,4	89,0	95,7

Condições reacionais: ácido oléico (5mmol), etanol (~340 mmol), refluxo (70°C).

Para a quantificação da reação de esterificação através do método Lowry-Tinsley, as absorbâncias da curva de calibração foram obtidas no comprimento de onda de 715 nm, utilizando o ácido oléico como padrão, e estão representadas na Figura 11.

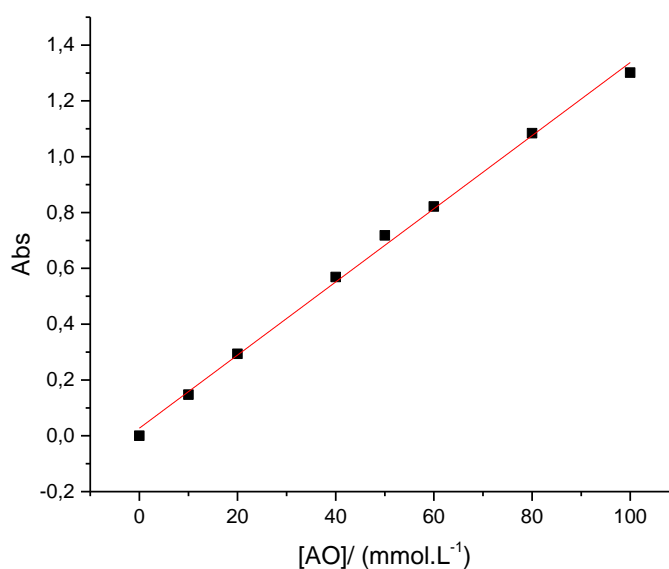


Figura 11. Relação da absorbância de ácido oléico a 715 nm pela concentração de ácido oléico em mmol/L.

O coeficiente de correlação linear (R^2) obtido para essa curva é de 0,9973. Após o término da reação em sistema de refluxo, a absorbância de cada amostra foi lida a 715 nm e através da Equação 2, que foi obtida através da curva de calibração com o ácido oléico, tornou-se possível calcular a quantidade de ácido oléico presente no meio reacional.

$$[\text{Ácido oléico}] = \frac{\text{abs} - 0,0271}{0,0131} \quad \text{Equação (2)}$$

Considerando-se que o ácido que foi consumido na reação se converteu em éster, pode-se calcular a conversão em oleato de etila relacionando a concentração de ácido oléico remanescente no meio reacional, obtida através da Equação 2, com a concentração inicial no sistema de catálise heterogênea em refluxo.

Ao utilizar os catalisadores de nióbio Nb_2O_5 , $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}/\text{Nb}_2\text{O}_5$ e Nb_2O_5 nano, as conversões em oleato de etila foram de e 89% a 93% em 24 horas de reação. Em 24 horas de reação as conversões foram ligeiramente maiores quando comparada a alíquotas retiradas em 48 horas de reação. Sendo que em 48 horas de reação as conversões foram de 76 a 90%.

Esses resultados são bastante significativos e poderiam indicar um provável deslocamento do equilíbrio após 24 horas de reação, onde a formação de moléculas de água estaria causando a reação de hidrólise do éster formado. Porém após as análises por Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio os valores de conversão encontrados mostraram-se muito discrepantes entre as duas técnicas e dessa forma alguns testes foram realizados na tentativa de encontrar o motivo para tal diferença. Sendo assim, realizou-se um teste no qual uma amostra de ácido oléico puro foi quantificado através da mesma curva de calibração, preparado da mesma forma que foram preparadas as amostras, no entanto sem temperatura ou agitação, condições necessárias para promover a reação de esterificação. Entretanto a conversão em oleato de etila obtido para este teste foi de 90%., mesmo sendo no tempo zero de reação. A partir desses resultados está técnica mostrou se inapropriada para a quantificação da reação de esterificação utilizando catalisadores de nióbio. Um dos motivos que podem ter afetado esta quantificação é a limitação do método, pois a faixa de trabalho ideal seria de 2,0 a 14,0 μmol de ácido oléico, ou seja, 0,002 a 0,014 mmol. No balão reacional é colocado inicialmente 5 mmol de ácido oléico, e mesmo que grande parte fosse convertida em éster, ainda assim a quantidade de ácido oléico remanescente seria superior àquela onde se estabelece a linearidade.

Dessa forma, para uma maior confiabilidade dos resultados, quantificou a reação através da técnica espectroscópica de RMN.

Para a realização da técnica de RMN de ^1H o padrão oleato de etila (Figura 12) foi sintetizado a partir de ácido oléico e etanol utilizando H_2SO_4 como catalisador, reação que já é bastante conhecida e possui alto rendimento. O produto obtido foi caracterizado por RMN de ^1H e sua utilização possibilitou os cálculos de rendimento através da mesma técnica.

