

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**Estudo da preparação de biodiesel utilizando diferentes
compostos de nióbio como catalisadores na
transesterificação de óleos vegetais e álcoois de cadeia
curta**

Bruno Henrique Arpini

Dissertação de Mestrado em Química

**Vitória
2016**

Bruno Henrique Arpini

Estudo da preparação de biodiesel utilizando diferentes compostos de nióbio como catalisadores na transesterificação de óleos vegetais e álcoois de cadeia curta

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química do Centro de Ciências Exatas da Universidade Federal do Espírito Santo como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Química, na área de Química

Orientador: Prof. Dr. Valdemar Lacerda Júnior

VITÓRIA
2016

Estudo da preparação de biodiesel utilizando diferentes compostos de nióbio como catalisadores na transesterificação de óleos vegetais e álcoois de cadeia curta

Bruno Henrique Arpini

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Espírito Santo como requisito parcial para a obtenção do grau de Mestre em Química.

Aprovado em __/__/____ por:

Prof. Dr. Valdemar Lacerda Júnior
Universidade Federal do Espírito Santo
Orientador

Prof. Dr. Álvaro Cunha Neto
Universidade Federal do Espírito Santo

Prof. Dr. Andre Romero da Silva
Instituto Federal do Espírito Santo

Universidade Federal do Espírito Santo

Vitória, Março de 2016

A todos aqueles que de alguma forma me ensinaram algo e me ajudaram a me tornar quem eu sou.

AGRADECIMENTOS

A Deus acima de tudo.

A minha falecida mãe, por me proporcionar e dedicar o que de mais importante alguém pode ter, a sua vida.

A meus familiares, que me acompanham e me apoiam em todas as decisões importantes, sempre com sabedoria e bom humor, em especial aos meus tios Aderaldo, Vilma, Zelia e Zenilton. Aos meus primos, em especial ao Leonardo e João Luiz.

A meus amigos feitos antes e depois da faculdade de química, e também aqueles feitos durante o período do mestrado, dentre os quais não poderia deixar de citar: Wanderson, Fernando, Leonnam, Ian, José Guilherme, Carolina, Caroline, Fhelipe, Daniel, Ramon, Thiago, Kadija, Thaianne, Poliane, Sara, Icaro, Evonick, Gabriely, Mayara, Eclair, Fernando F.,

Aos colegas que fiz no laboratório, em especial a Deborah por me ajudar no início de tudo, Johann, Willy e Clara por me auxiliarem neste projeto.

Ao professor Dr. Valdemar Lacerda Jr. por todo conhecimento proporcionado ao longo de 5 anos de orientação.

Aos professores Dr. Álvaro Cuihua, Dr. Andre Romero e **Dr. Luiz Keng** por aceitarem prontamente a participar da banca de avaliação.

À CBMM por fornecer os catalisadores utilizados neste projeto.

Ao NCQP-DQUI (UFES) pelas análises de RMN H¹, IV e TG/DTG.

Ao LMC – UFES pelas análises de raio-x.

À CAPES pela bolsa.

“Que os vossos esforços desafiem as impossibilidades, lembrai-vos de que as grandes coisas do homem foram conquistadas do que parecia impossível.”

Charles Chaplin

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Transesterificação de um triacilglicerídeo com um álcool.....	20
Figura 2: Esterificação de um ácido graxo com um álcool.....	21
Figura 3: Nióbio metálico. ²⁹	22
Figura 4: Minerais de nióbio: (a) columbita, ³¹ (b) euxenita ³² e (c) pirocloro. ³³	23
Figura 5: Pentóxido de nióbio.....	25
Figura 6: Síntese de benzimidazolas catalisadas por Nb ₂ O ₅ .5H ₂ O. ⁴⁸	28
Figura 7: Epoxidação catalítica do geraniol. ⁴⁹	29
Figura 8: Estrutura dímica do pentacloro de nióbio. ⁵⁰	30
Figura 9: NbCl ₅ promovendo a síntese do 14- <i>aril</i> -14 <i>H</i> -dibenzo[<i>a,j</i>]xantenos. ⁵¹	31
Figura 10: Reações de Diels-Alder entre dienófilos reativos e furanos. ⁵²	32
Figura 11: Microscopia eletrônica de varredura de CA/Nb amostra 6,7 % (A), e correspondente (B) do mapa de pontos de emissão de raios x obtidos com fluorescência de raios x, o nióbio são os pontos negros. ⁵⁴	33
Figura 12: Os espectros de Infravermelho da molécula adsorvida em piridina CA/Nb com: 3,9% (A), 5,8 % (B), 6,7 % (C) e 10,9 % de Nb ₂ O ₅ suportado no CA. ⁵⁴	34
Figura 13: Espectros de infravermelho de piridina adsorvida no (A) Nb ₂ O ₅ /Al ₂ O ₃ (NAC); (B) amostras Nb ₂ O ₅ /Al ₂ O ₃ (NO). ⁵⁵	35
Figura 14: Sistemas reacionais em refluxo.	38
Figura 15: Extração múltipla por solvente (hexano).	38
Figura 16: Sistema reacional com banho ultrassom e agitação mecânica.	40
Figura 17: Análise termogravimétrica e diferencial termogravimétrica do Nb ₂ O ₅ .nH ₂ O.	44
Figura 18: Análise termogravimétrica e diferencial termogravimétrica do NbCl ₅	45
Figura 19: Análise termogravimétrica e diferencial termogravimétrica do complexo oxalato amoniacal de nióbio.	46
Figura 20: Espectros de infravermelho das amostras de pentóxido de nióbio sem calcinação, calcinado a 115 °C e 300 °C.	47
Figura 21: Espectro de infravermelho com transformada de Fourier do NbCl ₅	48
Figura 22: Espectro de infravermelho com transformada de Fourier do complexo oxalato amoniacal de nióbio.	49
Figura 23: Difratoogramas de raio x do pentóxido de nióbio, pentóxido de nióbio calcinado a 115 °C, e pentóxido de nióbio calcinado a 300 °C.	50

Figura 24: Difratoograma de raio x do NbCl_5 .	51
Figura 25: Difratoograma de raio x do complexo oxalato amoniaco de nióbio.	52
Figura 26: Identificação dos hidrogênios referentes aos sinais Ao e sinais Ab (metoxila).	53
Figura 27: Identificação dos hidrogênios referentes aos sinais Ao e sinais Ab (etoxila).	54
Figura 28: Identificação dos sinais Ao e Ab nos espectros de RMN de ^1H para as reações (a) teste branco do óleo de soja; (b) 115 °C de calcinação do $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ e 20 % em proporção em massa para com o óleo de soja; (c) 115 °C de calcinação do $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ e 100 % em	56
Figura 29: Espectros de RMN de ^1H de (a) teste branco para o óleo de girassol e (b) para óleo puro de girassol.	57
Figura 30: Primeira de 3 etapas do mecanismo de transesterificação utilizando um ácido de Bronsted-Lowry como catalisador.	58
Figura 31: Mecanismo sucinto da transesterificação de um triglicerídeo utilizando uma base de Bronsted Lowry como catalisador.	59
Figura 32: Mecanismo da reação de esterificação do ácido oleico com Nb_2O_5 atuando como catalisador heterogêneo. ⁶²	61
Figura 33: Gráfico com resultados da tabela 5.	63
Figura 34: Gráfico com resultados da tabela 6.	64
Figura 35: Gráfico com resultados da tabela 8.	67
Figura 36: Gráfico com resultados da tabela 9.	69
Figura 37: Primeira etapa do mecanismo de transesterificação utilizando compostos de nióbio como catalisadores heterogêneos de nióbio atuando como ácidos de Lewis.	74
Figura 38: Teste branco para a reação com óleo de soja.	81
Figura 39: Reação com proporção 20 % em massa de cat:óleo de soja e catalisador calcinado à 115 °C.	82
Figura 40: Reação com proporção de 100 % em massa de cat:óleo de soja e catalisador calcinado à 115 °C.	83
Figura 41: Reação com proporção de 20 % em massa de cat:óleo de soja e catalisador calcinado à 300 °C.	84

Figura 42: Reação com proporção de 100 % em massa de cat:óleo de soja e catalisador calcinado à 300 °C.....	85
Figura 43: Teste branco para a reação do óleo de canola.....	86
Figura 44: Reação com proporção de 20 % em massa de cat:óleo de canola e catalisador calcinado à 115 °C.....	87
Figura 45: Reação com proporção de 100 % em massa de cat:óleo de canola e catalisador calcinado à 115 °C.....	88
Figura 46: Reação com proporção de 20 % em massa de cat:óleo de canola e catalisador calcinado à 300 °C.....	89
Figura 47: Reação com proporção de 100 % em massa de cat:óleo de canola e catalisador calcinado à 300 °C.....	90
Figura 48: Teste branco para a reação do óleo de girassol.....	91
Figura 49: Reação com proporção de 20 % em massa de cat:óleo de girassol e catalisador calcinado à 115 °C.....	92
Figura 50: Reação com proporção de 100 % em massa de cat:óleo de girassol e catalisador calcinado à 115 °C.....	93
Figura 51: Reação com proporção de 20 % em massa de cat:óleo de girassol e catalisador calcinado à 300 °C.....	94
Figura 52: Reação com proporção de 100 % em massa de cat:óleo de girassol e catalisador calcinado à 300 °C.....	95
Figura 53: Teste branco para a reação com óleo de amendoim.....	96
Figura 54: Reação com proporção de 20 % em massa de cat:óleo de amendoim e catalisador calcinado à 115 °C.....	97
Figura 55: Reação com proporção de 100 % em massa de cat:óleo de amendoim e catalisador calcinado à 115 °C.....	98
Figura 56: Reação com proporção de 20 % em massa de cat:óleo de amendoim e catalisador calcinado à 300 °C.....	99
Figura 57: Reação com proporção de 100 % em massa de cat:óleo de amendoim e catalisador calcinado à 300 °C.....	100

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Porcentagem dos principais ácidos graxos em diferentes óleos vegetais. ¹⁸	18
Tabela 2: Espécies aquosas de niobato em uma faixa de pH de 14,5 a 0,55. ³⁸	26
Tabela 3: Principais polimorfos do Nb ₂ O ₅ . ⁴⁹	28
Tabela 4: Condições de reação e taxas de conversão das reações de esterificação do ácido oleico. ⁶¹	60
Tabela 5: Condições de reação e taxas de conversão das reações de transesterificações de óleos vegetais utilizando metanol	62
Tabela 6: Condições de reação e taxas de conversão das reações de transesterificações de óleos vegetais utilizando etanol	63
Tabela 7: Rendimentos das reações com Nb ₂ O ₅ em banho ultrassom	64
Tabela 8: Condições reacionais e taxas de conversão da transesterificação do óleo de soja utilizando o complexo amoniacal de nióbio	66
Tabela 9: Reações de transesterificação de óleos vegetais utilizando complexo oxalato amoniacal de nióbio	68
Tabela 10: Reações de transesterificação utilizando NH ₄ [NbO(C ₂ O ₄) ₂ (H ₂ O)].nH ₂ O em banho de ultrassom	70
Tabela 11: Reações utilizando NbCl ₅ , etanol e óleo de soja	71

LISTRA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

CBMM - Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineiraç o

DNPM - Departamento Nacional de Produção Mineral

FFAs -  cidos graxos livres

TGs - Triacilglicer deos

DMSO - Dimetilsulfóxido

CCD - Cromatografia em camada delgada

RMN ¹H - Ressonância Magnética Nuclear de Hidrog nio

TMS - Tetrametilsilano

TG - Análise Termogravimétrica

DTG – Análise diferencial Termogravimétrica

IV – Infravermelho

DRX – Difractometria de raio x

LAS - Sítios  cidos de Lewis

BAS - Sítios  cidos de Bronsted-Lowry

IUPAC – União Internacional de Química Pura e Aplicada

ICP – Espectrometria de emissão atômica por plasma acoplado

JCPDS - Joint Committee on Powder Diffraction Standards

LISTA DE SÍMBOLOS

δ - Deslocamento químico

s - Singleto

d - Dubleto

dd - Duplo dubleto

ppm - Partes por milhão

MHz - Mega Hertz

H₀ - Acidez

RESUMO

O presente estudo tem como objetivo obter novas metodologias de obtenção de biodiesel etílico e metílico a partir de três diferentes compostos de nióbio atuando como catalisadores em reações de transesterificação, são eles: pentóxido de nióbio, pentacloroeto de nióbio e oxalato amoniacal de nióbio. Vários parâmetros como, temperatura, tempo de reação, proporção em massa dos catalisadores, sistema reacional (refluxo e banho de ultrassom) foram variados a fim de se obter as melhores condições para a obtenção de biodiesel.

Sabe-se por vários estudos que os compostos de nióbio apresentam acidez de Lewis. O Nb_2O_5 é um sólido branco, e em sua forma hidratada também é conhecido como ácido nióbico, podendo atuar tanto como ácido de Bronsted quanto ácido de Lewis. O NbCl_5 é um sólido amarelo, facilmente hidrolisável quando em contato com água e possui elevada acidez. O $\text{NH}_4[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})].n\text{H}_2\text{O}$ é um sólido branco, muito solúvel em água e usado principalmente como precursor para óxidos de nióbio.

O NbCl_5 obteve rendimentos não satisfatórios devido a seu difícil manuseio e a presença de água como subproduto na reação paralela a de transesterificação, a esterificação de ácidos graxos livres. O $\text{NH}_4[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})].n\text{H}_2\text{O}$ apresentou bons rendimentos principalmente em refluxo por 48 horas, em especial utilizando etanol e em proporção de 100% em massa para com os óleos. O Nb_2O_5 pode atuar tanto como ácido de Bronsted quanto ácido de Lewis, porém em temperatura de calcinação de 300 °C ele leva a melhores rendimentos, fato relacionado ao aumento de sítios de Lewis e sua maior organização da sua estrutura cristalina.

As reações utilizando banho de ultrassom ainda não demonstraram resultados satisfatórios em comparação às reações em refluxo, por conta do tempo de reação muito menor e conseqüentemente o menor acréscimo de energia ao sistema reacional.

Palavras-chave: pentóxido de nióbio, pentacloroeto de nióbio, oxalato amoniacal de nióbio, catálise, biodiesel.

ABSTRACT

This study aims to obtain new methods of obtaining ethyl and methyl biodiesel from three different compounds of niobium acting as catalysts in transesterification reactions, they are niobium pentoxide, pentachloride and niobium ammonium oxalate niobium. Various parameters such as temperature, reaction time, mass ratio of the catalyst, the reaction system (refluxing and ultrasound bath) were varied to obtain the best conditions for obtaining biodiesel.

It is verified by various studies that niobium compounds exhibit Lewis acidity. Nb_2O_5 is a white solid, and its hydrate is also known as niobic acid may act as both Bronsted acid as Lewis acid. The NbCl_5 is a yellow solid, easily hydrolysable upon contact with water and has high acidity. $\text{NH}_4[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ is a white solid, very soluble in water and is mainly used as a precursor for niobium oxides.

The NbCl_5 did not obtain satisfactory yields due to its difficult handling and the presence of water as a byproduct in parallel reaction to transesterification, the esterification of free fatty acids. $\text{NH}_4[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ showed good yields mainly at reflux for 48 hours, using ethanol and in particular in a proportion of 100% by weight towards oils. Nb_2O_5 may act as both Bronsted acid as Lewis acid, but in calcination temperature of 300°C it leads to higher yields, related to a rise of Lewis sites and a larger organization of their crystalline structure.

The reactions using ultrasound bath has not shown satisfactory results compared to reflux reactions, due to the much lower reaction time and consequently lower energy addition to the reaction system.

Keywords: niobium pentoxide, niobium pentachloride, ammonium oxalate niobium, catalysis, biofuel.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	16
1.1 Sobre o Biodiesel	17
1.2 Tipos de catalisadores	20
1.3 Sobre o Nióbio	22
1.3.1 Pentóxido de Nióbio	25
1.3.2 Pentacloreto de Nióbio	30
1.3.3 Oxalato Amoniacal de Nióbio	33
2. OBJETIVOS.....	36
3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	37
3.1 Reações em refluxo	37
3.1.1 Nb_2O_5	37
3.1.2 $NH_4[NbO(C_2O_4)_2(H_2O)].nH_2O$	39
3.2 Reações em banho ultrassom	39
3.2.1 Nb_2O_5	39
3.2.2 $NH_4[NbO(C_2O_4)_2(H_2O)].nH_2O$	40
3.3 $NbCl_5$	41
3.4 Cromatografia de camada delgada (CCD).....	41
3.6 Análise Termogravimétrica (TG/DTG)	42
3.7 Análise por Infravermelho (IV)	42
3.8 Análise por difração de RAIO X (DRX)	42
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	43
4.1 Análises Termogravimétricas.....	43
4.1.1 Nb_2O_5	44
4.1.2 $NbCl_5$	45
4.1.3 $NH_4[NbO(C_2O_4)_2(H_2O)].nH_2O$	46

4.2 Espectroscopia de Infravermelho	47
4.2.1 Nb ₂ O ₅	47
4.2.2 NbCl ₅	48
A partir do espectro de infravermelho do NbCl ₅ (figura 21) pode-se notar 2 picos aparentes em aproximadamente 1590 e 770 cm ⁻¹ , o pico em 1590 cm ⁻¹ também foi observado na figura 20, porém o pico de maior intensidade é o de 770 cm ⁻¹ , sendo esse então provavelmente proveniente da ligação Nb-Cl.	48
4.2.3 NH ₄ [NbO(C ₂ O ₄) ₂ (H ₂ O)].nH ₂ O	49
4.3 Difratomia de raio-x.....	50
4.3.1 Nb ₂ O ₅	50
4.3.2 NbCl ₅	51
4.3.3 NH ₄ [NbO(C ₂ O ₄) ₂ (H ₂ O)].nH ₂ O	52
4.4 Cálculo da conversão dos óleos vegetais em biodiesel	53
4.5 Reações utilizando Nb ₂ O ₅	58
4.5.1 Reações de transesterificação em refluxo com Nb ₂ O ₅	60
4.5.2 Reações em banho ultrassom utilizando Nb ₂ O ₅ como catalisador.....	64
4.6 Reações utilizando NH ₄ [NbO(C ₂ O ₄) ₂ (H ₂ O)].nH ₂ O como catalisador.....	66
4.6.1 Reações do NH ₄ [NbO(C ₂ O ₄) ₂ (H ₂ O)].nH ₂ O em refluxo	66
4.6.2 Reações em ultrassom utilizando NH ₄ [NbO(C ₂ O ₄) ₂ (H ₂ O)].nH ₂ O como catalisador.	70
4.7 Reações utilizando NbCl ₅	71
4.8 Discussão final	72
5. CONCLUSÃO	75
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	76
ANEXOS	81

1. INTRODUÇÃO

A maior parte de toda a energia consumida no mundo provém do petróleo, do carvão mineral e do gás natural. Essas fontes são limitadas e com previsão de esgotamento futuro, portanto, a busca por fontes alternativas de energia é de grande importância.¹ Neste contexto, os óleos vegetais, em especial o óleo de amendoim, apareceram como uma alternativa interessante para substituição ao óleo diesel em motores de ignição por compressão,^{2,3} sendo o seu uso testado já em fins do século XIX, produzindo resultados satisfatórios no próprio motor a diesel.^{4,5} Esta possibilidade de emprego de combustíveis de origem agrícola em motores do ciclo diesel é bastante atrativa pelo ponto de vista ambiental, por serem uma fonte renovável de energia, e também pelo fato do seu desenvolvimento permitir a redução da dependência de importação de petróleo.^{4,5,6} Entretanto, foi constatado que a aplicação direta dos óleos vegetais nos motores é limitada por algumas propriedades físicas dos mesmos,² principalmente sua alta viscosidade, sua baixa volatilidade e seu caráter poli-insaturado, que implicam em alguns problemas nos motores, bem como em uma combustão incompleta.^{2,7-9} Assim, visando reduzir a viscosidade dos óleos vegetais, diferentes alternativas têm sido consideradas, tais como diluição, microemulsão com metanol ou etanol, craqueamento catalítico e reação de transesterificação com etanol ou metanol.