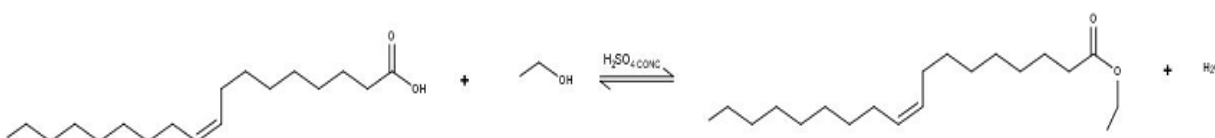


Figura 12. Esquema da reação de esterificação entre o ácido oléico e etanol com catalisador H_2SO_4 .

A formação do oleato de etila (Figura 14) pode ser caracterizada pelo aparecimento do quarteto em $\delta = 4,12$ ppm, que é referente aos prótons do CH_2 da etila da função éster, que não está presente no espectro do ácido oléico (Figura 13). Outro sinal importante diz respeito ao tripleto relativo ao CH_2 que é ligado diretamente ao $\text{C}=\text{O}$ e aparece em ambos os espectros, e que devido ao diferente ambiente químico dos hidrogênios em cada composto aparece com diferentes deslocamentos químicos, para o éster $\delta = 2,28$ ppm e para o ácido oléico $\delta = 2,35$ ppm.

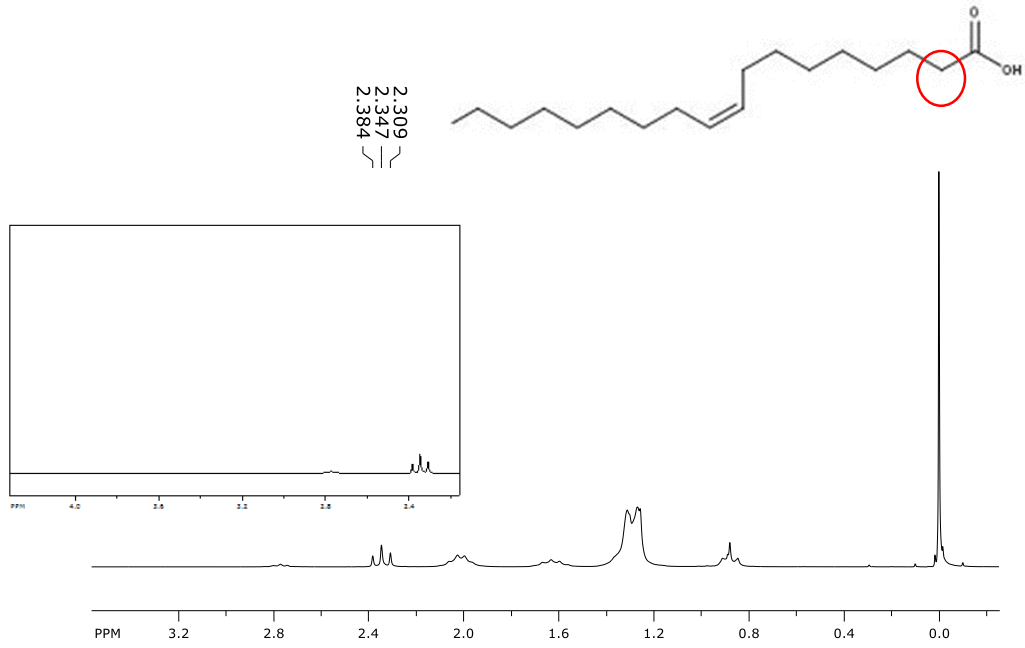


Figura 13. Espectro de RMN de ^1H do ácido oléico (200MHz, CDCl_3).