Entre essas alternativas, a transesterificação tem se apresentado como a melhor opção,^{2,10} visto que o processo é relativamente simples, promovendo a obtenção de um combustível, denominado biodiesel, cujas propriedades são similares às do óleo diesel.^{3,7,11,12}

Ao entrarmos no mérito dos catalisadores da reação de transesterificação, ela pode ser realizada tanto em meio ácido quanto em meio básico,¹³ porém ela ocorre de maneira mais rápida na presença de um catalisador alcalino do que na presença da mesma quantidade de catalisador ácido, observando-se maior rendimento e seletividade, além de apresentar menores problemas associados à corrosão de equipamentos.^{7,14} Os catalisadores mais eficientes para tal propósito são KOH e NaOH.

Para contornar os problemas associados ao uso das catálises homogêneas (ácidas ou básicas) surgiram nos últimos anos a aplicação de compostos de Nióbio em diversas áreas de pesquisa da química, dentre elas a catálise heterogênea.¹⁵

O Brasil possui as maiores reservas mundiais de nióbio, além de ser o maior produtor mundial desse elemento.¹⁶ Até 1999 as reservas mundiais conhecidas de nióbio eram de $14,5 \times 10^6$ t, sendo que o Brasil detinha 12×10^6 t (80% das reservas mundiais). Assim é primordial o desenvolvimento da química do nióbio em território brasileiro, visando a agregação estratégica de valor a esse elemento químico.

1.1 Sobre o Biodiesel

O biodiesel é um combustível biodegradável derivado de fontes renováveis, podendo ser obtido por diferentes processos, os quais já foram citados anteriormente. Ele pode ser produzido a partir de gorduras animais ou de óleos vegetais, existindo dezenas de espécies vegetais no Brasil que podem ser utilizadas, tais como: girassol, amendoim, soja, babaçu, pinhão manso, dentre outras.¹⁷

O biodiesel reduz as emissões associadas ao diesel de base fóssil. Trata-se de um produto não tóxico e biodegradável. Estudos na Europa com o biodiesel produzido da canola, concluíram que comparado ao diesel, o biodiesel puro reduz as emissões de gases de efeito estufa em 40-60%. As reduções no Brasil, a partir da soja não seriam diferentes.¹⁷

Nos óleos e gorduras vegetais as proporções dos diferentes ácidos graxos saturados e insaturados variam de acordo com as plantas das quais foram obtidas, sendo que também dentro de uma espécie existem variações determinadas pelas condições climáticas e tipo do solo em que são cultivados.¹⁷ A tabela 1 mostra as porcentagens dos principais ácidos graxos encontrados nos óleos vegetais mais comuns.

Tabela 1: Porcentagem dos principais ácidos graxos em diferentes óleos vegetais.¹⁸

Óleo vegetal	Palmítico 16:0	Esteárico 18:0	Palmitoléico 16:1	Oléico 18:1	Linoleico 18:2	Ricínoléico 12-OH-oléico	Outros ácidos
Coco	5,0	3,0	-	6,0	-	-	65,0
Oliva	14,6	-	-	75,4	10,0	-	-
Amendoim	8,5	6,0	-	51,6	26,0	-	-
Algodão	28,6	0,9	0,1	13,0	57,2	-	0,2
Milho	6,0	2,0	-	44,0	48,0	-	-
Soja	11,0	2,0	-	20,0	64,0	-	3,0
Avelã	4,9	2,6	0,2	81,4	10,5	-	0,3
Papoula	12,6	4,0	0,1	22,3	60,2	-	0,8
Canola	3,5	0,9	0,1	54,1	22,3	-	9,1
Açafrão	7,3	1,9	0,1	13,5	77,0	-	0,2
Girassol	6,4	2,9	0,1	17,7	72,8	-	0,1
Mamona	-	3,0	3,0	3,0	1,2	89,5	0,3

A estabilidade térmica dos óleos depende de sua estrutura química, sendo que os óleos com ácidos graxos saturados são mais estáveis do que os insaturados. Como estes óleos são muito apreciados na culinária e na indústria, têm exigido de pesquisadores e técnicos especializados, novos métodos analíticos, capazes de avaliar as condições de processamento e estocagem, portanto é de fundamental importância o conhecimento da estabilidade térmica e oxidativa dos óleos vegetais para um rigoroso controle de qualidade.¹⁹

Segundo a Lei nº 11.097 de 13 de janeiro de 2005, biodiesel é um “biocombustível derivado de biomassa renovável para uso em motores a combustão interna com ignição por compressão ou, conforme regulamento, para geração de

outro tipo de energia, que possa substituir parcial ou totalmente combustível de origem fóssil”.

De um modo geral, o biodiesel foi então definido pela “National Biodiesel Board” dos Estados Unidos como: “derivado monoalquil éster 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 (motores do ciclo Diesel). Enquanto produto pode-se dizer que o biodiesel tem as seguintes características:⁶

- É virtualmente livre de enxofre e aromáticos;
- Possui teor médio de oxigênio em torno de 11%;
- Tem alto número de cetano;
- Possui maior viscosidade e maior ponto de fulgor que o diesel convencional;
- Possui nicho de mercado específico, diretamente associado a atividades agrícolas;
- No caso do biodiesel de óleo de fritura, se caracteriza por um grande apelo ambiental;
- Tem preço de mercado relativamente superior ao diesel comercial.

Entretanto, se o processo de recuperação e aproveitamento dos subprodutos (glicerina e catalisador) for otimizado, o biodiesel pode competir com o preço comercial do óleo diesel. Por outro lado, enquanto combustível, o biodiesel necessita de algumas características técnicas que podem ser consideradas imprescindíveis: a reação de transesterificação deve ser completa, acarretando ausência total de ácidos graxos remanescentes e o biocombustível deve ser de alta pureza, não contendo traços de glicerina, catalisador residual ou de álcool excedente da reação.²⁰

Diversas variáveis influenciam no curso da reação de transesterificação, sendo elas: tipo de catalisador, relação molar álcool/óleo vegetal, temperatura, tempo de reação, concentração do catalisador, presença de água e ácidos graxos livres. Mesmo que a transesterificação com os catalisadores homogêneos seja viável, o processo total da catálise básica sofre limitações sérias que se traduzem em altos custos na fabricação do biodiesel. As restrições e especificações da

matéria-prima são as principais dificuldades do processo. A quantidade de ácidos graxos livres na fonte de lipídeo não deve exceder 0.5% em peso, pois há a possibilidade de formação de sabão, o que prejudica seriamente a produção de biodiesel. A produção de sabão aumenta a viscosidade, e aumenta extremamente o custo de separação do produto.⁷

1.2 Tipos de catalisadores

Os óleos e gorduras podem ser convertidos em biodiesel por transesterificação ou alcoólise. Nesta reação, os triglicerídeos reagem com um monoálcool (etanol ou metanol), na presença de um catalisador, usualmente básico, para produzir os ésteres correspondentes e glicerol. A transesterificação pode ser catalisada por sítios ácidos ou básicos, em meio homogêneo ou heterogêneo (figura 1). Por outro lado, a utilização de catalisadores básicos na transesterificação de óleos vegetais com elevado índice de acidez, ou umidade, pode gerar uma grande quantidade de sabão por meio da reação de hidrólise de ésteres graxos e consequentemente de uma emulsão.²¹

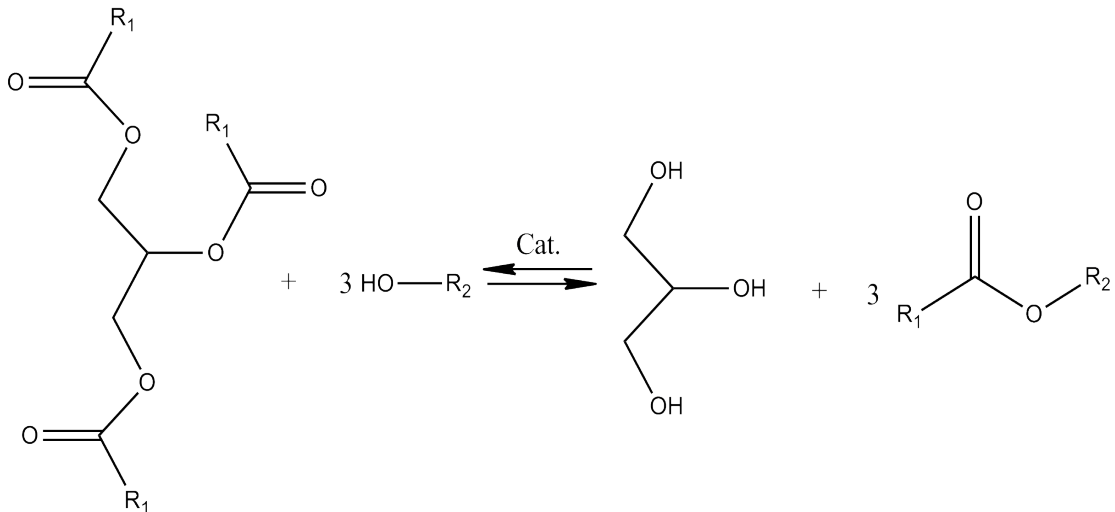


Figura 1: Transesterificação de um triacilglicerídeo com um álcool.

Outra forma de obtenção dos ésteres que compõe o biodiesel é através da reação de esterificação (figura 2). Neste processo o triglicerídeo é inicialmente hidrolisado gerando ácidos graxos e glicerol que é separado e os ácidos carboxílicos reagem com um monoálcool produzindo um éster e água.²²



Figura 2: Esterificação de um ácido graxo com um álcool.

Devido ao fato da catálise homogênea em meio básico (com NaOH ou KOH, geralmente) ser rápida, simples e eficiente, ela ainda prevalece como a melhor tecnologia para a produção de biodiesel em escala industrial. Por outro lado, a transesterificação catalisada por ácido (com H₂SO₄, H₃PO₄ e outros ácidos minerais) de óleos vegetais não é largamente empregada com propósito comercial, pois a reação é muito mais lenta comparada com o processo catalisado por base. Entretanto, a catálise ácida possui diversas vantagens como o fato de não ser afetada pela presença de ácidos graxos livres (FFAs), não produzir sabão e, pode promover tanto esterificação como a transesterificação, simultaneamente. Portanto, a catálise ácida é ideal para a produção de biodiesel de materiais brutos (óleos e gorduras) com elevada acidez.²³

O ácido sulfúrico é largamente utilizado como catalisador homogêneo para reações de esterificação, mas apresenta desvantagens como corrosão de reatores, dificuldades na recuperação do catalisador, deposição dos resíduos, etc. O emprego de resinas trocadoras de cátions como catalisadores heterogêneos possuem alguns problemas de baixa acidez, restrição da temperatura de reação, aumento do volume, elevado custo, etc.²⁴

A catálise heterogênea tem atraído muito interesse tanto de cientistas como da indústria durante as últimas décadas. Comparada com a catálise homogênea, os homólogos heterogêneos oferecem vantagens bem conhecidas como a facilidade no manuseio, na recuperação e reuso do catalisador, e a possibilidade de obtenção de produtos altamente puros. Além disso, os catalisadores heterogêneos não são corrosivos e reduzem a necessidade de etapas de lavagem na purificação dos produtos, que levam a geração de uma menor quantidade de efluentes no processo.²³

Um número extenso de catalisadores heterogêneos tem sido reportado na literatura tanto para reações de transesterificação, como para a esterificação. Estes

incluem óxidos inorgânicos, óxidos impregnados, complexos inorgânicos, zeólitas, hidróxidos de camada dupla, entre outros.²³

O uso da catalise heterogênea substituindo a homogênea pode eliminar os problemas associados a esta e deve permitir a aplicação de protocolos de preparação do biodiesel ambientalmente mais corretas. Além disso, o uso da catálise heterogênea deve possibilitar o desenvolvimento de um processo contínuo eficiente, diminuindo os custos da produção de biodiesel. Somando-se ao uso na esterificação de FFAs em óleos vegetais.²⁵

1.3 Sobre o Nióbio

Compostos de nióbio estão atraindo a atenção de inúmeros pesquisadores nos dias de hoje em catálise heterogênea, na qual eles são usados como catalisadores ou são adicionados em pequenas quantidades a outros catalisadores.¹⁵

Primeiramente chamado de Columbium (Cb) por Hatchet²⁶ em 1802, foi renomeado para Niobium por Rose em 1844, depois Niobe. Finalmente, mais de um século depois, em 1949, a IUPAC adotou oficialmente o nome Niobium (Nióbio).²⁷

O elemento nióbio tem número atômico 41 e massa atômica 92,9064, é um metal brilhante e prateado com uma estrutura cúbica de corpo centrado. Quando muito puro, é maleável e dúctil, entretanto impurezas o torna rígido.²⁸



Figura 3: Nióbio metálico.²⁹

A abundância do nióbio na crosta terrestre é de 20 ppm. Ele não ocorre no estado livre e normalmente é encontrado junto com o tântalo no mineral $(\text{Fe},\text{Mn})\text{M}_2\text{O}_6$ ($\text{M} = \text{Nb}, \text{Ta}$). Esse mineral é conhecido como columbita ou tantalita, dependendo do metal predominante.²⁹ Outros minerais que podem ser destacados são: Euxenita (mistura de niobatos, tantalatos e titanatos de terras raras); Pirocloro [$\text{Ca}(\text{NbO}_3)_2 \cdot \text{NaF}$]; Samarskita (mistura de niobatos e tantalatos de terras raras com presença de urânio).³⁰



Figura 4: Minerais de nióbio: (a) columbita,³¹ (b) euxenita³² e (c) pirocloro.³³

O nióbio pode facilmente acomodar um grande número de ligantes apresentando diferentes números de coordenação. Por esta razão sua química é muito rica e um grande número de novos complexos de nióbio tem sido relatado em várias publicações.^{35,36} Embora o nióbio possua todos os estados de oxidação de (+5) a (-1), o estado mais estável é o (+5). O estado de oxidação (+4) é observado em compostos halogenados, enquanto que os estados (+2) e (+3) aparecem em clusters baseados em unidades octaédricas M_6X_{12} .²⁶

Muitos pesquisadores concentram suas atenções nas aplicações industriais de nióbio e seus componentes para produção de catalisadores industriais^{36,37} e

muitas outras aplicações. Devido a sua alta resistência à corrosão e alta condutividade elétrica, o nióbio é ideal para aplicações químicas e metalúrgicas.³⁶

Entre estas aplicações podemos destacar:

- Catálise Heterogênea – Componentes de catalisadores ou adicionados em pequenas quantidades a catalisadores;
- Tecnologia Nuclear – Indústria espacial e aeronáutica (ligas nióbio-alumínio-titânio);
- Supercondutividade – magnetos (liga nióbio-estanho);
- Indústria eletrônica – capacitores;
- Cerâmicas;
- Implante ósseo e suturas internas – é completamente inerte aos fluidos corpóreos.

1.3.1 Pentóxido de Nióbio

O óxido de nióbio (V) é um sólido branco (figura 5) estável na presença de ar e insolúvel em água. Ele é muito mais estável e mais difícil de reduzir do que o óxido de vanádio (V) à atmosfera. Nb_2O_5 é atacado por HF concentrado e dissolvido em álcali fundido. Ele pode ser descrito como anfótero, mas é caracteristicamente inerte. Sua estrutura é extremamente complicada e exibe um extenso polimorfismo.³⁸



Figura 5: Pentóxido de nióbio.

O óxido de nióbio hidratado possui elevada acidez ($H_o = -5,6 \sim -8,2$). Ele permanece vinculado à superfície do suporte mesmo na presença de água e age como um bom catalisador para reações em que moléculas de água participam ou são liberadas. Tem sido reportado na literatura que a acidez do ácido nióbico aumenta em consequência do tratamento com ácido sulfúrico e ácido fosfórico. Geralmente, o óxido de nióbio hidratado cristaliza a 580 °C e suas propriedades ácidas desaparecem quando é aquecido a temperaturas maiores que 527 °C. Resumindo, o $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ possui tanto sítios ácidos de Lewis (que aumentam com a elevação da temperatura de pré-tratamento a mais que 500 °C e então diminui a temperaturas mais elevadas), como sítios ácidos de Bronsted (que são mais abundantes a 100 °C e diminuem a temperaturas elevadas) em sua superfície.³⁶

Experimentos mostraram que o número teórico de prótons por grama de pentóxido de nióbio hidratado a 300 °C ($\text{H}_2\text{Nb}_6\text{O}_{16}$) é $1,6 \times 10^{21}$, indicando que o ácido nióbico contém dois grupos hidroxila por célula unitária. À medida que o número de moléculas de água coordenadas aumenta, o número de sítios ácidos de

Bronsted (BAS) diminui, a concentração dos íons hidrônio (H_3O^+) aumenta, e a formação de espécies $\text{H}_2\text{O} - \text{OH}$ são observadas. Em amostras contendo mais que duas moléculas de água para cada $\text{H}_2\text{Nb}_6\text{O}_{16}$, não mais qualquer BAS, e as moléculas de água não interagem com a superfície do ácido nióbio. Entretanto, há uma correlação linear entre o número de moléculas de H_2O absorvidas e a concentração dos íons hidrônio. A concentração de H_3O^+ se torna constante quando o número de moléculas de água absorvida para cada BAS ($n\text{H}_2\text{O}/\text{BAS}$) $\geq 5,3$. Sob condições de saturação de hidratação, 50 % dos sítios ácidos do pentóxido de nióbio hidratado são ionizados, evidenciando que apenas um dos dois sítios ácidos é particularmente forte.³⁷

O ácido nióbio é um óxido polimérico insolúvel, e parece provável que a polimerização ocorra através da eliminação intramolecular de água entre unidades como $\text{Nb}(\text{OH})_5$ ou $\text{NbO}(\text{OH})_3$. Diferentes tipos de espécies iônicas de óxido de nióbio [$\text{NbO}_2(\text{OH})_4^{3-}$, $\text{Nb}_6\text{O}_{19}^{8-}$, $\text{H}_x\text{Nb}_6\text{O}_{19}^{-(8-x)}$ ($x = 1, 2$ ou 3) e $\text{Nb}_{12}\text{O}_{36}^{12-}$] existem em soluções aquosas, e o pH da solução bem como a concentração do óxido de nióbio determinam a espécie iônica de nióbio específica presente, como pode-se ver na tabela 2.³⁶

Tabela 2: Espécies aquosas de niobato em uma faixa de pH de 14,5 a 0,55.³⁸

pH da solução	Espécie
>14,5	$\text{NbO}_2(\text{OH})_4^{3-}$
14,5	$\text{Nb}_6\text{O}_{19}^{8-}$
11,5	$\text{H}_x\text{Nb}_6\text{O}_{19}^{(8-x)-}$
6,5	$\text{Nb}_{12}\text{O}_{36}^{12-}$, $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$
3,65	$\text{Nb}_{12}\text{O}_{36}^{12-}$, $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$
0,55	$\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

O Nióbio possui propriedades especiais que não são encontradas nos elementos químicos do mesmo grupo de tabela periódica. Com o nióbio observa-se uma forte interação metal-suporte, interação esta necessária para se ter um catalisador ativo e estável.³⁹ A atividade, seletividade e estabilidade dos sistemas contendo nióbio, em diferentes reações catalíticas, são resultantes das variações nas ligações Nb-O, das espécies superficiais e das interações do nióbio com outros óxidos.⁴⁰

Em sistemas contendo nióbio (e.g., os compostos e materiais contendo pentóxido de nióbio; fosfato de nióbio; camadas de óxido de nióbio, e misturas de óxidos contendo pentóxido de nióbio, possuem características do ponto de vista tanto de como ele atua como catalisador quanto das propriedades superficiais e estruturais na área da catálise heterogênea.⁴¹ Tais características são demonstradas pelas suas variadas funções como: promotor ou fase ativa, suporte, catalisador sólido ácido e catalisador de oxidação seletiva.

Para a atuação como “promotor” ou catalisador de “fase ativa”, consideramos que diversas reações químicas são ativadas por materiais contendo Nb_2O_5 suportado e/ou pelo Nb_2O_5 puro. Nos sistemas baseados em óxido de nióbio, as espécies superficiais de óxido de nióbio são as responsáveis por promover a reação química. As interações entre óxido de nióbio com o suporte ou com outros metais possibilita uma interação simultânea dos reagentes com o metal e o suporte, atribuindo aos sítios ácidos de Lewis e de Bronsted os responsáveis por promover os processos catalíticos.⁷

Atuando como suporte, o pentóxido de nióbio tem sido extensivamente usado como suporte na preparação de catalisadores contendo óxido metálico suportado,^{42,43} melhorando ainda mais as suas propriedades catalíticas, assim como mantendo a sua alta seletividade. Além disso, enquanto suporte, o Nb_2O_5 possui forte interação com o metal utilizado na síntese de catalisadores suportados.²⁸

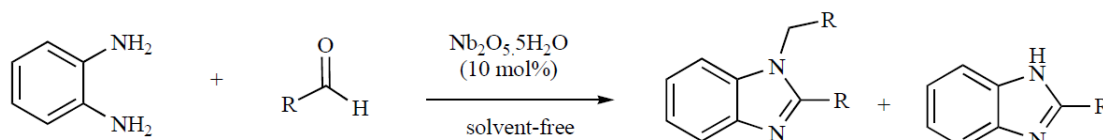
O pentóxido de nióbio pode apresentar uma estrutura amorfa ou cristalina e que, quando cristalino, ele pode formar onze possíveis fases cristalinas. Tais fases podem ser compostas por mais de uma forma cristalina, tais como: α , β , γ , ϵ , δ , $\delta(\gamma'')$, γ' , α difusa, ξ , I, II, III, $\beta(\alpha')$, β'' , I-high.^{44,45} Na tabela 3 estão representadas as principais fases do pentóxido de nióbio, em que a fase TT refere-se à fase cristalina formada em temperatura muito baixa; fase T refere-se à fase cristalina formada em baixa temperatura; fase M refere-se à fase cristalina formada em temperatura média; fase H refere-se à fase cristalina formada em alta temperatura (H de high).^{28,46,47}

Tabela 3: Principais polimorfos do Nb₂O₅.⁴⁹

Fases	Amorfa	TT	T	M	H
	-	δ(γ'')	γ	β(α'')	α
	-	δ	γ	β	α
Formas cristalinas	-	-	α	β	β
	-	α difusa	α	β	B''
	-	-	III	II	I

Nos últimos anos o pentóxido de nióbio vem sendo amplamente utilizado em reações químicas como catalisador, atuando principalmente como fase ativa ou suporte. Dentre alguns estudos podemos citar reações de condensação e oxidação.

Segundo Hashemzadeh (2015)⁴⁸ a condensação de o-fenilenodiamina com aldeídos nos leva a compostos conhecidos como benzimidazolas, que possuem uma vasta gama de propriedades biológicas, o Nb₂O₅.5H₂O (ácido nióbio pentahidratado) foi considerado um catalisador eficiente para esta reação (Figura 6).

**Figura 6: Síntese de benzimidazolas catalisadas por Nb₂O₅.5H₂O.⁴⁸**

As reações foram realizadas a 25 °C, em frascos abertos, sem qualquer solvente e, os produtos obtidos de moderados a excelentes rendimentos como uma mistura de benzimidazolas 1,2-dissubstituído e 2-benzimidazols substituídos, geralmente favorecendo o antigo. O catalisador pode ser reutilizado sem purificação várias vezes sem efeitos negativos sobre o rendimento, porém com uma seletividade menor.

A epoxidação catalítica sem solvente (Figura 7) do geraniol sob condições brandas foi relatada por Marin-Astorga (2012)⁴⁹. Foram avaliados três catalisadores diferentes: Nb₂O₅ comercial, Nb₂O₅/SiO₂ (Nb-S) e Nb₂O₅ suportado em material mesoporoso de (Nb-H), Nb-S e Nb-M foram preparados a partir de NbCl₅ e

caracterizados por ICP e análise de DRX, que mostrou que o nióbio é bem distribuído dentro da matriz de óxido. Em quantidade estequiométrica, o H_2O_2 foi utilizado como fonte de oxigênio e uma elevada seletividade para a ligação dupla $\text{C}=\text{C}$ foi observada para todos os catalisadores, sendo melhor para Nb_2O_5 . No entanto, a conversão após 3 h de reação está baixa para todos os casos ($\text{Nb-H} = 10\%$, $\text{Nb-S} = 17\%$ e $\text{Nb}_2\text{O}_5 = 30\%$). Por outro lado, nenhuma reação ocorre na ausência de catalisador.

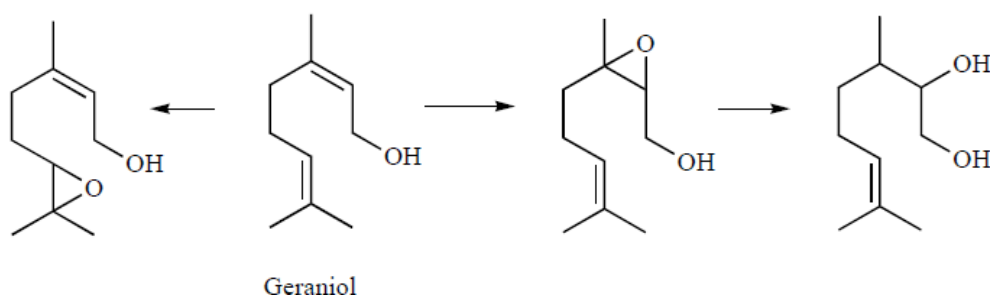


Figura 7: Epoxidação catalítica do geraniol.⁴⁹

1.3.2 Pentacloroeto de Nióbio

O pentacloroeto de nióbio (NbCl_5) é conhecido por ser um forte ácido de Lewis em que sua atividade como catalisador já foi estudada e diversas reações no âmbito da química orgânica.¹⁵

A sua obtenção se têm de maneiras variadas, sendo a mais simples a cloração direta do nióbio metálico a altas temperaturas (300-350 °C).⁵⁰

Ele é um sólido amarelo que se hidrolisa rapidamente, em contato com a umidade, transformando-se em HCl e NbOCl_3 ou $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Ele se dissolve em solventes não aquosos como álcoois e acetonitrila e forma complexos estáveis 1:1 com uma variedade de ligantes doadores de elétrons. O NbCl_5 existe como unidades diméricas no estado sólido, nas quais o metal está circundado por um octaedro distorcido de átomos de cloro. Este dímero pode ser visto como dois octaedros partilhando um dos lados.⁵⁰

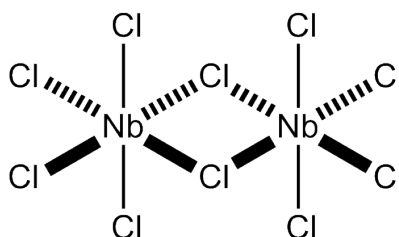


Figura 8: Estrutura dimerica do pentacloroeto de nióbio.⁵⁰

Bartolomeu (2014)⁵¹ demonstraram a eficiência do pentacloroeto de nióbio como ácido de Lewis para promover a condensação one-pot entre 2-naftol e aldeídos aromáticos dando origem a 14-aryl-14*H*-dibenzo[*a,j*] derivados de xanteno sob condições brancas (Figura 9).

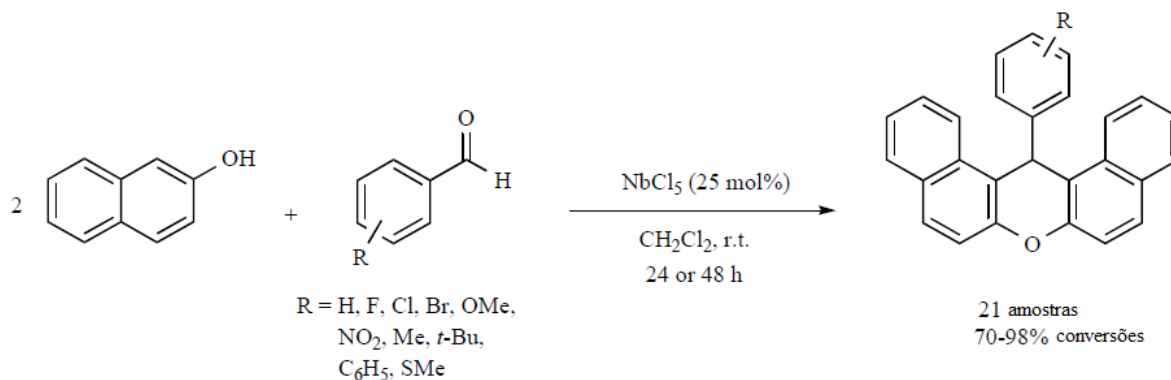


Figura 9: NbCl₅ promovendo a síntese do 14-aryl-14H-dibenzo[a,j]xantenos.⁵¹

As reações de vários aldeídos aromáticos e 2-naftol na presença de 25% mol de NbCl₅ foram realizadas em uma atmosfera inerte de N_{2(g)}, à temperatura ambiente (24 ou 48 h), e usando CH₂Cl₂ destilado como solvente para obter 14-aryl-14H-dibenzo[a,j] xantenos em excelentes rendimentos. Além disso, os autores observaram que o protocolo permitiu a utilização de aldeídos aromáticos contendo grupos retirantes e doadores de elétrons nas posições para, meta e orto.

Dos Santos (2014)⁵² e colaboradores relataram a aplicação do pentacloreto de nióbio como ácido de Lewis em reações de Diels-Alder entre dienófilos reativos – metil acrilato, acrinolnitrila, maleato de dimetila, 2-cloro-acrilonitrila, e furano. Neste estudo, os autores avaliaram a atividade catalítica de NbCl₅ nessas reações Diels-Alder, alterando parâmetros de reação, tais como temperatura (r.t., 0 °C and -20 °C), proporção do catalisador (0.5, 2.5, e 10 mol %), e tempo de reação (40 minutos a 24 horas).

Os melhores resultados foram obtidos quando 10 mol % foi empregado; entretanto, as conversões e a seletividade são dependentes no dienófilo e outros parâmetros usados, observados na figura 10.

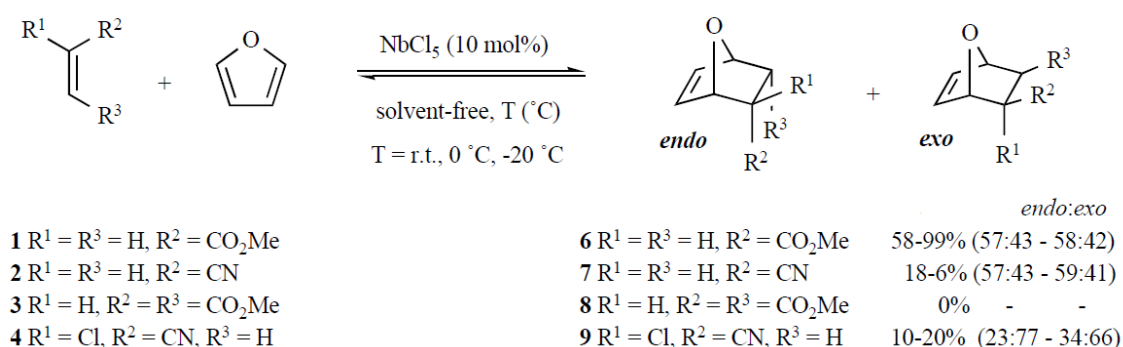


Figura 10: Reações de Diels-Alder entre dienófilos reativos e furanos.⁵²

Em relação às reações entre dienófilo 1 e o furano, bons rendimentos e seletividade razoável para o aduto endo foram observados, enquanto nenhum produto foi obtido quando o dienófilo 3 foi utilizado. Quando os dienófilos eram acrilonitrilo e 2-cloroacrilonitrilo, os rendimentos mais baixos foram alcançados, no entanto, quando usa-se o dienófilo 4, observou-se uma seletividade mais elevada para o aduto exo.⁵²

1.3.3 Oxalato Amoniacal de Nióbio

O complexo Amônio nióbio oxalato $\text{NH}_4[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ é um complexo muito solúvel em água. Ele não é sensível à umidade e é facilmente manipulado em condições atmosféricas normais.⁵³

Estudos utilizando o oxalato amoniacal de nióbio atribuem a ele a tarefa de precursor para a síntese de Nb_2O_5 . Prado (2005)⁵⁴ realizou uma reação hidrotérmica utilizando $\text{NH}_4[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ com precursor para preparar catalisadores de acetato de celulose/ Nb_2O_5 . Esses materiais apresentaram dispersão homogênea de nióbio na superfície do acetato com sítios ácidos de Bronsted e de Lewis com base em microscopia SEM/EDS (Figura 11) e espectroscopia de infravermelho (Figura 12).

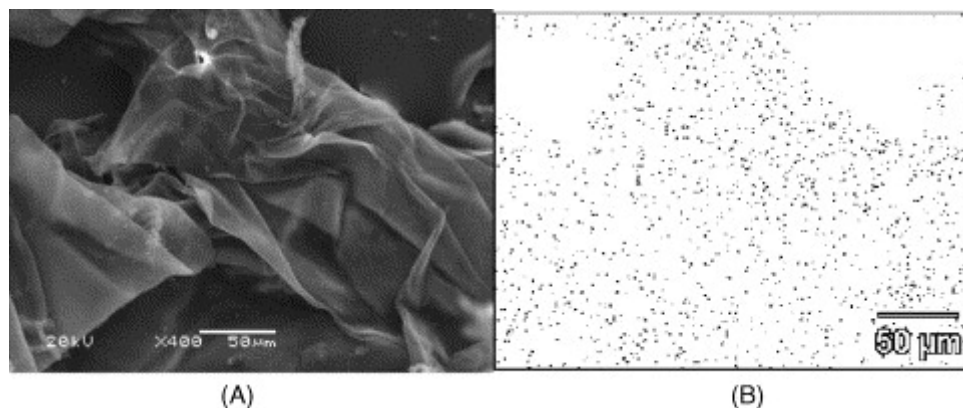


Figura 11: Microscopia eletrônica de varredura de CA/Nb amostra 6,7 % (A), e correspondente (B) do mapa de pontos de emissão de raios x obtidos com fluorescência de raios x, o nióbio são os pontos negros.⁵⁴

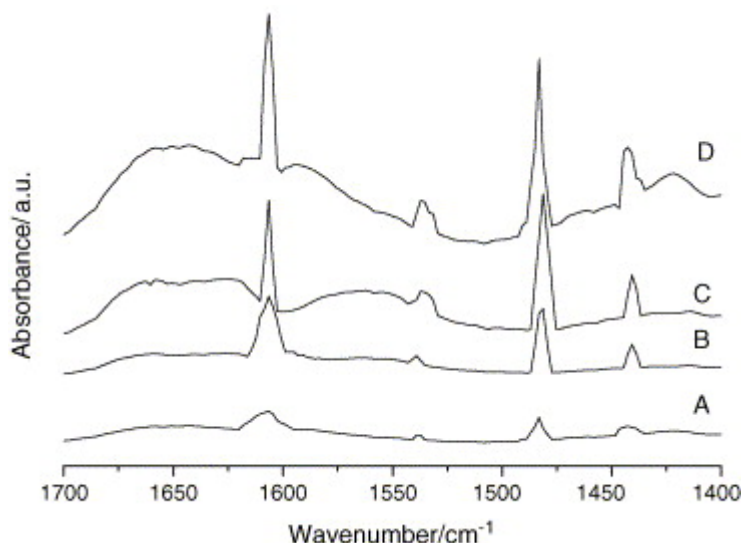


Figura 12: Os espectros de Infravermelho da molécula adsorvida em piridina CA/Nb com: 3,9% (A), 5,8 % (B), 6,7 % (C) e 10,9 % de Nb₂O₅ suportado no CA.⁵⁴

Tais compostos foram empregados como fotocatalisadores para degradação de coração índigo em água. Concluíram então que este catalisador apresenta uma elevada qualidade como degradante, chegando a bons resultados e de recuperação fácil, com a perda da capacidade catalítica em 50% em nove corridas.⁵⁴

O oxalato amoniacal de nióbio foi utilizado como precursor aquoso para a preparação de um catalisador contendo Nb₂O₅/Al₂O₃ em porcentagens de 5, 10, 20 e 30% em massa de alumina suportada em pentóxido de nióbio.⁵⁵

Os catalisadores foram preparados de duas maneiras diferentes, sendo o primeiro com a calcinação direta do sal do oxalato amoniacal de nióbio e o segundo método com uma solução de ácido oxálico, gerando um pH de aproximadamente 0,5. As técnicas de caracterização utilizadas foram a difratometria de raio x (DRX), Espectroscopia de refletância difusa (DRS), Redução programada de temperatura (TPR), espectroscopia de Infravermelho de piridina quimicamente absorvida (Figura 13) e espectroscopia de raio x de fotoelétrons (XPS).⁵⁵

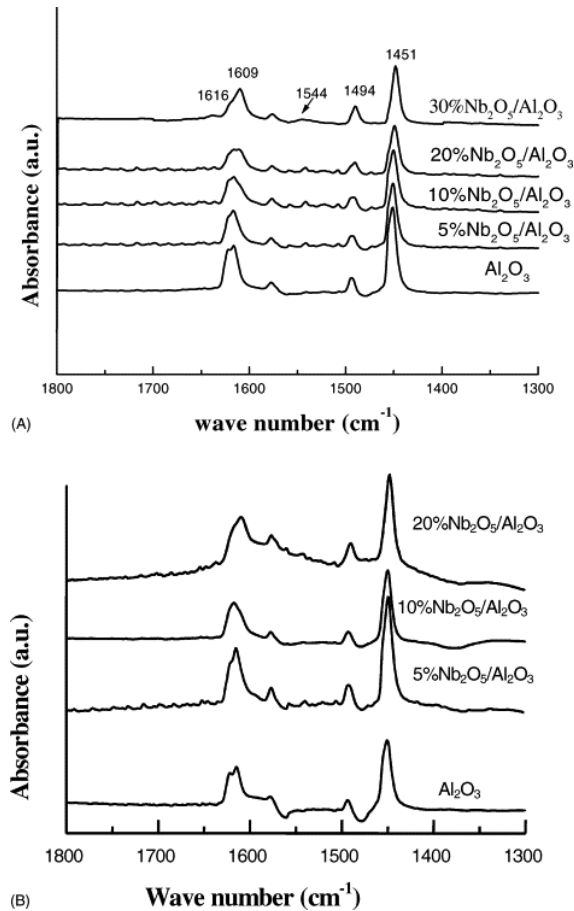


Figura 13: Espectros de infravermelho de piridina adsorvida no (A) $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$ (NAC); (B) amostras $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$ (NO).⁵⁵

Com a adição de Nb_2O_5 diminui-se a fração de sítios ácidos de Lewis e aumenta a fração de sítios ácidos de Bronsted, independentemente do sal precursor, porém sítios ácidos de Bronsted do catalisador $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$ foram mais pronunciados em amostras preparadas com o oxalato amoniacal de nióbio.⁵⁵

2. OBJETIVOS

O objetivo geral desse projeto é a obtenção de novas metodologias de preparação de biodiesel a partir da transesterificação de diferentes óleos vegetais, utilizando diferentes compostos de nióbio ($\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, NbCl_5 e $\text{NH}_4[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})] \cdot n\text{H}_2\text{O}$).

Os objetivos específicos são:

- Obter resultados positivos à preparação de biodiesel utilizando compostos de nióbio como catalisadores nas reações de transesterificação dos óleos vegetais em refluxo;
- Obter resultados positivos à preparação de biodiesel utilizando compostos de nióbio como catalisadores nas reações de transesterificação dos óleos vegetais com o auxílio de banho de ultrassom;
- Determinar as curvas termogravimétricas e os espectros de infravermelho dos catalisadores.
- Discutir sobre a influência do morfismo (observado por difração de raio x) dos catalisadores nas taxas de conversão.