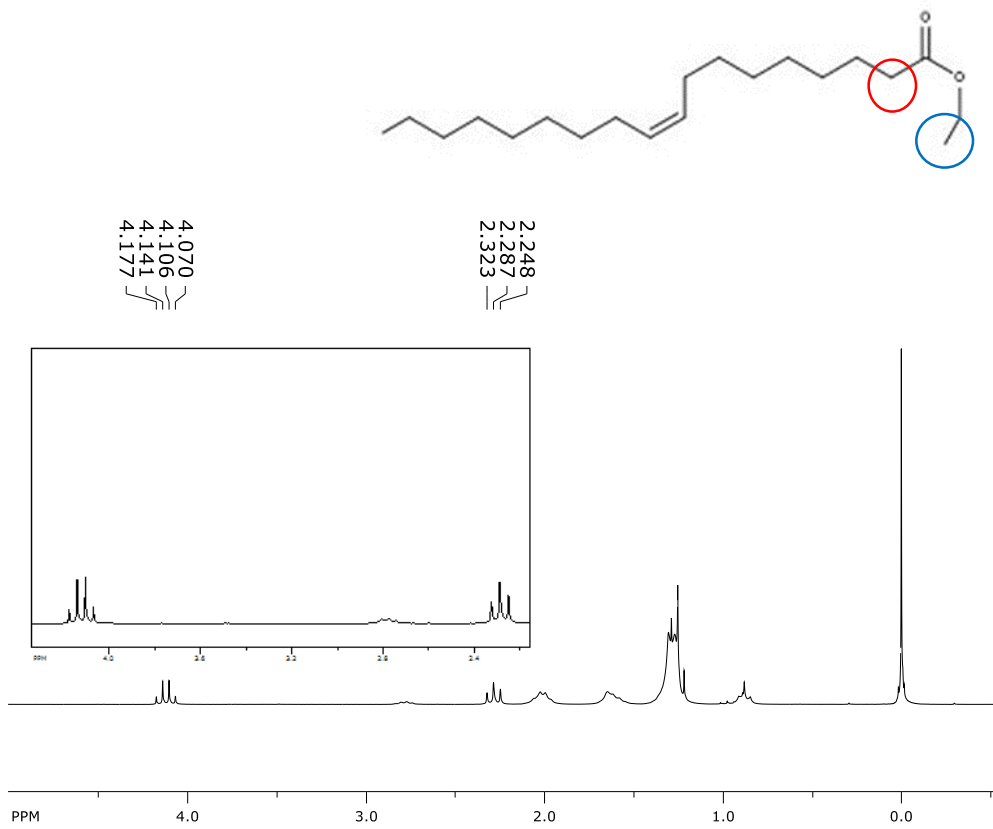


Figura 14. Espectro de RMN de ^1H do oleato de etila obtido via catálise homogênea (200MHz, CDCl_3).

A obtenção do espectro do oleato de etila via catálise homogênea possibilitou a identificação dos sinais relativos a formação de éster, onde pode ser observada a obtenção de um produto com significativa pureza. Dessa forma todas as amostras foram analisadas pela técnica e puderam ser identificadas as formações bem como a quantificação da conversão em éster, como pode ser visto na Tabela 5. Os sinais utilizados para os cálculos estão indicados no espectro (Figura14), onde a conversão foi obtida relacionando-se a integração do sinal dos prótons da etila da função éster (quadripleto) com a soma da integração dos sinais dos prótons ligados ao C=O (triplete) somados à integração do sinal dos prótons da etila da função éster (quadripleto).

Esse procedimento foi repetido para todas as amostras, incluindo a reação padrão obtida via catálise homogênea, na qual a conversão obtida para essa reação foi de 89,0%. Todos os valores de conversão obtidos estão dispostos na Tabela 5, sendo que as amostras obtidas utilizando os catalisadores Nb_2O_5 , $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}/\text{Nb}_2\text{O}_5$ e Nb_2O_5 nano não obtiveram resultados expressivos, sendo que a conversão foi de 3,3 a 9,1% para as reações em 24 horas e de 4,0 a 17,2% para as reações em 48 horas. Melhores resultados de conversão foram obtidos utilizando o catalisador Nb_2O_5 nano em 48 horas de reação, chegando a 17,2% de conversão em oleato de etila, cujo espectro e os sinais utilizados para obtenção do valor desta conversão estão apresentados na Figura 15.