3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.1 Reações em refluxo

3.1.1 Nb₂O₅

O catalisador Nb₂O₅.nH₂O (HY-340) cedido pela CBMM (Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração) foi calcinado em um Forno Mufla Microprocessado – Q318M durante três horas em um cadinho de cerâmica, nas temperaturas de 115 °C ou 300 °C, logo após o tratamento térmico o catalisador foi utilizado imediatamente na síntese do biodiesel.

As reações de transesterificação em refluxo foram realizadas em um sistema contendo um agitador magnético com aquecimento com capacidade para 10 litros da marca Prolab, com temperatura mantida em 170 °C por 48 horas, sob agitação constante de 400 rpm. O banho utilizado foi um banho de óleo vegetal (óleo de soja).

A um balão de fundo redondo foram adicionados 1,5 g de metanol P.A. (Vetec, 99,9 %) ou 1,5 g de etanol P.A. (Vetec, 99,9 %), 0,5 g de óleo vegetal (amendoim, canola, girassol, milho e soja), o catalisador já pré-tratado nas proporções de 20 % em massa para com o óleo vegetal (0,1 g) ou 100 % massa para com o óleo vegetal (0,5 g) e dimetilsufóxido (DMSO) como solvente (2,5 mL). Foram realizadas também reações com a ausência do catalisador para cada óleo vegetal e álcool, mantendo as condições para as reações análogas com o catalisador, reações essas foram denominadas “teste-branco”.

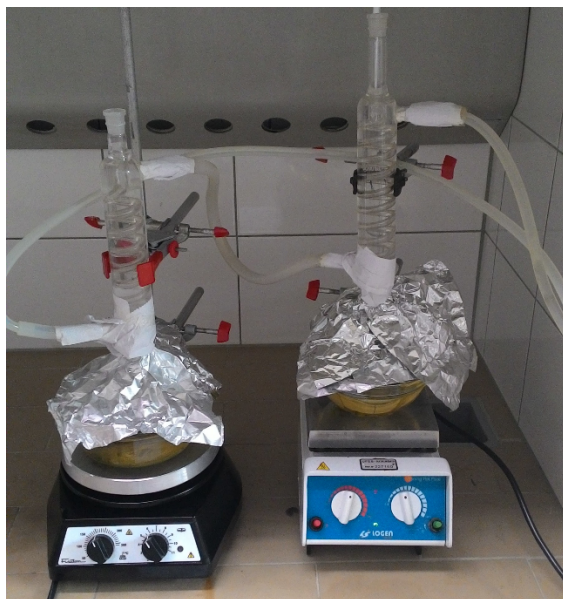


Figura 14: Sistemas reacionais em refluxo.

Ao término de cada reação, o produto foi isolado pelo método de extração múltipla, utilizando água destilada e hexano P.A. 99,8 % em um funil de separação. O produto que então se encontrava solubilizado ao hexano, foi lavado com 25 mL de água destilada para a máxima remoção de metanol e DMSO, logo após foi utilizado sulfato de sódio anidro (Na_2SO_4) para total remoção de água residual na fase orgânica e, então submetido à evaporação de todo o solvente com o auxílio de um rota-evaporador.



Figura 15: Extração múltipla por solvente (hexano).

3.1.2 $\text{NH}_4[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})].n\text{H}_2\text{O}$

As reações iniciais de transesterificação em refluxo utilizando $\text{NH}_4[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})].n\text{H}_2\text{O}$ (complexo oxalato amoniacal de nióbio) cedido pela CBMM, foram realizadas em um sistema contendo também um agitador magnético com aquecimento com capacidade para 10 litros da marca Prolab, com temperatura mantida em 70 °C, primeiramente durante 2 horas, após resultados positivos, foram realizadas reações com o tempo de 4, 8, 24 e 48 horas, sob agitação constante de 400 rpm. O banho utilizado foi um banho de óleo de soja.

Ao balão foi adicionado 0,5 g de óleo de soja, (Óleo de soja Liza) 1,5 g de etanol (Vetec, 99,9%) e o catalisador nas proporções de 20 % e 100 % para com o óleo de soja, 0,1 e 0,5 g respectivamente.

Tais reações sob refluxo foram repetidas para os óleos de canola, coco e algodão.

3.2 Reações em banho ultrassom

3.2.1 Nb_2O_5

As reações de transesterificação em banho ultrassom utilizando o catalisador pentóxido de nióbio (0,1 ou 0,5 g) foram realizadas com etanol (Vetec, 99,9 %) (1,5 g), e 0,5 g de óleo de soja (Liza). Todas as reações foram realizadas com o auxílio de um agitador mecânico desenvolvido no laboratório, sendo capaz de obter uma rotação de 1200 rpm.



Figura 16: Sistema reacional com banho ultrassom e agitação mecânica.

Todas as reações foram realizadas com um aparelho de banho ultrassom da marca Cristofoli, com frequência de xxxxxx e mantendo a temperatura em 60 °C durante 2, 4 e 6 horas. Reações com a ausência do catalisador também foram realizadas, as reações chamadas de teste-branco.

Todos os produtos obtidos foram isolados também pelo método de extração múltipla.

3.2.2 $\text{NH}_4[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})] \cdot n\text{H}_2\text{O}$

As reações de transesterificação em banho ultrassom utilizando o catalisador oxalato amoniaco de nióbio foram realizadas variando o álcool utilizando (1,5 g de etanol ou metanol), 0,5 g de óleo vegetal (soja, canola e linhaça) e a proporção em massa do catalisador para com o óleo, 20 % em massa (0,1 g) ou 100 % em massa (0,5 g).

Todas as reações foram realizadas com um aparelho de banho ultrassom da marca Cristofoli, com frequência de xxxxxx e mantendo a temperatura em 60 °C durante 4 horas.

3.3 NbCl₅

As reações utilizando NbCl₅ primeiramente foram realizadas em um balão de fundo redondo, em temperatura ambiente. Foi adicionado primeiramente ao balão, 0,5 g de óleo de soja comercial, logo após foi adicionado 0,05 ou 0,1 g de catalisador, seguido pela adição de 1,5 g de etanol.

As reações foram duraram 30 minutos, 1 hora e 2 horas. Logo após o termino de cada reação, o produto foi isolado por meio da técnica extração múltipla por solvente, água e hexano P.A.

Outras reações foram realizadas utilizando NbCl₅ (0,1 g). Os óleos de soja e canola foram mantidos em repouso com 5 gramas de peneira molecular do tipo 3A durante 7 dias. Metanol P.A. (Vetec, 99%) foi destilado para desidratação completa. Utilizou-se de acetonitrila destilada para solubilizar o pentacloreto de nióbio.

3.4 Cromatografia de camada delgada (CCD)

Com a finalidade de uma análise qualitativa, os produtos já totalmente isolados foram estudados com a técnica de cromatografia em camada delgada (CCD).

Realizou-se cromatografia em camada delgada utilizando cromatofolhas de alumínio (Whatman) recobertas com sílica gel UV₂₅₄ (250 cm, 20x20 cm). O eluente utilizado nas análises cromatográficas foi preparado em um balão volumétrico de 100 mL na proporção de 9:1 de hexano para éter etílico, respectivamente.

Na parte inferior de cada placa, com o auxílio de um tubo capilar, foram feitas 3 aplicações, a primeira para o oleato de metila ou etila (biodiesel) com maior pureza, a segunda para o óleo vegetal e a terceira aplicação para cada produto obtido.

Após a corrida do eluente pela placa de sílica, a placa foi revelada em uma câmara com vapor de iodo.

3.5 Análise por espectroscopia de ressonância magnética nuclear de ^1H (RMN ^1H)

O equipamento que foi utilizado para obtenção dos espectros de ressonância magnética nuclear de ^1H foi o *Varian 400 MHz* e sonda de 5 mm *Broadband $^1\text{H}/\text{X}/\text{D}$* . O solvente utilizado para as análises será o clorofórmio deuterado (CDCl_3). Os deslocamentos químicos (δ) foram representados em ppm em relação ao padrão interno TMS.

3.6 Análise Termogravimétrica (TG/DTG)

O equipamento utilizado para obter os dados de perda de massas pelo fator da temperatura foi o TA SDTQ600. Os compostos foram postos em um cadinho de Alumina e, em uma atmosfera de ar sintético, sob uma taxa de aquecimento de 10 °C por minuto.

3.7 Análise por Infravermelho (IV)

As características espectrais foram avaliadas através de espectros adquiridos utilizando o espectrofotômetro FTIR ABB modelo FTLA2000, utilizando o acessório PIKE MIRACLE, um acessório de ATR.

3.8 Análise por difração de RAIOS X (DRX)

As análises de difração de raios X das amostras foram realizadas em temperatura ambiente em um difratômetro de raios X de pó SHIMADZU XRD-6000, disponível no Laboratório de Materiais Carbonosos e Cerâmicos (LMC) -UFES, com radiação Cu - $K\alpha$ ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$), com o ângulo de difração (2θ) variando de 10 a 80° em intervalos de 1°, voltagem de 40 KV e corrente de 30 mA. Os difratogramas obtidos foram comparados e analisados com as fichas cristalográficas JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) do International Centre for Diffraction Data, disponíveis no software PCPDFWIN versão 2.3.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Análises Termogravimétricas

Foram realizadas análises termogravimétricas (TG/DTG) com o objetivo de compreender o comportamento dos catalisadores quanto as condições empregadas nas metodologias de síntese de biodiesel a partir de reações de transesterificação.

Além disso, a análise de TG/DTG nos permite também por meio das perdas de massa, atribuir por exemplo, número de águas de hidratação, razão molar entre ligantes de um complexo, entre outras.

Todas as análises foram realizadas em atmosfera de ar sintético para simular a condição de trabalho dos catalisadores na rotina dos experimentos.

4.1.1 Nb₂O₅

A partir da análise termogravimétrica do Nb₂O₅.nH₂O notamos duas perdas bem definidas na curva de TG e na curva de DTG, como visto na figura 17. A primeira perda ocorre entre as temperaturas de 25 °C e aproximadamente 96 °C, tal perda pode ser associada a saída das águas de umidade, uma vez que águas de umidade necessitam de menos energia para serem liberadas, devido a interações mais fracas (efeito de solvatação) com o Nb₂O₅. A segunda perda ocorre de aproximadamente 96 °C até 413 °C, tal perda é relacionada com a saída das águas de hidratação, sendo que essas necessitam de mais energia para sair, uma vez que tais moléculas de água fazem parte da estrutura do composto.

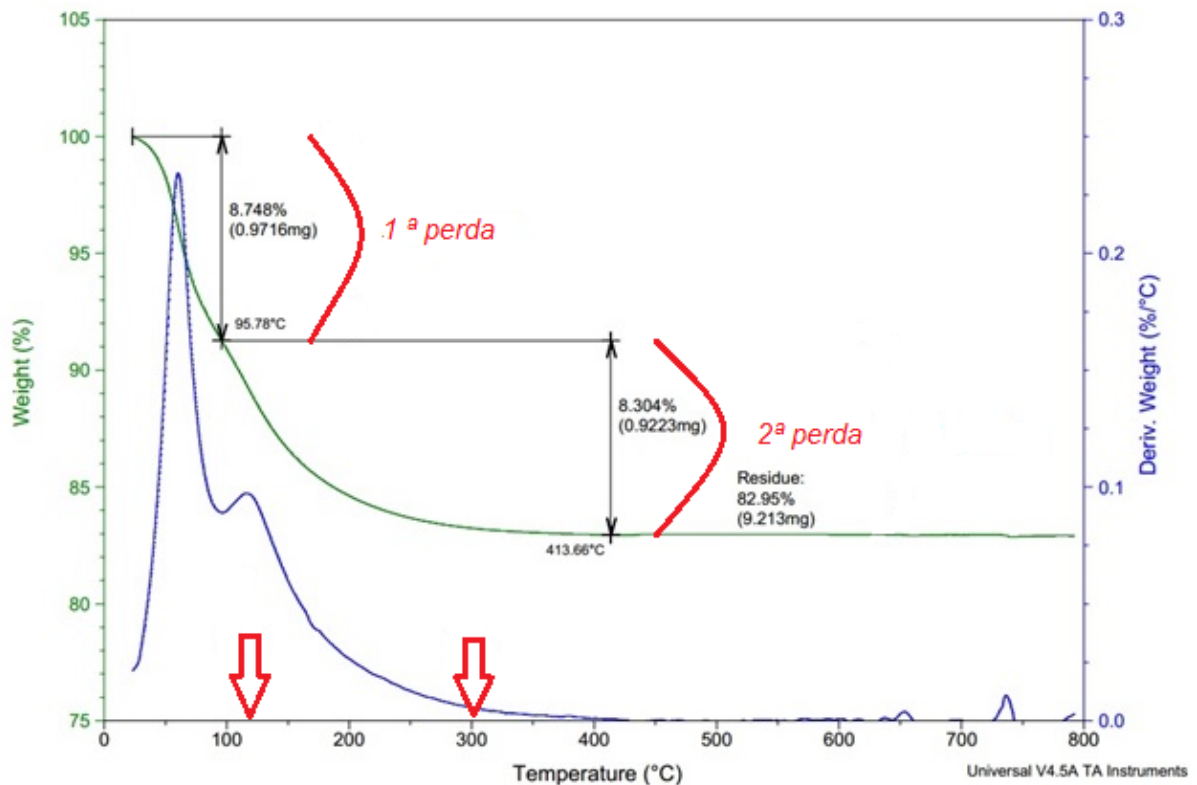


Figura 17: Análise termogravimétrica e diferencial termogravimétrica do Nb₂O₅.nH₂O.

A partir das porcentagens de perdas de massa, calculou-se então o número de moléculas de água de hidratação, aferindo ao catalisador analisado a fórmula molecular Nb₂O₅.XH₂O.

4.1.2 NbCl₅

A análise termogravimétrica do pentacloreto de nióbio figura 18 foi realizada também em atmosfera de ar sintético, e observou-se uma perda de 85% em massa, perda em massa não esperada, porém tal perda pode ser atribuída a volatilização de produtos formados na hidrólise do catalisador em contato com a umidade do ar, portanto não foi possível obter informações conclusivas sobre as perdas de massa do pentacloreto de nióbio.

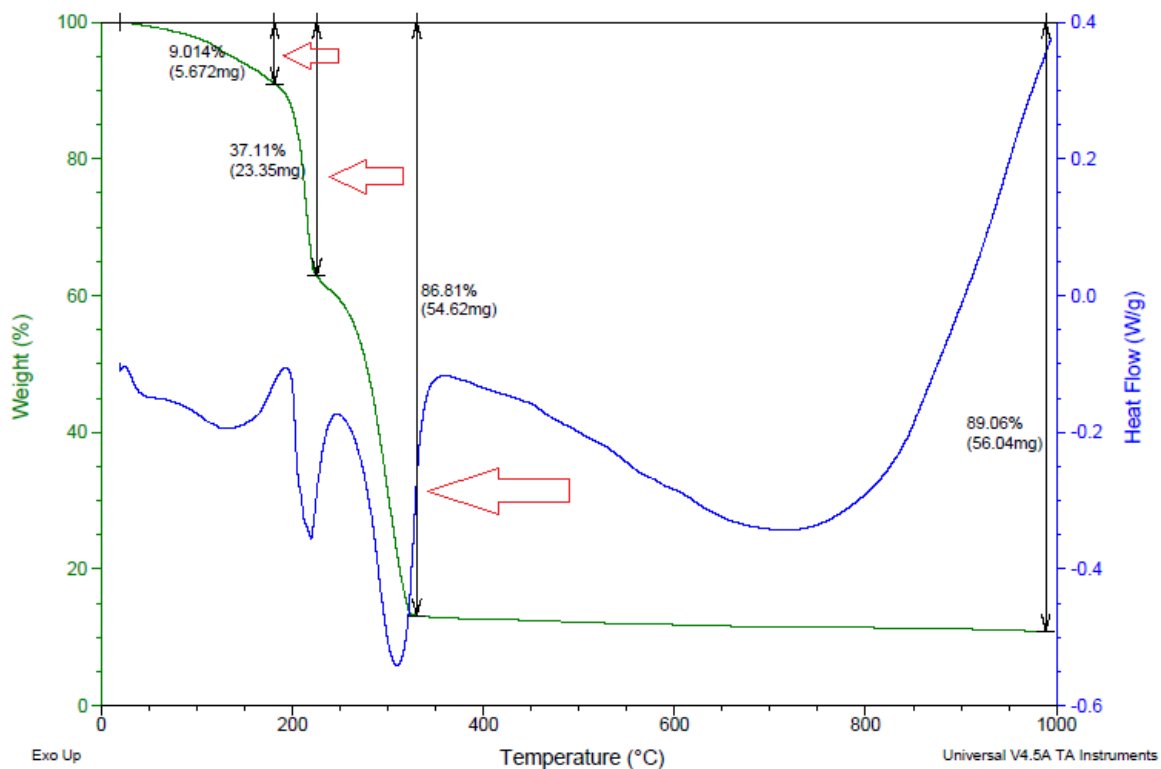


Figura 18: Análise termogravimétrica e diferencial termogravimétrica do NbCl₅.

Nota-se que não há a perda característica de água, uma vez que o pentacloreto de nióbio reagiria com a água, se hidrolisando.

4.1.3 $\text{NH}_4[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})] \cdot n\text{H}_2\text{O}$

A análise termogravimétrica do complexo oxalato amoniacal foi realizada em atmosfera de ar sintético, nela observa-se 5 eventos principais, em que no primeiro e segundo evento, de 25 a 134 °C a água de umidade sai por evaporação. Entre as temperaturas de 134 e 200 °C, há a perda de CO_2 e NH_3 , correspondendo a perda parcial de NH_4^+ e íons oxalato. Sabe-se que a estrutura do complexo ainda permanece a mesma nessa temperatura. Entre 200 e 324 °C há uma perda intensa correspondente à evolução de NH_3 , CO_2 , CO e água de hidratação, aí então a estrutura se colapsa e torna-se amorfa. Todos os íons NH_4^+ e águas de hidratação são perdidas.⁵⁶

Por volta de 600 °C há uma evolução do carbono residual em forma de CO_2 , restando assim, apenas Nb_2O_5 cristalino como Nb_2O_5 ortorrômbico.⁵⁶

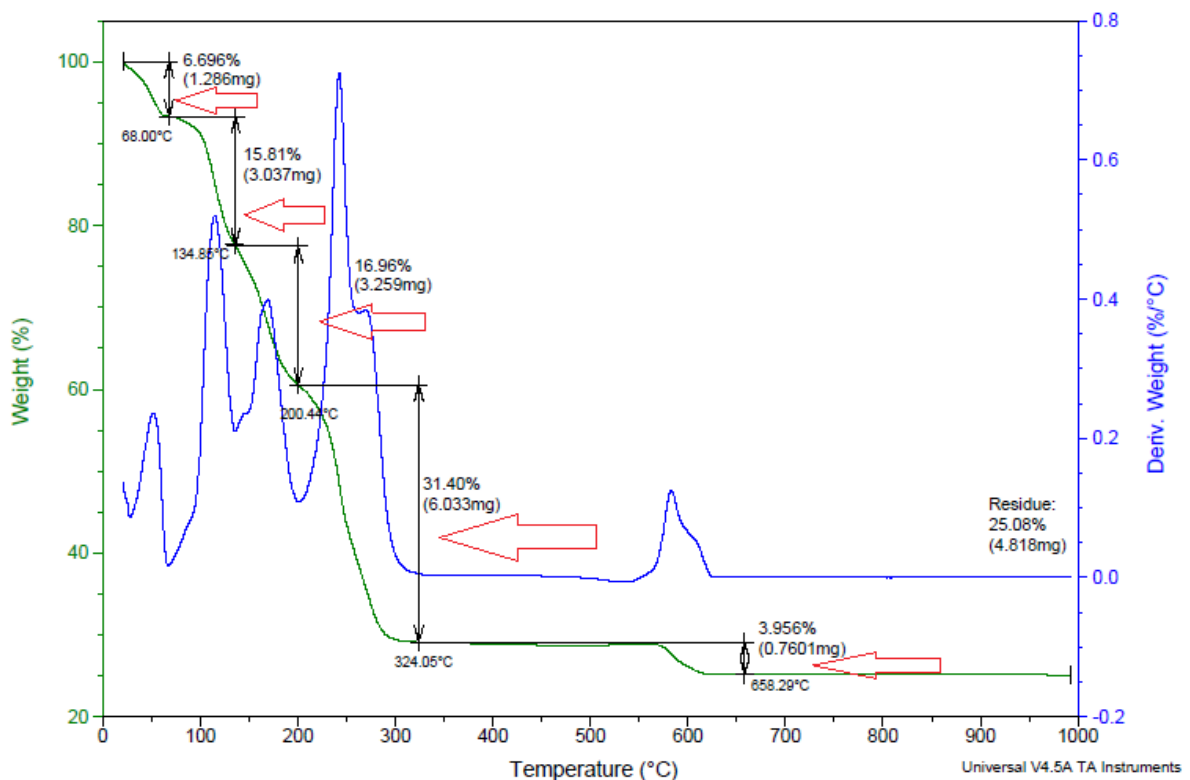


Figura 19: Análise termogravimétrica e diferencial termogravimétrica do complexo oxalato amoniacal de nióbio.

4.2 Espectroscopia de Infravermelho

4.2.1 Nb₂O₅

O estudo utilizando a espectroscopia de infravermelho do pentóxido de nióbio hidratado na figura 20, confirmou a saída da água de hidratação e umidade.

Nota-se uma banda larga na região de aproximadamente 3200 cm⁻¹ característico de ligações O-H, e também é observado o desaparecimento dessa banda quando o catalisador é tratado com calcinação nas temperaturas de 115 °C, sendo que nessa temperatura ainda há água confirmando a TG, e 300 °C notando o praticamente desaparecimento da banda da ligação O-H.

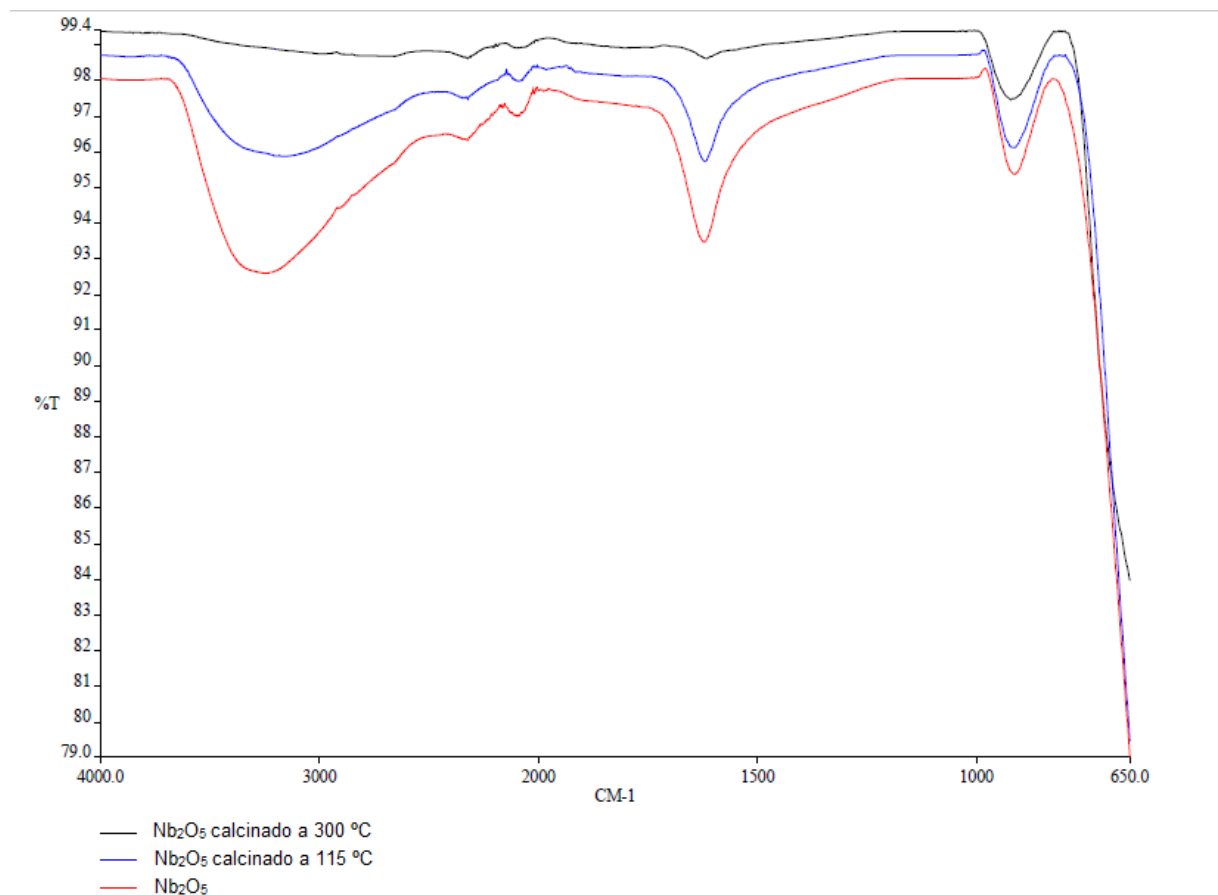


Figura 20: Espectros de infravermelho das amostras de pentóxido de nióbio sem calcinação, calcinado a 115 °C e 300 °C.

4.2.2 NbCl₅

A partir do espectro de infravermelho do NbCl₅ (figura 21) pode-se notar 2 picos aparentes em aproximadamente 1590 e 770 cm⁻¹, o pico em 1590 cm⁻¹ também foi observado na figura 20, porém o pico de maior intensidade é o de 770 cm⁻¹, sendo esse então provavelmente proveniente da ligação Nb-Cl.

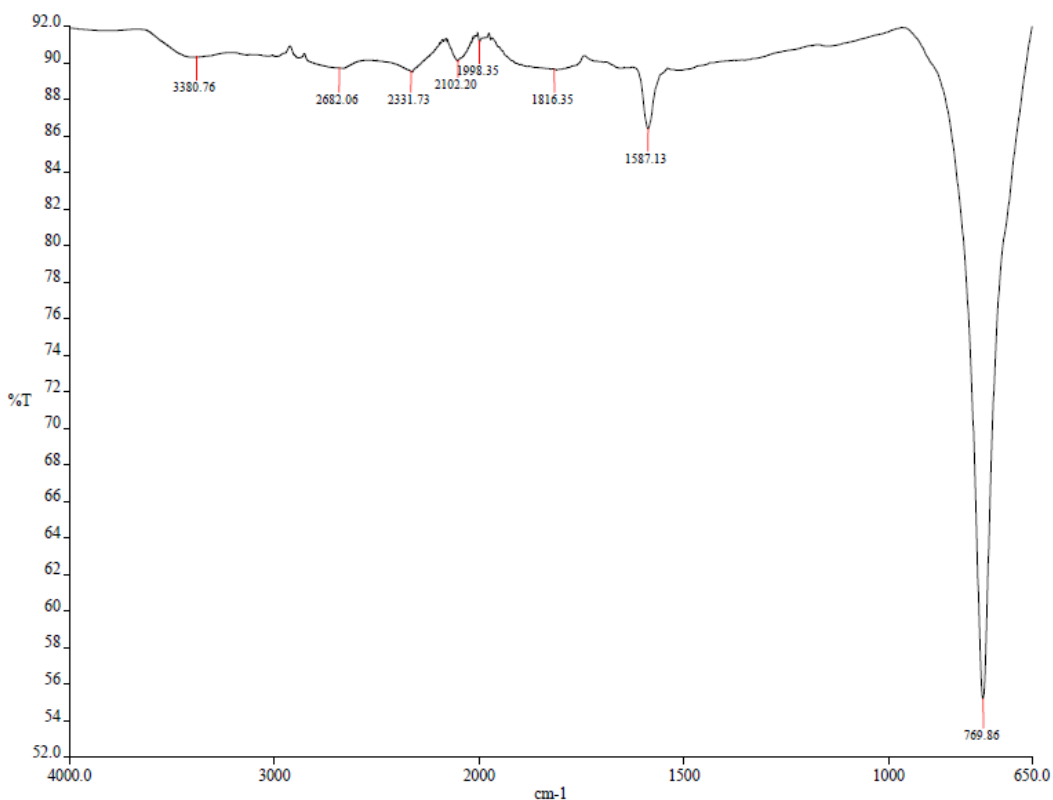


Figura 21: Espectro de infravermelho com transformada de Fourier do NbCl₅.

Nota-se que não há uma banda característica das ligações O-H provenientes de águas de umidade, esperado, devido à alta reatividade entre o catalisador e a água.⁵⁰

4.2.3 $\text{NH}_4[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})] \cdot n\text{H}_2\text{O}$

A partir da figura 21, observamos algumas bandas de absorção características do complexo oxalato amoniacal. Nota-se que em 3579 e 3430 cm^{-1} há sinais referentes as vibrações relacionadas à ligação N-H. Em 3056 cm^{-1} nota-se uma banda de absorção larga, relacionada a ligação O-H. Em 1706 e 1671 cm^{-1} estão as bandas bem pronunciadas, característica da ligação C=O e também em 1386 cm^{-1} uma banda característica de C=O e C-C. Em 1248 cm^{-1} nota-se a banda de absorção relativa as vibrações C-O e próxima a ela, em 1225 cm^{-1} a banda de absorção da ligação O-C=C, também pronunciada em 800 cm^{-1} . A banda relaciona a ligação Nb=O está presente em 943 cm^{-1} . Outras bandas relacionadas as ligações C-C, O-C=O e Nb-O aparecem na região de 540 cm^{-1} até aproximadamente 470 cm^{-1} .

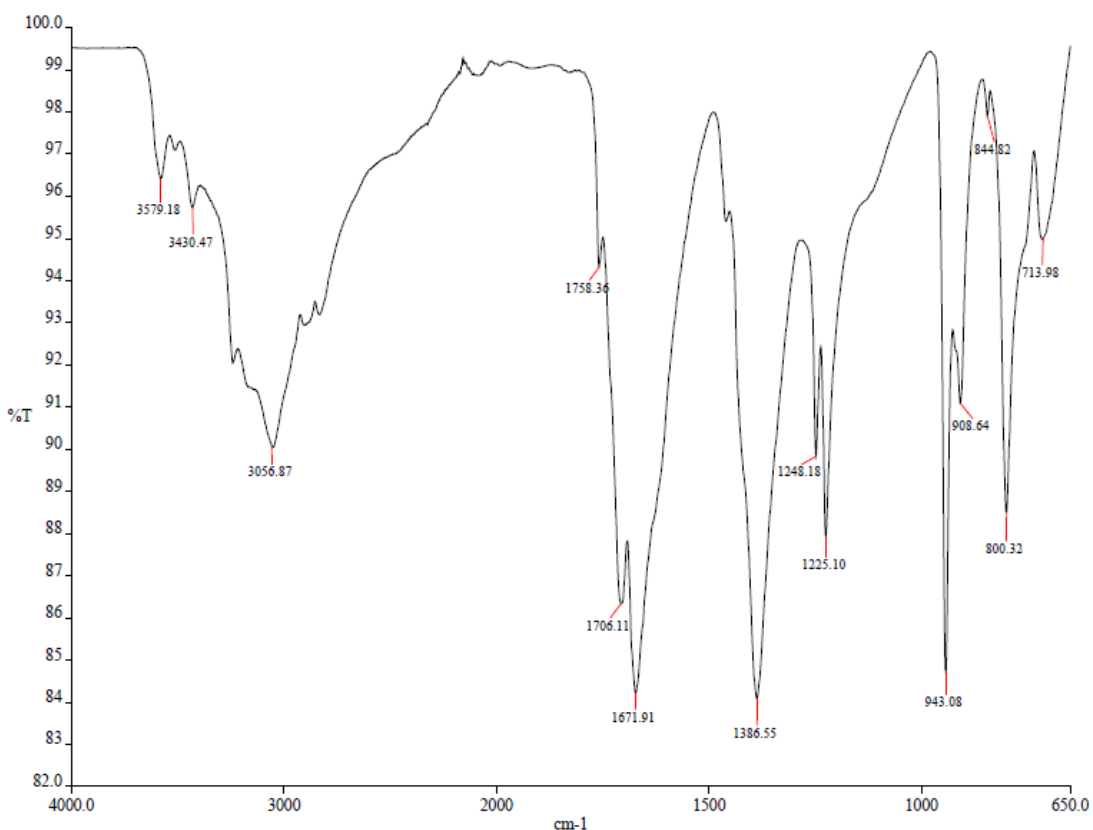


Figura 22: Espectro de infravermelho com transformada de Fourier do complexo oxalato amoniacal de nióbio.

4.3 Difractometria de raio-x

4.3.1 Nb₂O₅

Foi realizado um estudo por meio de análises de difratometria de raio x do pentóxido de nióbio, para entender as possíveis transformações e transições de fases que possam vir a acontecer a partir do pré-tratamento térmico dado ao catalisador antes de cada reação de transesterificação.

Para isso foram separadas três amostras de Nb₂O₅.nH₂O, na qual uma foi realizada sem qualquer tipo de pré-tratamento, e as outras duas, foram realizadas análises após o pré-tratamento em uma mufla durante três horas nas temperaturas de 115 °C e 300 °C.

Para que os resultados fossem os mais próximos aos procedimentos (manuseio do catalisador) em laboratório, logo após a retirada das amostras da mufla, as análises foram iniciadas no difratômetro de raio x e foram então obtidos os resultados e tratados, como mostrados na figura 22.

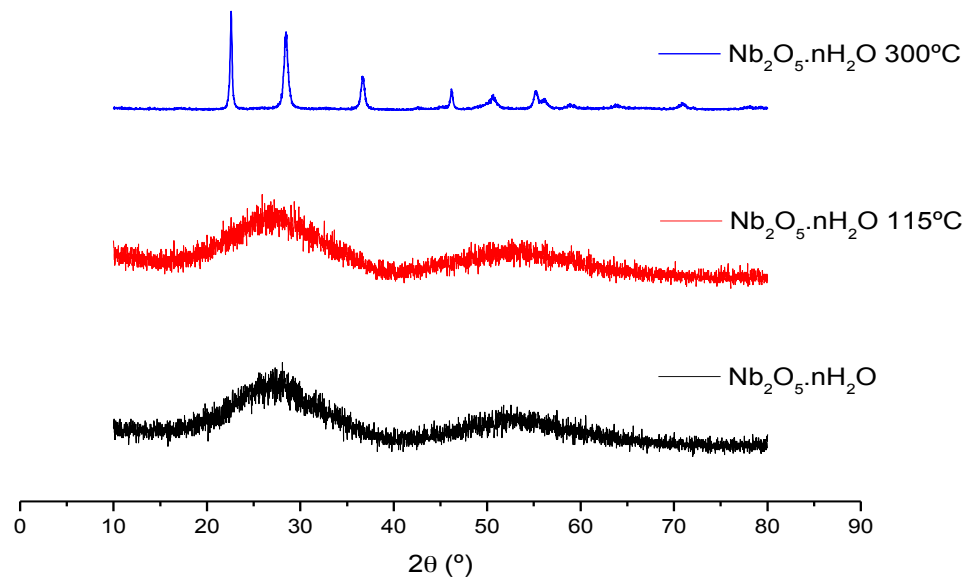


Figura 23: Difractogramas de raio x do pentóxido de nióbio, pentóxido de nióbio calcinado a 115 °C, e pentóxido de nióbio calcinado a 300 °C.

A partir da figura acima podemos notar que não há diferença nos difratogramas obtidos pelo pentóxido de nióbio com pré-tratamento de 115 °C e o mesmo sem pré-tratamento algum. Isso, unido aos resultados da figura 17 permite afirmar que com a saída total da água de umidade (aproximadamente 98° C) não há mudança alguma na morfologia do catalisador. Porém, ao observar o difratograma obtido a partir do pentóxido de nióbio calcinado a 300 °C, nota-se o aparecimento de sinais em formatos de picos bem definidos, indicando que houve uma ordenação da morfologia do pentóxido de nióbio, gerando uma fase. Tal fase pôde ser atribuída a uma estrutura hexagonal, relacionando o difratograma obtido com o padrão de difração do pentóxido de nióbio encontrado na literatura (banco de dados JCPDS No. 37-1468).

4.3.2 NbCl₅

É sabido que o pentacloreto é um sólido amarelo que se hidrolisa rapidamente, em contato com a umidade, transformando-se em HCl e NbOCl₃ ou Nb₂O₅.nH₂O,⁵⁰ logo, foi realizada uma análise por difratometria de raio x para comprovar tal afirmação e saber se tal comportamento se repetiria no manuseio do catalisador em laboratório, resultando assim no difratograma obtido na figura 24:

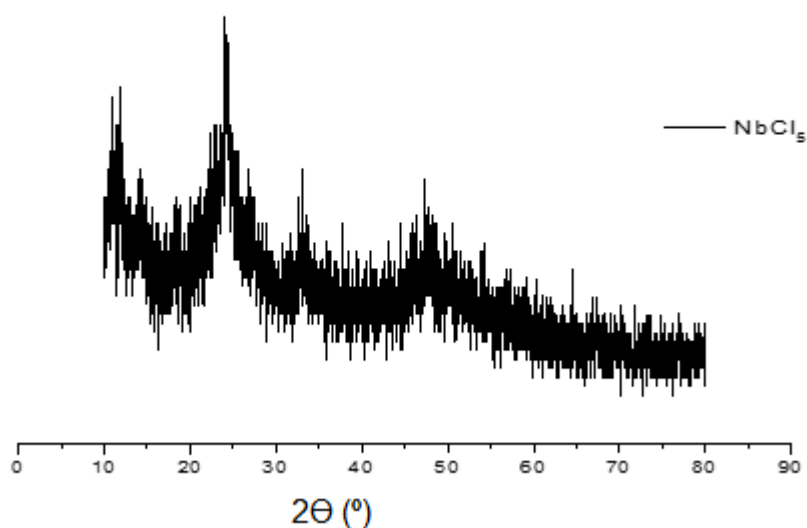


Figura 24: Difratograma de raio x do NbCl₅.

A partir do difratograma pode-se observar uma mistura de substâncias, assim, gerando um difratograma com uma fase não bem definida, porém com alguns picos aparentes em (aproximadamente 12°, 15°, 24°, 34° e 47°) 2 θ .

A partir do banco de dados das fichas cristalográficas JCPDS, observa-se que tais picos aparentes podem ser atribuídos a sinais característicos das substâncias NbCl₅, NbOCl₃⁵⁸ e Nb₂O₅, sendo os sinais do NbCl₅ (banco de dados JCPDS No. 37-1468) :

4.3.3 NH₄[NbO(C₂O₄)₂(H₂O)].nH₂O

Por meio análise de raio x, obteve-se o difratograma da figura 25 pode-se observar que o complexo oxalato amoniacal de nióbio apresenta uma estrutura cristalina.