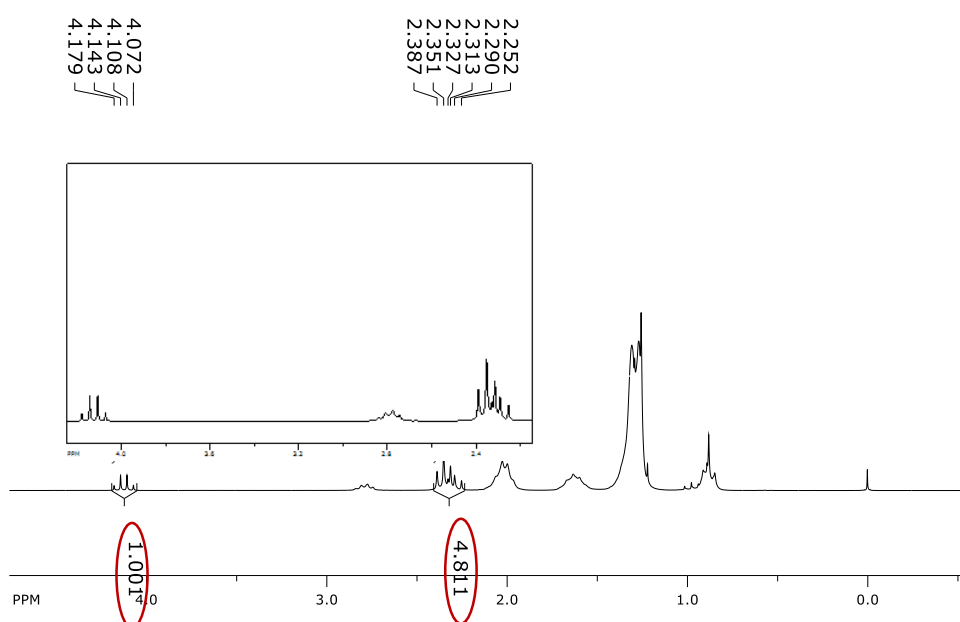


Figura 15. Espectro de RMN de ^1H do oleato de etila obtido via catálise heterogênea (200MHz, CDCl_3).

Esse resultado obtido para o Nb_2O_5 nano pode ser justificado pelo fato de não haver tratamento térmico para esse material após o processo hidrotérmico, pois o tratamento térmico pode levar a uma diminuição dos sítios ácidos superficiais devido ao aumento da cristalinidade desse material⁵⁰. Aliado a isso, outro fator que pode ter contribuído para esse resultado é o aumento da área específica do material nano em relação aos demais, fato que se deve à diminuição no tamanho de suas partículas, como já observado nas análises de MEV.

Além da análise por RMN de ^1H foi realizada também a técnica de titulação para cálculo do índice de acidez, através dos quais foi possível determinar a conversão em oleato de etila pela titulação alcalina do ácido oleico baseado no método Ca 5a-40 da American Oil Chemist's Society¹⁰.

As análises realizadas através da técnica de cálculo do índice de acidez, uma técnica de fácil execução e economicamente viável, obtiveram resultados próximos aos obtidos com a técnica de RMN de ^1H , sendo que a reação de esterificação via catálise homogênea teve 95,7% de rendimento. Outro teste foi realizado titulando-se ácido oléico puro, e também serviu para atestar a confiabilidade dessa técnica, uma vez que seu resultado foi coerente com o esperado obtendo 0,0% de conversão.

As amostras obtidas através da reação utilizando os catalisadores Nb_2O_5 , $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}/\text{Nb}_2\text{O}_5$ e Nb_2O_5 nano obtiveram conversões de 3,0 a 18,3% para as reações em 24 horas, enquanto que as reações em 48 horas obtiveram leve incremento na conversão, de 7,4 a 32%.

O que observou-se entre as duas técnicas (RMN e índice de acidez) é que com o aumento no tempo reacional, a reação foi favorecida formando o oleato de etila com maiores conversões., o que está de acordo com alguns trabalhos descritos na literatura^{4; 18; 22}, e pode ser facilmente visualizado na Figura 16.