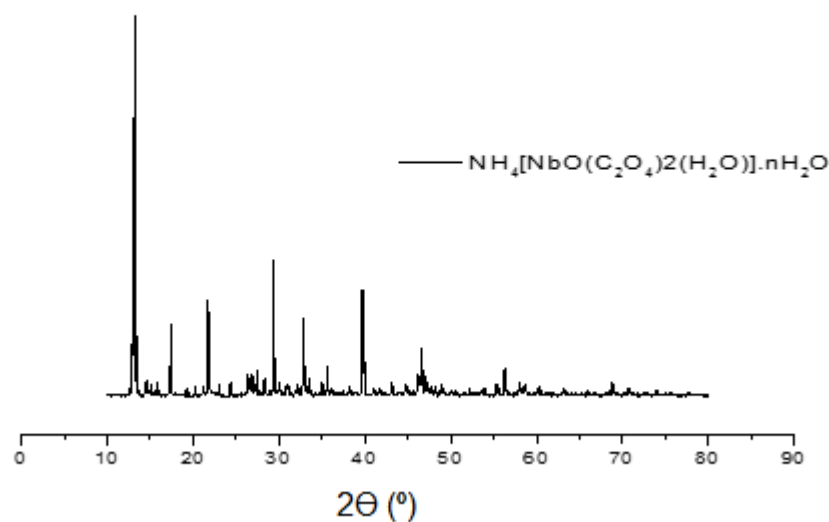


Figura 25: Difratograma de raio x do complexo oxalato amoniacal de nióbio.

4.4 Cálculo da conversão dos óleos vegetais em biodiesel

A partir da análise dos dados de espectroscopia de RMN de ^1H os produtos obtidos foram analisados e então, a partir dos espectros foi realizada a o cálculo da conversão por meio da seguinte expressão para as reações realizadas com metanol:

$$\%Convers\tilde{a}o = \frac{3Ab}{3Ab+2Ao} \times 100\% \quad (1)$$

A expressão (1) relaciona a área de integração do sinal referente aos hidrogênios da metoxila do éster (3 Ab) e a soma das áreas do sinal da metoxila e de um dos duplos dubletos atribuídos aos hidrogênios metilênicos da parte glicerídica do triglicerídeo (3 Ab + 2 Ao) como podemos ver na figura 25:

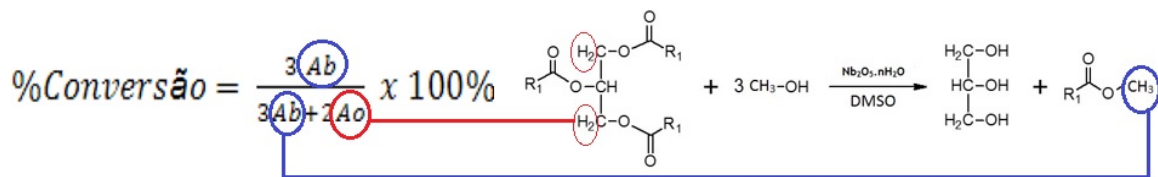


Figura 26: Identificação dos hidrogênios referentes aos sinais Ao e sinais Ab (metoxila).

A partir da análise dos dados de espectroscopia de RMN de ^1H os produtos obtidos das reações com etanol foram analisados e então foi realizada a o cálculo da conversão por meio da seguinte expressão:

$$\%Convers\tilde{a}o = \frac{Ab}{Ab+Ao} \times 100\% \quad (2)$$

A expressão 2 relaciona a área de integração do sinal referente aos hidrogênios da etoxila do éster (Ab) e a soma das áreas do sinal da etoxila e de um dos duplos dubletos atribuídos aos hidrogênios metilênicos do triglicerídeo (Ab + Ao), como podemos ver na figura 26:

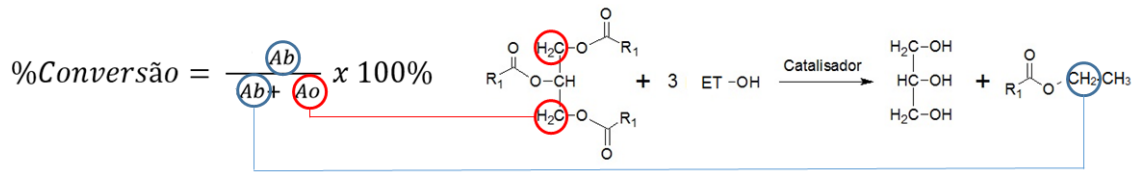
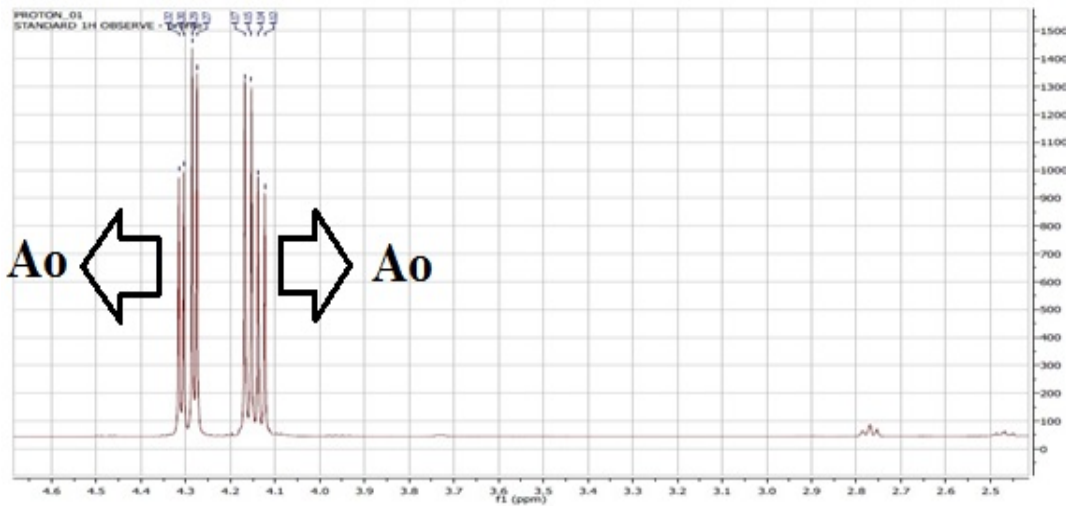
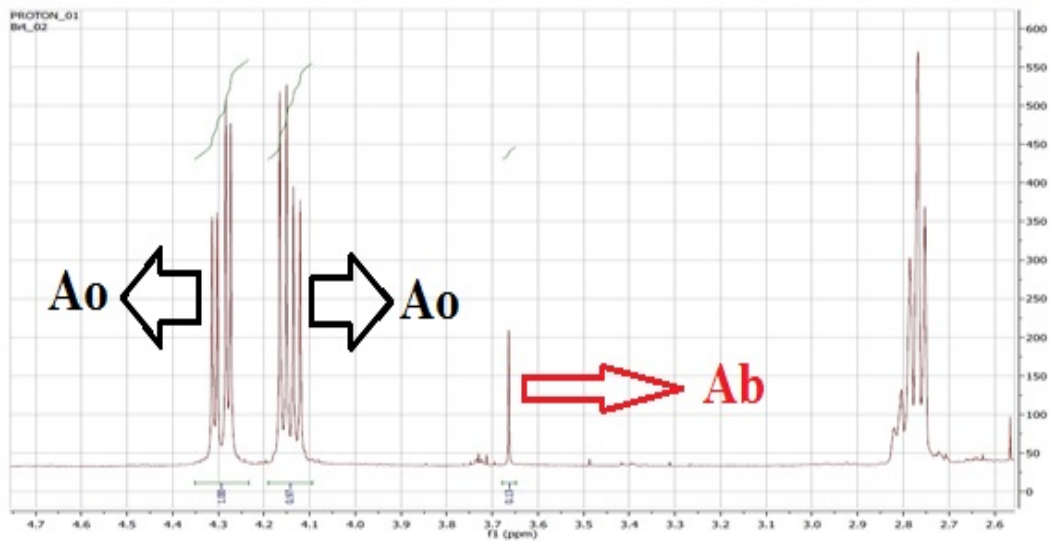


Figura 27: Identificao dos hidrogênios referentes aos sinais Ao e sinais Ab (etoxila).

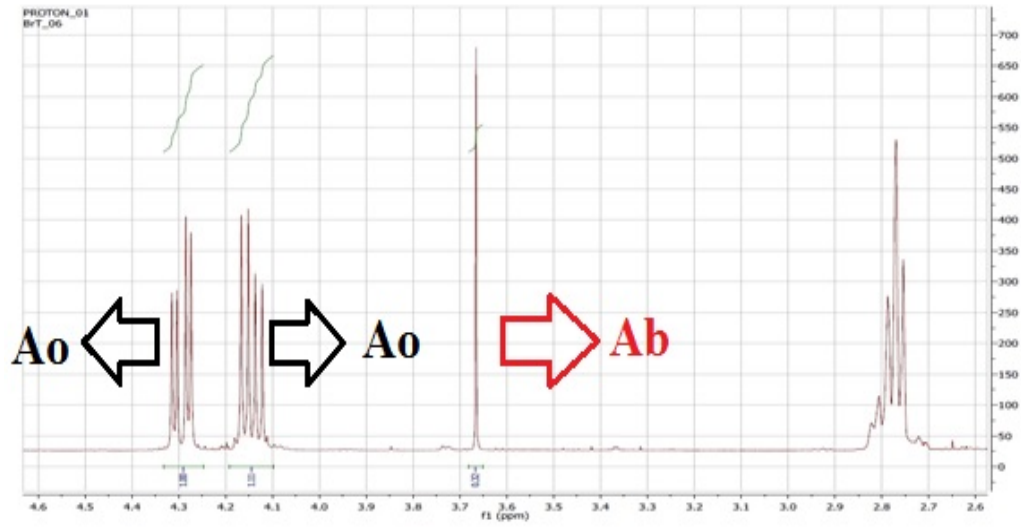
Podemos agora identificar nos espectros de RMN de ¹H quais os picos referentes a cada hidrogênio, como podemos ver na figura 27, figuras também disponíveis no ANEXOS:



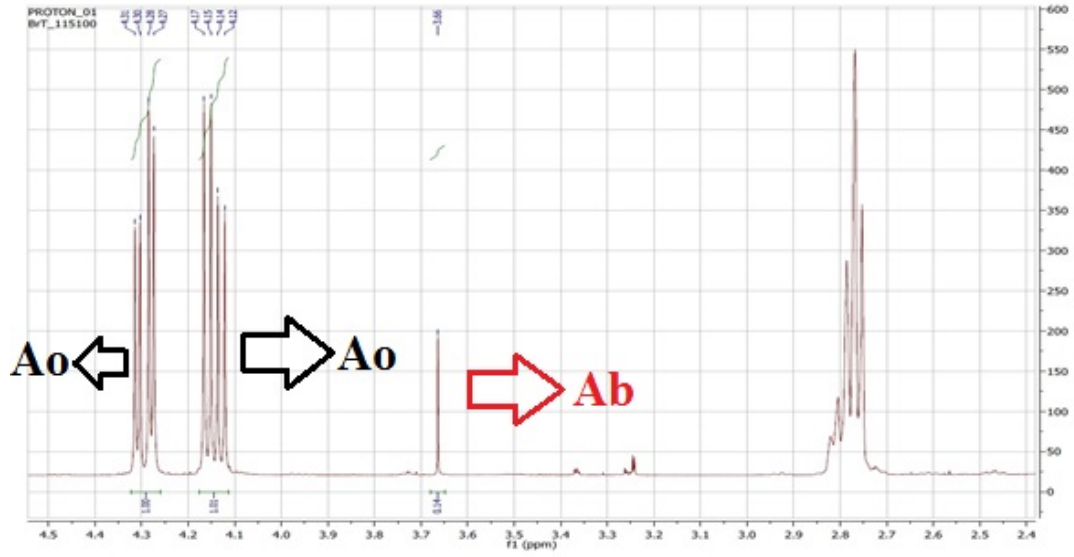
(a)



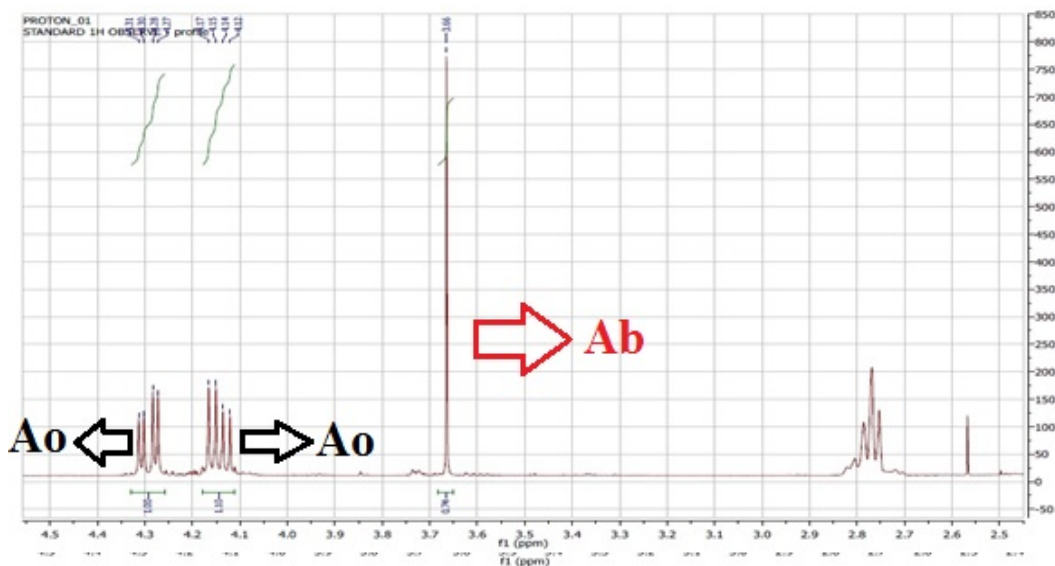
(b)



(c)



(d)



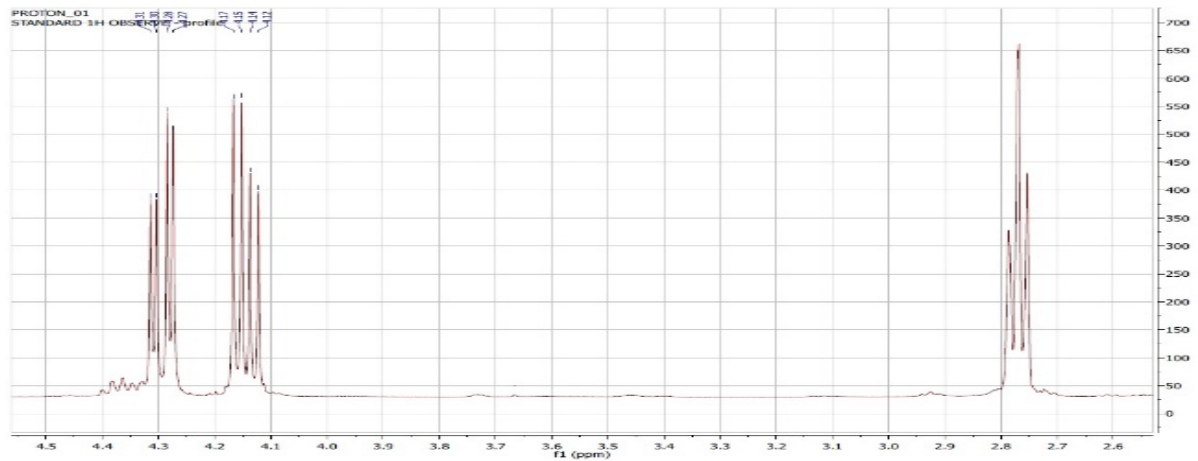
(e)

Figura 28: Identificação dos sinais Ao e Ab nos espectros de RMN de ^1H para as reações (a) teste branco do óleo de soja; (b) $115\text{ }^\circ\text{C}$ de calcinação do $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ e 20 % em proporção em massa para com o óleo de soja; (c) $115\text{ }^\circ\text{C}$ de calcinação do $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ e 100 % em

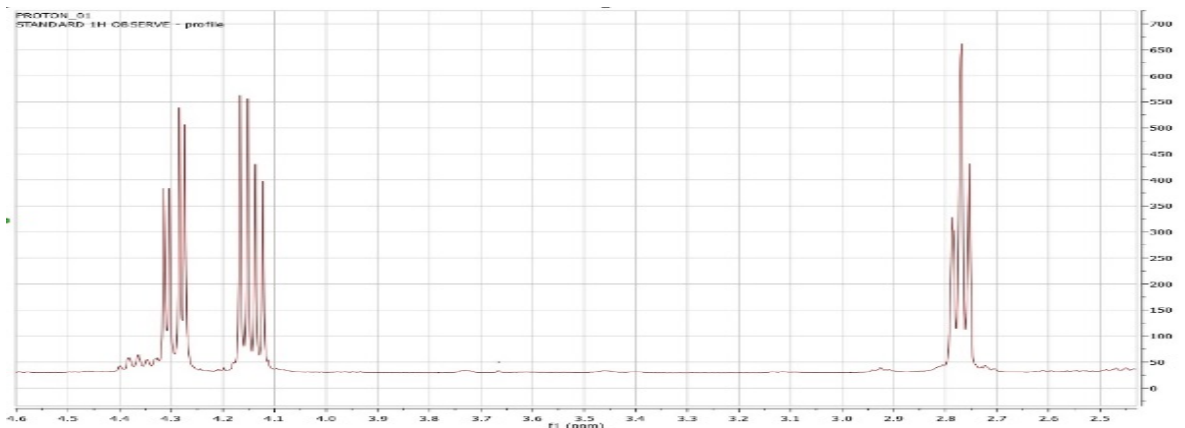
A partir do número de hidrogênios que geram os respectivos sinais no espectro, foram multiplicadas as respectivas áreas de integração utilizando a equação (1) e então encontramos os valores das conversões dos óleos vegetais para biodiesel mostrados nas tabelas 5, 9 e 10. Para todas os espectros, onde houve a presença do catalisador, houveram a presença de um singlete (s) em aproximadamente 3,66 ppm, além da presença de dois duplos dupletos (dd), um em aproximadamente 4,25 - 4,35 ppm e outro de 4,10 - 4,20 ppm. Para as reações em que foi utilizado etanol, foi observado a presença dos mesmos dd relacionados ao óleo vegetal, porém houve a aparição de um quadrupletos (q) na região de 3,65 - 3,75 ppm, relacionado aos 2 hidrogênios CH_2 da etoxila, estes relacionados aos biodieseis produzidos. O cálculo da conversão para reações com etanol foi realizado a partir da equação 2, e os valores encontrados podem ser vistos nas tabelas de 6 até 11.

Para comprovação da transformação química de que de fato houve a conversão de biodiesel metílico e etílico a partir do óleo com a participação efetiva

do $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, foram realizados testes brancos, testes nas quais as reações foram realizadas com a ausência do catalisador, e em geral, foram obtidos espectros semelhantes, mostrando que com a ausência do catalisador, não há conversão, assim como mostrado na figura 28:



(a)



(b)

Figura 29: Espectros de RMN de ¹H de (a) teste branco para o óleo de girassol e (b) para óleo puro de girassol.
(b) Figura 6: Espectros de RMN de ¹H de (a) teste branco para o óleo de girassol e (b) para óleo puro de girassol.

4.5 Reações utilizando Nb_2O_5

As reações de transesterificação de óleos vegetais para produção de biodiesel, são reações em que há a transformação química de um éster (triacilglicerídeo) em outro éster de menor tamanho (monoéster). Ela pode acontecer por meio de catálise ácida ou básica, utilizando ácidos (figura 29)⁵⁹ e bases de Bronsted-Lowry (figura 30) ou ácidos e bases de Lewis⁶⁰. A transesterificação é favorecida com a utilização de álcoois de cadeia curta, por isso, foram realizadas reações com etanol e metanol.

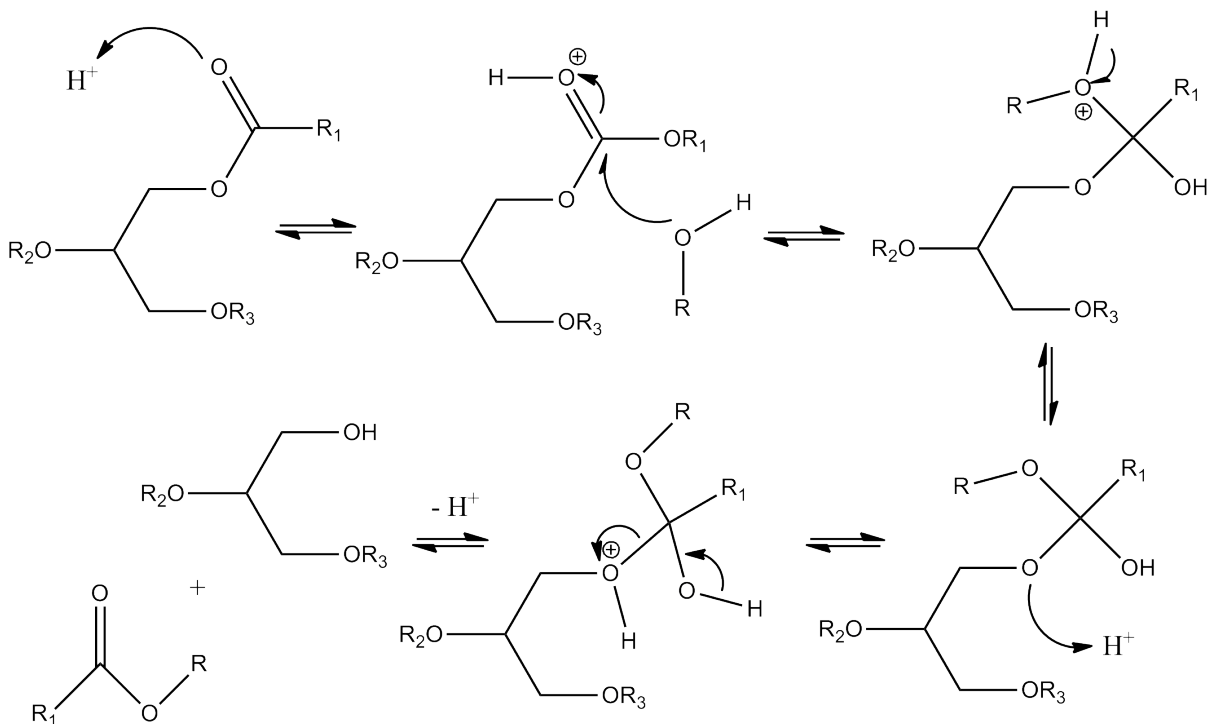


Figura 30: Primeira de 3 etapas do mecanismo de transesterificação utilizando um ácido de Bronsted-Lowry como catalisador.

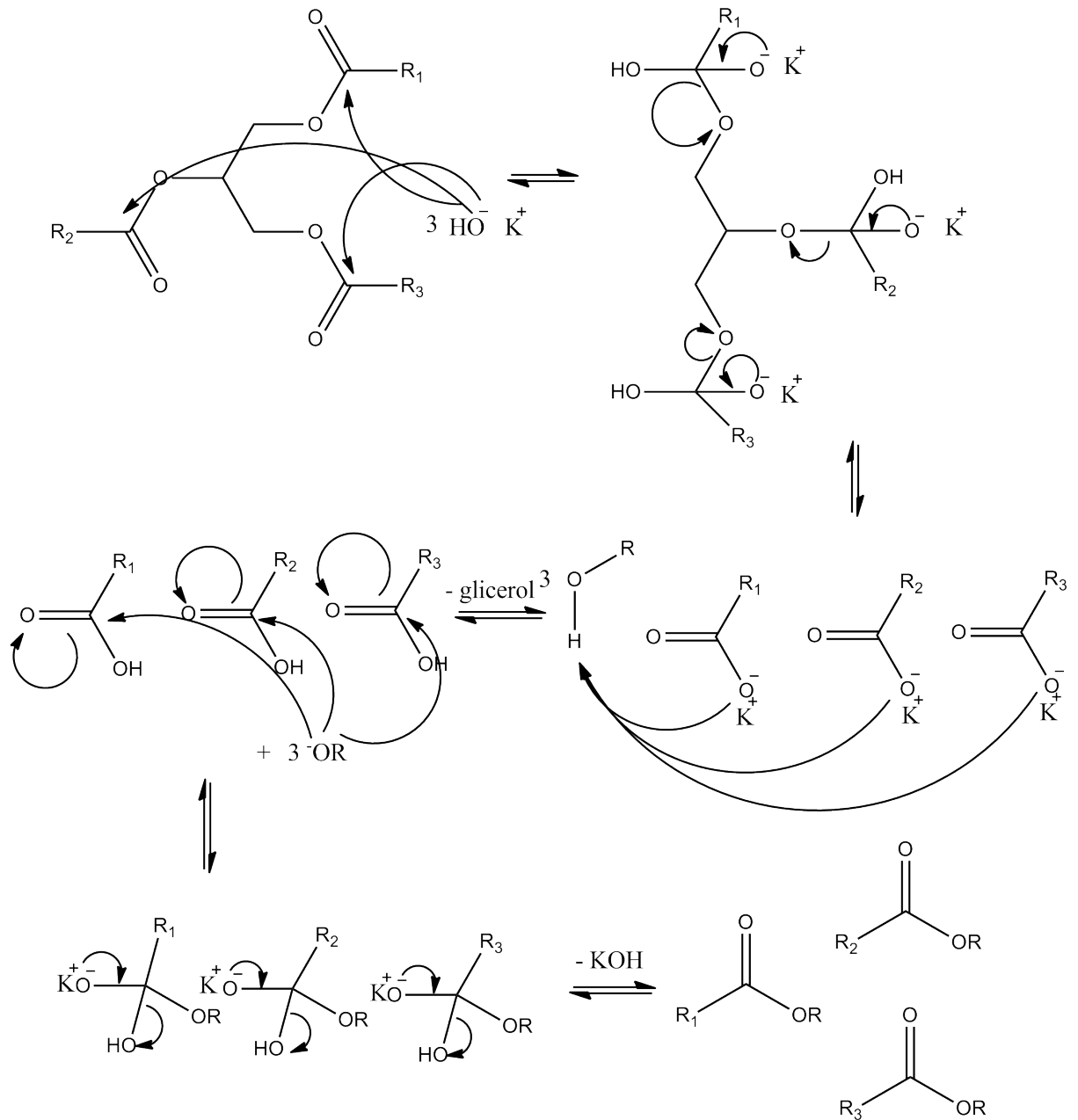


Figura 31: Mecanismo sucinto da transesterificação de um triglicerídeo utilizando uma base de Bronsted Lowry como catalisador.

As reações do pentóxido de nióbio foram divididas em dois grupos, cada grupo relacionado ao tipo de sistema em que as reações de transesterificação foram realizadas, são eles: reações em refluxo e reações em banho ultrassom.

4.5.1 Reações de transesterificação em refluxo com Nb₂O₅

A metodologia de preparação de biodiesel utilizando Nb₂O₅ em sistema de refluxo sob aquecimento de 170 °C durante 48 horas, já foi reportada na literatura em reações de esterificação do ácido oleico utilizando metanol, por Rodrigues e colaboradores. Eles mostraram a influência da temperatura de pré-tratamento do Nb₂O₅ na conversão do ácido graxo em biodiesel, obtendo resultados satisfatórios, como visto na tabela 4.⁶¹

Tabela 4: Condições de reação e taxas de conversão das reações de esterificação do ácido oleico.⁶¹

Temperatura	Solvente auxiliar	Temperatura de Calcinação	Conversão	
			Catalisador:Ác. Oleico proporção	
			20%	100%
Tempratura ambiente	-	-	25.3	25.6
		115 °C	25.4	27.9
		300 °C	25.3	28.5
		500 °C	23.4	24.4
65 °C	-	-	38.7	53.4
		115 °C	42.3	65.0
		300 °C	46.4	63.7
		500 °C	30.0	38.4
100 °C	Tolueno	-	26.8	80.0
		115 °C	38.7	81.4
		300 °C	31.9	82.5
		500 °C	25.6	30.4
170 °C	DMSO	-	7.7	32.4
		115 °C	26.5	67.6
		300 °C	45.3	56.7
		500 °C	12.5	48.3

Para reações de esterificação do ácido oleico utilizando Nb₂O₅ como catalisador é proposto na literatura o seguinte mecanismo (figura 31):

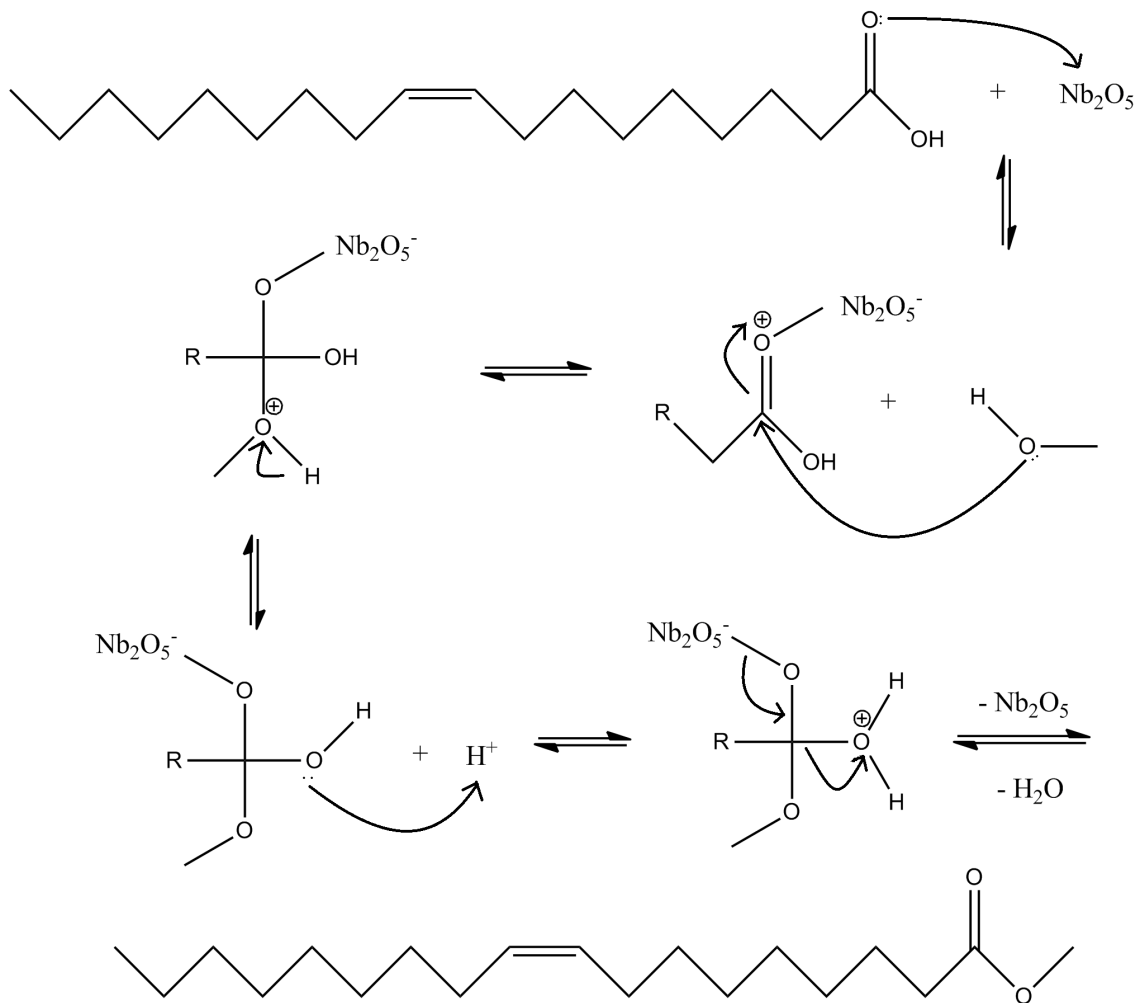


Figura 32: Mecanismo da reação de esterificação do ácido oleico com Nb_2O_5 atuando como catalisador heterogêneo.⁶²

Sabe-se, portanto, que o $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ possui atividade catalítica em reações de esterificação para produção de biodiesel. A partir disso, reações de transesterificação foram realizadas com $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ a fim de se obter melhores metodologias para a preparação de biodiesel.

De acordo com a metodologia proposto e após o cálculo das taxas de conversões a partir das equações 1 e 2, obtivemos os resultados mostrados nas tabelas 5 e 6.

Tabela 5: Condições de reação e taxas de conversão das reações de transesterificações de óleos vegetais utilizando metanol

Óleo vegetal	Álcool	Temperatura de calcinação	Proporção em massa	Taxa de conversão
Soja		115 °C	20%	17,4
		300 °C		19,4
		115 °C	100%	31,0
		300 °C		51,2
		-	-	0
		-	-	0
Canola		115 °C	20%	20,3
		300 °C		23,0
		115 °C	100%	36,3
		300 °C		77,6
		-	-	0
		-	-	0
Girassol	Metanol	115 °C	20%	10,7
		300 °C		17,4
		115 °C	100%	35,1
		300 °C		49,0
		-	-	0
		-	-	0
Amendoim		115 °C	20%	19,4
		300 °C		22,2
		115 °C	100%	25,7
		300 °C		31,0
		-	-	0
		-	-	0
Milho		115 °C	20%	7,0
		300 °C		10,7
		115 °C	100%	19,4
		300 °C		24,0
		-	-	0
		-	-	0

Na tabela 5, nota-se que há uma tendência ao aumento nas taxas de conversão conforme aumentamos a temperatura de calcinação do catalisador em seu pré-tratamento, fato melhor observado no gráfico na figura 32, por meio das análises termogravimétricas sabemos que nas temperaturas de 115 e 300 °C ainda há água de hidratação, porém em menor quantidade na temperatura de 300 °C, diminuindo seu caráter como ácido de Bronsted-Lowry, aumentando o caráter de ácido de Lewis. Em contrapartida, se aumentarmos a temperatura de calcinação para 500 °C temos uma tendência a diminuir as conversões, como visto na tabela 4.

Soja		115 °C	20%	25,9	
		300 °C		37,5	
		115 °C		100%	30,1
		300 °C			28,6
	-	-	0		
Canola		115 °C	20%	30,1	
		300 °C		30,1	
		115 °C	100%	24,2	
		300 °C		34,2	
	-	-	0		
Girassol	Etanol	115 °C	20%	30,1	
		300 °C		11,5	
		115 °C	100%	30,1	
		300 °C		43,8	
	-	-	0		
Amendoim		115 °C	20%	18,7	
		300 °C		40,5	
		115 °C	100%	25,0	
		300 °C		12,3	
	-	-	0		
Milho		115 °C	20%	13,0	
		300 °C		26,5	
		115 °C	100%	31,0	
		300 °C		38,3	
	-	-	0		

Tabela 6: Condições de reação e taxas de conversão das reações de transesterificações de óleos vegetais utilizando etanol

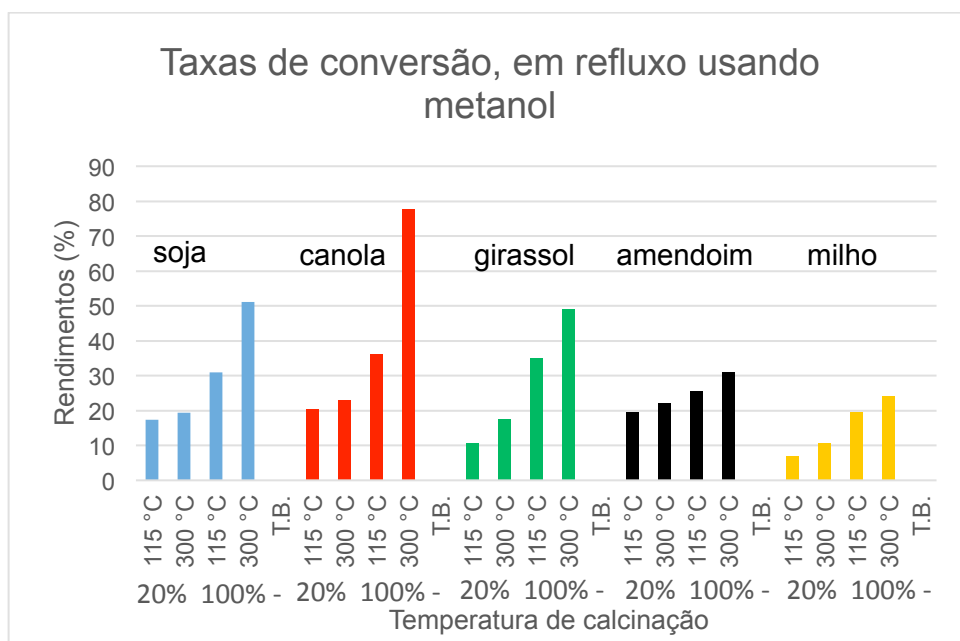


Figura 33: Gráfico com resultados da tabela 5.

Nota-se que também há uma tendência no aumento das taxas de conversões com o aumento da proporção em massa do catalisador para com o óleo vegetal, isso é esperado pois com uma maior disponibilidade do catalisador no meio reacional, mais sítios catalíticos estarão disponíveis, favorecendo o curso da reação para a formação dos produtos.

A partir da tabela 6 nota-se de que com o uso de etanol, há uma menor influência na temperatura de calcinação e proporção do catalisador nas taxas de conversão obtidas, este comportamento pode ser observado de maneira mais evidente a partir do gráfico na figura 33:

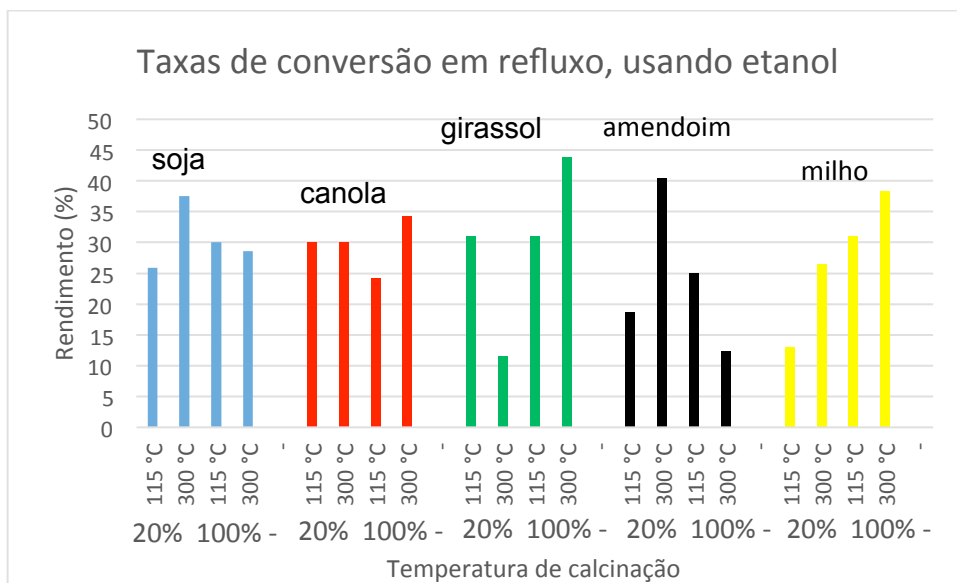


Figura 34: Gráfico com resultados da tabela 6.

4.5.2 Reações em banho ultrassom utilizando Nb_2O_5 como catalisador

As reações de transesterificação do óleo de soja utilizando o pentóxido de nióbio foram realizadas inicialmente para se obter os melhores parâmetros reacionais, tais quais mostrados na tabela 7 a seguir, todas as reações foram realizadas com o pentóxido de nióbio calcinado a 115° C.

Tabela 7: Rendimentos das reações com Nb_2O_5 em banho ultrassom

Tempo	Proporção em massa cat/óleo	Taxa de conversão
2 h	20%	0

	100%	16
	TB	0
	20%	0
4 h	100%	21,9
	TB	0
	20%	16,7
6 h	100%	21,9
	TB	0

As reações acima foram realizadas com etanol e foi obtido resultados negativos para reações com 20% em massa do catalisador para com o óleo de soja nos tempos de 2 e 4 horas, porém em 6 horas de reação já há uma conversão de 16,7 %.