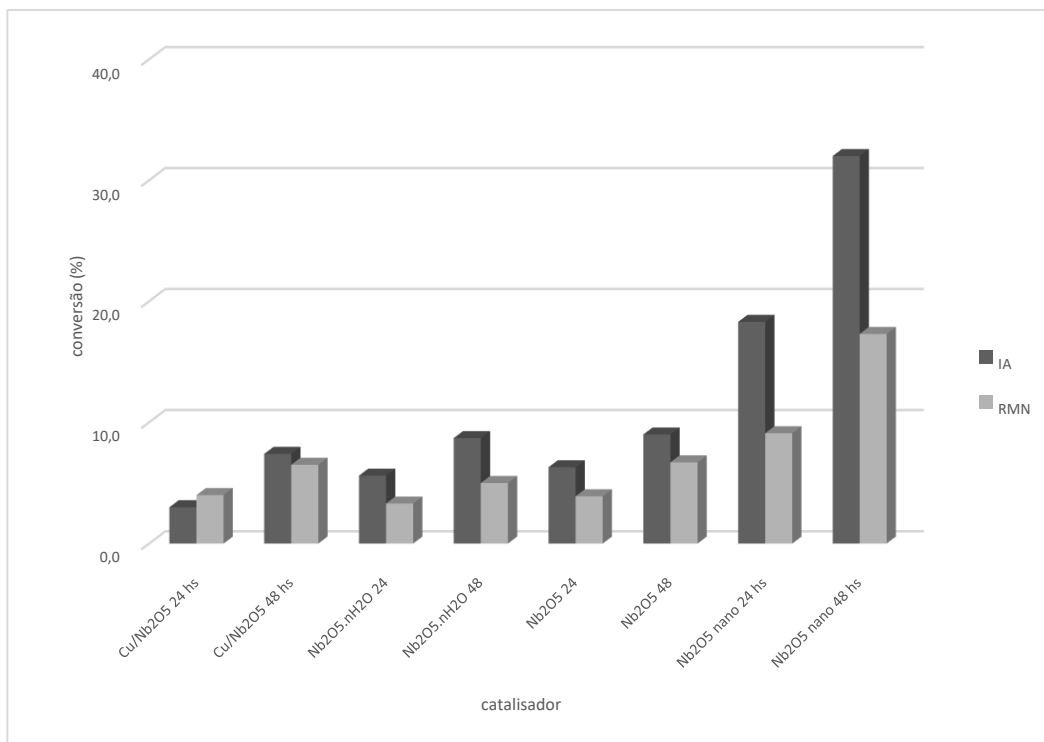


Figura 16. Comparação de resultados de conversão em oleato de etila para os catalisadores testados.

Entre os catalisadores testados fica evidente que, nessas condições reacionais utilizadas nesse trabalho, as conversões não são expressivas em relação a diversos trabalhos já publicados na literatura. Porém vale ressaltar que a maioria dos trabalhos utiliza condições de reação bastante diferentes daquelas aqui utilizadas no que diz respeito a massa de catalisador, temperatura e pressão. No entanto, os catalisadores testados mostraram possuir potencial para serem utilizados como catalisadores na reação de esterificação do ácido oleico com etanol, e outras condições reacionais devem ser estudadas para melhorar sua eficiência.

O que se pode dizer em relação aos catalisadores Nb₂O₅.nH₂O e Nb₂O₅ é que a calcinação a 500°C não alterou sua capacidade como catalisador para essa reação nessas condições, o que não era esperado, uma vez que a liberação das moléculas de água leva a uma perda de área específica, o que pode desfavorecer sua atividade catalítica²². Entretanto, alguns trabalhos reportam que com o aumento da temperatura de calcinação ocorre a perda de grupos OH na superfície do ácido nióbio (Nb₂O₅.nH₂O), o que faz com que diminua a abundância de sítios ácidos em sua superfície^{22; 40}, levando a perda da atividade catalítica. Porém nas condições reacionais utilizadas não se pode perceber nenhum dos dois efeitos.

O catalisador Cu/Nb₂O₅ também não obteve resultados significativos, sendo bastante próxima à obtida para os catalisadores ácido nióbio e pentóxido de nióbio. O estudo de Rizzo-Domingues⁴⁶ acerca dos catalisadores à base de nióbio reporta para esse catalisador uma área superficial de 55 m²/g, área bastante próxima à obtida pela mesma autora para o Nb₂O₅. Tal fato pode ser parte da justificativa para a quase igualdade nos resultados, nos quais para as reações de 24 horas foi de 3,9% para o Nb₂O₅ e 4,0% para o catalisador Cu/Nb₂O₅, e nas reações de 48 horas foi de 6,7% para o óxido e 6,5% para o catalisador impregnado com cobre, através das análises de RMN de ¹H. Outros fatores também contribuem para esse baixo resultado, como por exemplo, algum impedimento estérico, uma vez que o metal pode estar obstruindo os poros do suporte, e dessa forma também diminuindo a quantidade de sítios ácidos disponíveis para a reação, característica que foi reportada também no estudo dos catalisadores à base de nióbio⁴⁶.

Os catalisadores em escala nanométrica obtiveram os melhores resultados de conversão, foram para valores obtidos para a reação em 24 horas foram de 9,1 (RMN) e 18,3% (IA), e para a reação em 48 horas foram de 17,2 (RMN) e 32,0% (IA). Esses resultados podem ser atribuídos ao menor tamanho de partículas do material e um provável ganho de área específica dos materiais em escala nanométrica além de mudanças nas demais propriedades, e estão acima de valores encontrados na literatura para a utilização de pentóxido de nióbio nanoestruturado na reação de obtenção do biodiesel, onde foram obtidos rendimentos inferiores a 1% para esse catalisado⁴⁹. Um teste foi realizado utilizando 200 mg desse catalisador, porém os resultados se mantiveram também dentro desses valores, abaixo de 32%, o que sugere que não só a massa de catalisador utilizada, como as condições de temperatura e talvez também de pressão precisam ser otimizadas.

Considerando esses resultados fica evidente que nas condições reacionais utilizadas nesse estudo os catalisadores avaliados não levaram a reação a boas conversões em oleato de etila, diferentemente dos trabalhos onde as condições estabelecidas foram mais severas, como temperaturas de 150 a 200°C e algumas vezes pressões superiores também, em diferentes tipos de reatores, levando a conversões acima de 90%^{4; 18; 22}. Em contrapartida abre caminhos para novos estudos, utilizando outras formas de obtenção e preparação dos catalisadores. Maiores temperaturas de calcinação podem ser testadas para o Nb₂O₅, pois alguns estudos apontam menores tamanhos de partículas e maior homogeneidade para temperaturas superiores a 500°C. Bem como para o catalisador impregnado com cobre, onde é perceptível a falta de uniformidade na distribuição do metal na superfície do óxido. Contudo, o catalisador Nb₂O₅ nano obteve uma pequena melhora nos valores de conversão, provavelmente devido à sua maior área específica,

mas também não obtendo resultado expressivo. Outras técnicas de síntese de nanopartículas poderiam ser testadas, como a sol-gel, por exemplo, onde os tamanhos das partículas podem ser melhor controlados, objetivando menores tamanhos das nanopartículas e favorecendo assim a catálise da reação de esterificação do ácido oléico e etanol.

7. CONCLUSÕES

Ao utilizar os catalisadores $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, Nb_2O_5 , $\text{Cu}/\text{Nb}_2\text{O}_5$ e Nb_2O_5 nano na reação de esterificação de ácido oleico e etanol as conversões foram de 3,0 a 32,0%. Os melhores resultados foram obtidos para a reação utilizando o catalisador nanoestruturado, obtendo 18-32,0% de conversão em 24-48 horas de reação a 70°C , quantificados por análise titulométrica via Índice de Acidez método Ca-5a 40 da American Oil Chemist's Society. Foi observado que o aumento do tempo de reação favorece a esterificação, sendo os resultados melhores para as reações de 48 horas. Também foi observado que o método de Lowry-Tinsley se mostrou inadequado para essa quantificação, apresentando resultados de conversão incoerentes com a realidade.

Os métodos de preparo dos catalisadores se mostraram satisfatórios, e quanto às características morfológicas tanto o $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ quanto o Nb_2O_5 nano apresentaram amorficidade, enquanto que o Nb_2O_5 e o $\text{Cu}/\text{Nb}_2\text{O}_5$ apresentaram os picos referentes às estruturas cristalinas formadas com o tratamento térmico. Em relação ao MEV pode-se notar que cada catalisador apresenta uma estrutura específica relacionada ao processo de preparo ou tratamento recebido, e que teve influência sobre os resultados de conversão obtidos.

Uma análise de área específica pelo método das isotermas de adsorção e dessorção de N_2 (Método de BET- Brunauer, Emmett e Teller) e também a análise de TPD- NH_3 (Determinação de Acidez por Dessorção à Temperatura Programada de Amônia) para a determinação dos sítios ácidos de Lewis e de Bronsted das amostras seriam bastante esclarecedoras, e ficam como perspectivas para novos trabalhos, onde novas condições reacionais podem ser testadas para a otimização dessa reação. Diferentes temperaturas de calcinação e métodos de preparo dos catalisadores, bem como massa de catalisador, temperatura, pressão e tipo de reator (como o hidrotermal com fonte de microondas, por exemplo) podem ser testadas. Vale ressaltar que pouco se tem relatado sobre desativação e reuso desses catalisadores, ficando também como proposta para trabalhos futuros.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 CORDEIRO, C. S. E. A. Catalisadores heterogêneos para a produção de monoésteres graxos (biodiesel). **Quim. Nova.** 34: 477-486 p. 2011.
- 2 KNOTHE, G. et al. **The Biodiesel Handbook.** São Paulo: 2006.
- 3 TAVARES, M. H. A. **Obtenção de Catalisadores Heterogêneos para Reação de Transesterificação.** 2010. Departamento de Química, Universidade Federal do Maranhão São Luís.
- 4 LEÃO, L. S. **Estudo empírico e cinético da esterificação de ácidos graxos saturados sobre o ácido nióbio.** 2009. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.
- 5 BASSAN, I. A. L. E. A. Esterification of fatty acids with alcohols over niobium phosphate. **Fuel Processing Technology:** 619-624 p. 2012.
- 6 CURCIO, M. S.; SILVA, P. R. N. D. Reação modelo de esterificação do ácido oleico com etanol para obtenção de biodiesel em presença de fosfato de nióbio como catalisador. **32º Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química.** Fortaleza, Ceará. 2009.
- 7 BRAGA, V. S. **Preparação e caracterização de catalisadores baseados em pentóxido de nióbio e óxido de cobre (II) aplicados em reações de esterificação e transesterificação.** 2007. (Doutorado em Química). Instituto de Química, Universidade de Brasília.
- 8 JUNIOR, R. F. P. Nióbio. **Departamento Nacional de Produção Mineral.** Disponível em: <<http://www.dnpm.gov.br/dnpm/sumarios/niobio-sumario-mineral-2014>> Acesso em: 25 de julho.
- 9 LOPES, O. F. et al. Óxidos de nióbio: Uma visão sobre a síntese do Nb₂O₅ e sua aplicação em fotocatalise heterogênea. **Quím. Nova.** XY: 1-12 p. 2014.
- 10 SOCIETY(AOCS), A. O. C. S. **Official methods and recommended practices of the American Oil Chemist's Society (Ca 5a-40).** 1989.
- 11 DIZGE, N. et al. Biodiesel production from sunflower, soybean, and waste cooking oils by transesterification using lipase immobilized onto a novel microporous polymer. **Bioresource Technology,** v. 100, n. 6, p. 1983-1991, 2009. ISSN 09608524.

- 12 AGÊNCIA NACIONAL DE PETRÓLEO, G. N. E. B.-A. **Resolução ANP nº 45, de 25 de agosto de 2014.** 2014.
- 13 PIMENTEL, L. E. **Avaliação Tecnológica da Viabilidade da Catálise Heterogênea na Produção Industrial do Biodiesel no Brasil.** 2015. 63 Instituto de Química, Universidade de Brasília, Brasília.
- 14 EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA-EPE. **Balanco Energético Nacional 2016- Ano Base 2015: Relatório Síntese.** Rio de Janeiro 2016.
- 15 CASTRO, H. F. D. et al. Síntese de Padrões Cromatográficos e Estabelecimento de Método para Dosagem da Composição de Ésteres de Ácidos Graxos Presentes no Biodiesel a Partir do Óleo de Babaçu. **Quim. Nova.** 31: 407-412 p. 2008.
- 16 SANTOS, K. N. **Obtenção de Biodiesel via Catálises Homogênea e Heterogênea a Partis do Óleo de Maracujá Amarelo (*Passiflora edulis Sims f. flavicarpa Degener*).** 2015. 39, Universidade de Brasília
- 17 LOFRANO, R. C. Z. Uma Revisão Sobre Biodiesel. **Pensamento Plural.** 2: 83-89 p. 2008.
- 18 OLIVEIRA, S. A. **Avaliação cinética e potencial do Nb₂O₅ obtido a partir de um complexo de nióbio para formação do oleato de metila através da reação de esterificação do ácido oleico.** 2014. (Dissertação de mestrado.). Departamento de Engenharia Química., Universidade Federal do Rio Grande do Norte., Natal/RN.
- 19 DOURADO, M. S. **Esterificação Etlíca dos Ácidos Graxos Residuais Obtidos da Purificação do Glicerol Gerado na Produção Industrial de Biodiesel, Utilizando Ácido Nióbico como catalisador.** 2015. 70 (Dissertação de Mestrado.). Universidade Federal da Bahia., Salvador.
- 20 ZHANG, Y.; WONG, W. T.; YUNG, K. F. Biodiesel production via esterification of oleic acid catalyzed by chlorosulfonic acid modified zirconia. **Applied Energy**, v. 116, p. 191-198, Mar 2014. ISSN 0306-2619. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000331510700020 >.
- 21 LEÃO, L. S. **Estudo empírico e cinético da esterificação de ácidosgraxos saturados sobre o ácido nióbico.** 2009. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.
- 22 DOMINGOS, A. K. **Produção de biodiesel via catálise heterogênea.** 2010. (Doutorado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos.). Universidade Federal do Rio de Janeiro.

- 23 SCHLÖGL, R. Heterogeneous Catalysis. **Angewandte Reviews** - Special Issue 150 years of BASF. Weinheim. 54: 3465-3520 p. 2015.
- 24 DIAS, F. R. F.; FERREIRA, V. F.; CUNHA, A. C. Uma Visão Geral dos Diferentes Tipos de Catálise em Síntese Orgânica. **Rev. Virtual Química**. 4: 840-871 p. 2012.
- 25 TEIXEIRA, E.L. **Produção de biodiesel através da hidroesterificação do óleo de andiroba (*Carapa guianensis*, Aubl.) via catálise heterogênea ácida.** (Dissertação de Mestrado). Instituto de Tecnologia, Universidade Federal do Pará. Belém, 2011.
- 26 CORDEIRO, C. S. et al. Catalisadores heterogêneos para a produção de monoésteres graxos (biodiesel). **Quim. Nova**. 34: 477-486 p. 2011.
- 27 CHOUHAN, A. P. S.; SARMA, A. K. Modern heterogeneous catalysts for biodiesel production: A comprehensive review. **Elsevier**, 2011.
- 28 AVHAD, M. R. A.; MARCHETTI, J. M. A review on recent advancement in catalytic materials for biodiesel production. **Elsevier**, 2015.
- 29 DABDOUB, M. J.; BRONZEL, J. L. Biodiesel: visão crítica do status atual e perspectivas na academia e na indústria. **Quim. Nova**. 32: 776-792 p. 2009.
- 30 COSTA, N. J. S. **Catalisadores nanoparticulados de níquel e níquel-paládio obtidos a partir de precursores organometálicos**. 2012. (Doutora em Química). Instituto de Química, Universidade de São Paulo
- 31 LOPES, O. F. **Síntese e caracterização de nanopartículas de Nb₂O₅ e estudo de suas propriedades fotocatalíticas**. 2013. 74f. (Dissertação de Mestrado.). Universidade Federal de São Carlos-UFSCar, São Carlos, SP.
- 32 KNOTHE, G. E. A. **The Biodiesel Handbook**. São Paulo.: 2006.
- 33 TANABE, K. Catalytic Applications of Niobium Compounds. **International Conference of Niobium 2001**. Orlando-USA: 22 p. 2001.
- 34 ZIOLEK, M. Niobium-containing catalysts—the state of the art. **Catalysis Today**: 47-64 p. 2003.
- 35 CBMM, P. **Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração**: www.cbmm.com.br. Acesso em: junho.

- 36 CARNITI, P. et al. Niobic acid and niobium phosphate as highly acidic viable catalysts in aqueous medium: Fructose dehydration reaction. **Catal. Today**, v. 118, n. 3-4, p. 373-378, 2006. ISSN 0920-5861.
- 37 LACERDA, C. V. et al. Reaproveitamento do Glicerol Residual do Processo de Produção de Biodiesel Utilizando Catalisador à Base de HPA Suportado em Ácido Nióbico para a Obtenção de Aditivos. **Revista Virtual de Química**. 6: 1332-1352 p. 2014.
- 38 PIETRE, M. K. **Produção de Biodiesel usando Catalisadores Homogêneos e Heterogêneos Ácidos e Básicos**. 2006. Universidade Estadual do Norte Fluminense - UENF, Campos dos Goytacazes.
- 39 ZIOLEK, M. Niobium-containing catalysts - The state of the art. **Catalysis Today**.: 47-64. p. 2003.
- 40 NOWAK, I.; ZIOLEK, M. Niobium compounds:Preparation, characterization and application in heterogenous catalysis. **Chemical Reviews**. 99: 3603-3624 p. 1999.
- 41 MARIN, M. L. E. A. Synthesis, acid properties and catalysis by niobium oxide nanostructured materials. **Catalysis Science & Technology**. 4: 3044-3052. p. 2014.
- 42 LOWRY, R. R.; TINSLEY, I. J. **Rapid colorimetric determination of free fatty acids**. Department of Agricultural Chemistry. Oregon: Oregon State University 1976.
- 43 MADALOZZO, A. D. **Síntese de ésteres etílicos utilizando uma lipase recombinante de *Rhizopus oryzae***. 2011. Universidade Federal do Paraná, Curitiba.
- 44 SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D. J. **Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos**. Rio de Janeiro: LTC, 2012.
- 45 PAVIA, D. L.; LAMPAMAN, G. M.; KRIS, G. S. **Introdução à Espectroscopia**. São Paulo-SP.: Cengage Learning, 2010.
- 46 RIZZO-DOMINGUES, R. C. P. **Avaliação de Catalisadores e da Cinética da Reação de Produção de Hidrogênio a Partir de Reações entre Etanol e Água**. 2007. 174, Universidade Estadual de Maringá- PEQ
- 47 SOARES, D. **Desenvolvimento do Processo de Esterificação Etílica Enzimática de Ácidos Graxos em Reator de Leito Fixo**. 2014. Universidade Federal do Paraná

- 48 ROMERO, R. P. et al. Estudo da Morfologia do Pentóxido de Nióbio. **22º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais-CBECiMat**. Natal, RN, BRASIL 2016.
- 49 CARVALHO, J. H. L. D. **Estudos Sobre a Utilização de Pentóxido de Nióbio Nanoestruturado na Produção de Biodiesel**. 2016. Departamento de Química., Universidade Estadual Paulista-UNESP, Bauru-SP.
- 50 LEBARBIER, V.; HOUALLA, M.; ONFROY, T. New insights into the development of Bronsted acidity of niobic acid. **Catalysis Today**. 192: 123-129 p. 2012.