Quando o catalisador é utilizado na proporção de 100% em massa, nota-se um aumento da conversão em 37%, permanecendo constante no tempo de 6 horas.

Sabe-se na literatura que os usos de catálise heterogênea associada ao ultrassom vêm atraído a atenção de diversos pesquisadores. O óxido de cálcio (II), dióxido de zircônio (IV), óxido de bário (II) e óxido de estrôncio (II), são catalisadores heterogêneos básicos, quem em tempos de 1 hora o CaO, SrO e BaO, obtiveram taxas de conversão de 77.3-98.7, 95.2 e 95,2% respectivamente. Com o uso de ZrO₂ em tempo de 6 horas, obtiveram de 70-83% de conversão. Todas as reações utilizando metanol.⁶³

Portanto, o emprego de catálise heterogênea ácida utilizando banho ultrassom ainda não é amplamente empregado, mas catalisadores homogêneos auxiliados por ultrassom já são reportados.⁶⁴

4.6 Reações utilizando $\text{NH}_4[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})].n\text{H}_2\text{O}$ como catalisador

Ainda não é reportado na literatura reações utilizando o complexo $\text{NH}_4[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})].n\text{H}_2\text{O}$ atuando como catalisador de fase ativa, portanto foi realizado um estudo inicial para obter mais informações sobre a atividade do complexo oxalato amoniacal de nióbio como catalisador.

4.6.1 Reações do $\text{NH}_4[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})].n\text{H}_2\text{O}$ em refluxo

Para isso, utilizamos o óleo de soja, etanol e solvente DMSO, em um sistema de refluxo, variando temperatura e tempo de reação e também, proporção do catalisador para com o óleo vegetal, como podemos ver na tabela 8.

Tabela 8: Condições reacionais e taxas de conversão da transesterificação do óleo de soja utilizando o complexo amoniacal de nióbio

Tempo	Temperatura	Proporção	Taxa de conversão
4 h	25 °C	20%	16
		100%	17,4
		-	0
	70 °C	20%	16,7
		100%	17,4
		-	0
24 h	25 °C	20%	20,1
		100%	28,6
		-	0
	70 °C	20%	38,7
		100%	54,5
		-	0
48 h	25 °C	20%	27,4
		100%	38,3
		-	0
	70 °C	20%	50,3
		100%	71,2
		-	0

Na tabela 8 observa-se que o catalisador de fato atuou na reação, uma vez que reações sem a adição de catalisador não resultaram em conversão alguma. Nas reações em que o catalisador foi empregado, há um aumento da conversão conforme aumentamos o tempo de reação, proporção do catalisador/óleo e temperatura de reação. No gráfico da figura 34 observa-se um grande aumento de rendimento das reações em que o catalisador foi empregado na razão 1:1 em massa para com o óleo, porém isso só ocorre em tempos de reação de 24 e 48 horas, nas reações de 4 horas as conversões permaneceram praticamente constantes mesmo variando tempo, temperatura e proporção.

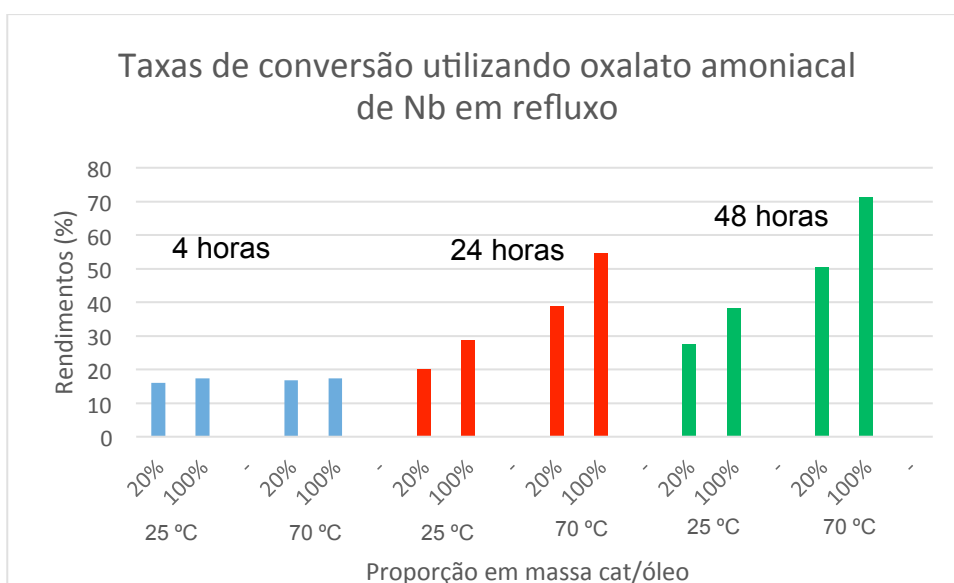


Figura 35: Gráfico com resultados da tabela 8.

Outras reações foram então realizadas aplicando os melhores parâmetros encontrados na tabela 8, que são 48 horas de reação, e a reação sob temperatura de 70 °C, porém, agora variamos o álcool entre etanol e metanol, obtendo os resultados mostrados na tabela 9:

Tabela 9: Reações de transesterificação de óleos vegetais utilizando complexo oxalato amoniacal de níbio

Óleo vegetal	Álcool	Proporção em massa	Taxa de conversão
Soja	Metanol	20%	4,3
		100%	5,7
		-	0
	Etanol	20%	50,3
		100%	71,2
		-	0
Canola	Metanol	20%	17,4
		100%	13
		-	0
	Etanol	20%	25,9
		100%	57,3
		-	0
Coco	Metanol	20%	1,4
		100%	5,7
		-	0
	Etanol	20%	9,9
		100%	1,5
		-	0
Algodão	Metanol	20%	10,7
		100%	10,7
		-	0
	Etanol	20%	12,3
		100%	9,9
		-	0

A partir da tabela acima, foi obtido o gráfico da figura 35.

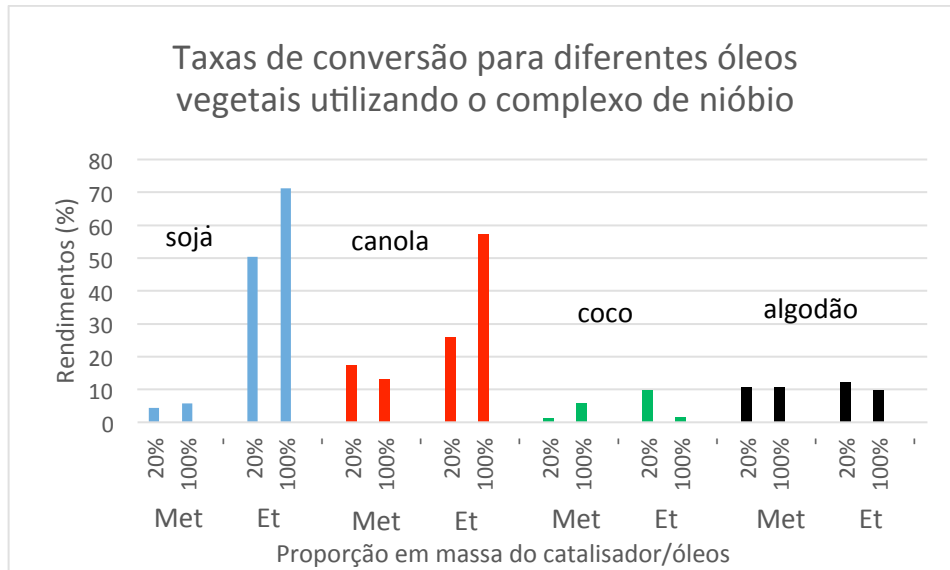


Figura 36: Gráfico com resultados da tabela 9.

Em valores absolutos a preparação de biodiesel utilizando coco e algodão é desfavorecida utilizando tal metodologia, não obtendo bons resultados para ambos álcoois e proporções de catalisador.

Bons rendimentos são observados para a síntese de biodiesel etílico utilizando o óleo de soja e canola. Para as reações com óleo de soja, a proporção de 20%, mesmo menor, mostrou-se interessante do ponto de vista econômico, pois utilizou-se cinco vezes menos catalisador para obter apenas 20,9 % a menos de conversão. Porém, em valores absolutos a proporção de 100 % obteve a melhor taxa de conversão, chegando a uma boa conversão 71,2 %.

4.6.2 Reações em ultrassom utilizando $\text{NH}_4[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})].n\text{H}_2\text{O}$ como catalisador.

As reações utilizando $\text{NH}_4[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})].n\text{H}_2\text{O}$ foram realizadas em um banho ultrassom com aquecimento de 60°C , durante 4 horas, com uma frequência de 25 khz de ultrassom.

Tabela 10: Reações de transesterificação utilizando $\text{NH}_4[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})].n\text{H}_2\text{O}$ em banho de ultrassom.

Óleo vegetal	Álcool	Proporção em massa cat/óleo	Taxa de conversão
Soja	Metanol	20%	0
		100%	8,3
	Etanol	0	0
		20%	25,4
		100%	43,2
		0	0
Canola	Metanol	20%	0
		100%	0
	Etanol	0	0
		20%	0
		100%	20,6
		0	0
Linhaça	Metanol	20%	0
		100%	0
	Etanol	0	0
		20%	0
		100%	20,6
		0	0

Pela tabela 10, notamos que em reações utilizando metanol não foram observadas conversões para os óleos de canola e linhaça, entretanto na proporção de 100 % em massa para com o catalisador houve um rendimento de 8,3 %.

As reações utilizando etanol demonstraram resultados melhores que as análogas utilizando metanol, porém em proporções de 20% de catalisador em reações dos óleos de canola e linhaça também não foi observado conversão em biodiesel, enquanto que para o óleo de soja há uma conversão de 25,4 %. Quando o catalisador é adicionado na proporção de 100 % em massa, utilizando etanol, observa-se conversões para todos os óleos, conversões iguais para os óleos de canola e etanol (20,6 %) e 43,2% para o óleo de soja, sendo esse resultado o melhor observado.

Portanto, percebe-se que reações utilizando não são favorecidas por essa metodologia, enquanto reações com etanol são favorecidas com o acréscimo de catalisador. O óleo de soja demonstrou ser a melhor alternativa para tal metodologia.

4.7 Reações utilizando NbCl_5

As reações de transesterificação utilizando NbCl_5 foram realizadas variando o tempo de reação e a proporção do catalisador, como mostrados na tabela 9:

Tabela 11: Reações utilizando NbCl_5 , etanol e óleo de soja

Tempo	Proporção m/m (%)	Taxa de conversão (%)
30 min	10	0
	20	5,7
	-	0
1 h	10	4,3
	20	7
	-	0
2 h	10	0
	20	7
	-	0

As reações de transesterificação com o pentacloreto de nióbio além de serem reações de difícil manuseio, não demonstram resultados satisfatórios. Uma explicação plausível para tais rendimentos é a presença de água no meio reacional, resultando na hidrólise do catalisador.

Outra explicação é a presença de ácidos graxos livres (FFAs) no óleo de soja, estes FFAs também reagem, porém realizam a reação de esterificação, em que esses ácidos graxos livres são transformados em ésteres, liberando água, analogamente como mostrado na figura 31, uma vez que o NbCl_5 também atua como catalisador ácido de Lewis.

4.8 Discussão final

As reações de transesterificação dos óleos de soja, canola, linhaça, coco, algodão, milho, girassol com álcoois de cadeia curta não ocorrem com a ausência de um catalisador, tanto em refluxo quanto em banho ultrassom.

Variando condições reacionais pôde-se observar o comportamento que cada catalisador atua nas reações de transesterificação. O NbCl_5 , por exemplo, demonstrou ser um catalisador de difícil manuseio devido a sua altíssima tendência a se hidrolisar ao mínimo contato com umidade, até mesmo a umidade do ar, resultando nos menores rendimentos entre os 3 catalisadores estudados. Uma possível maneira de contornar tais efeitos negativos são: utilizar reagentes totalmente anidros, sistema reacional inerte livre de qualquer umidade e óleos vegetais sem ácidos graxos livres, evitando o aparecimento de subprodutos da reação de esterificação por catálise ácida de lewis. A partir do difratograma de raio x do pentacloreto de nióbio sabe-se que há a presença de outros óxidos provenientes da hidrólise do mesmo (figura 23).

O $\text{NH}_4[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})].n\text{H}_2\text{O}$ é um composto usado principalmente como precursor para a obtenção de óxidos de nióbio, porém por meio das metodologias empregadas acima mostrou-se um catalisador promissor para reações de transesterificação, abrindo também um leque grande de aplicações na química orgânica. Na seção 4.6.1 foram observados bons resultados na transesterificação dos óleos de soja e canola, em um sistema em refluxo, e quando em ultrassom, na seção 4.6.2 para o óleo de soja.

Por meio do difratograma de raio x do complexo (figura 24), nota-se uma fase cristalina, fase essa que se mantém mesmo em temperaturas de até 200 °C constatada por TG/DTG. Portanto, temperaturas de trabalho maiores para o catalisador podem vir a ser usadas em trabalhos futuros para a obtenção de melhores conversões.

Reações de transesterificação utilizando Nb_2O_5 como catalisador já foram estudadas, inclusive avaliando a influência das insaturações e tamanho da cadeia de ácidos graxos em reações de esterificação. Srilatha e colaboradores (2009)

realizaram reações de esterificação e por meio dos rendimentos, levando em conta a composição de diferentes óleos, concluíram que:⁶⁵

- Conforme o tamanho da cadeia carbônica aumenta, a reatividade dos ácidos graxos diminui;
- A reação de esterificação de ácidos graxos em óleos é maior quando eles contêm maiores porcentagens de ácidos graxos saturados;
- A energia de ativação para a esterificação de ácidos graxos aumenta com o aumento do número de insaturações dos ácidos graxos.⁶⁵

As reações de transesterificação com os maiores rendimentos utilizando Nb_2O_5 foram as reações com os óleos de canola, girassol e soja, e a partir da composição desses óleos mostradas na tabela 1, podemos relacionar os bons resultados obtidos pelo óleo de canola com sua maior porcentagem em composição, 54,1 %, de ácido oleico 18:1, enquanto o óleo de soja possui 20% e o óleo de girassol 17,7 %. O óleo de soja possui em sua maior parte, 64 %, o ácido linoleico 18:2, enquanto o óleo de girassol possui 72,8 % desse ácido, enquanto o óleo de canola apenas 22,8 %.

Portanto, esses três óleos vegetais demonstraram melhores resultados influenciados pela sua composição predominante de ácidos oleico e linoleico, e entre eles, o óleo de canola obteve a maior conversão (77,6 %) em biodiesel, seguido pelo óleo de soja com 50,1% de conversão e o óleo de girassol com conversão de 49,0%, tais diferenças relacionadas com o maior número de insaturações do ácido linoleico e a sua porcentagem na composição de cada óleo.

Todos os catalisadores mostraram atividades catalíticas, e então o mecanismo proposto para a reação de transesterificação com os catalisadores NbCl_5 , Nb_2O_5 e $\text{NH}_4[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})].n\text{H}_2\text{O}$ atuando como ácido de Lewis segue:

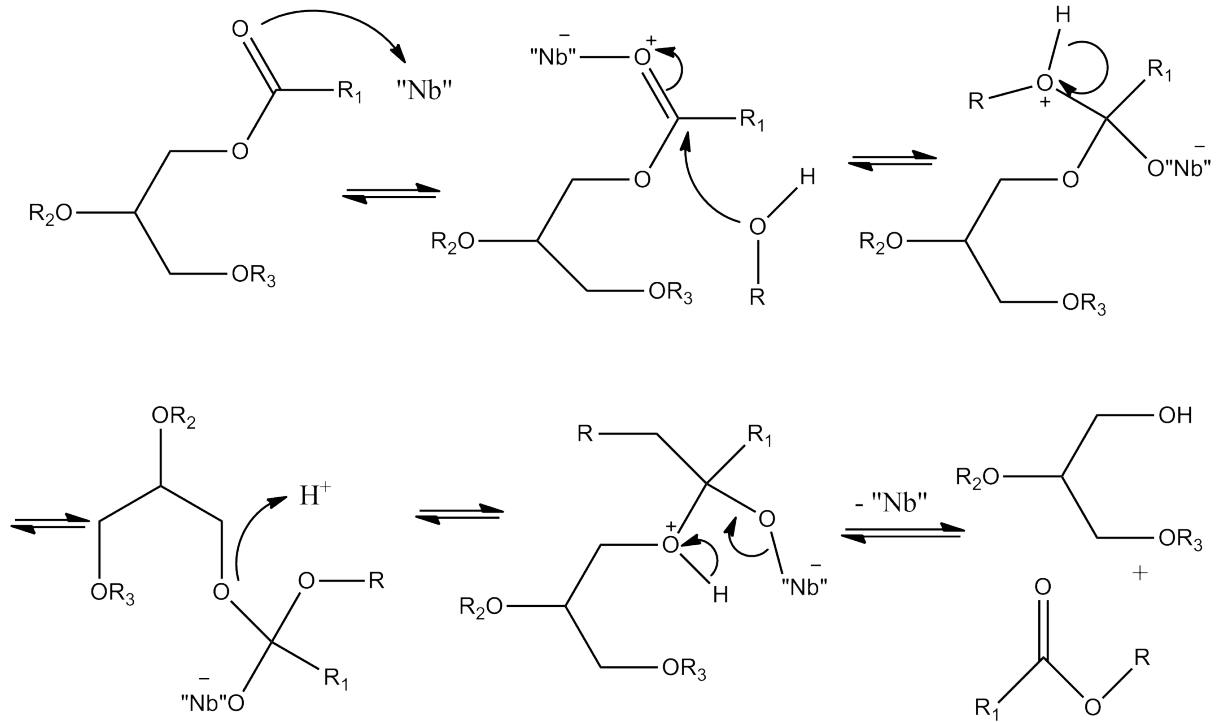


Figura 37: Primeira etapa do mecanismo de transesterificação utilizando compostos de nióbio como catalisadores heterogêneos de nióbio atuando como ácidos de Lewis.

5. CONCLUSÃO

O Brasil possui as maiores reservas de nióbio do mundo e é de suma importância a estratégia de agregação de valor à materiais feitos a partir desse elemento.

Os catalisadores de nióbio demonstraram serem decisivos para a obtenção de rendimentos favoráveis nas reações de transesterificação de diferentes óleos vegetais. O Nb_2O_5 demonstrou bom potencial, chegando a bons rendimentos (77,6 % de conversão do óleo de canola) principalmente em sistemas de refluxo, sob aquecimento de 170 °C por 48 horas, utilizando metanol. O $\text{NH}_4[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})].n\text{H}_2\text{O}$ foi capaz de converter 71,2 % de óleo de soja em biodiesel etílico, em um sistema de refluxo, sob o aquecimento de 70 °C por 48 horas. O NbCl_5 obteve os menores rendimentos na conversão de biodiesel, tal fato se deve a sua alta reatividade com a umidade e à geração de água na reação de esterificação de ácidos graxos livres.

As reações utilizando banho ultrassom de uma maneira geral geraram rendimentos menores do que as reações em um sistema de refluxo, podendo ser associada ao menor tempo de reação e a menor quantidade de energia adicionada ao meio reacional.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Shuchrddt, U.; Sercheli, R.; Vargas, M. *J. Braz. Chem. Soc.* 1998, **9**, 190.
2. Encinar, J. M.; González, J. F.; Sabio, E.; Ramiro, M. J. *Ind. Eng. Chem Res.* 1999, **38**, 2927.
3. Canakci, M.; Van Gerpen, J. *Trans. ASAE* 2001, **44**, 1429.
4. Nascimento, M. G.; Costa Neto, P. R.; Mazzuco, L. M. *Biotecnologia Ciência & Desenvolvimento.* 2001, **19**, 28.
5. Knothe, G. *A&G* 2002, **12**, 222.
6. Wu, W. H.; Foglia, T. A.; Marmer, W. N.; Dunn, R. O.; Goering, C. E.; Briggs, T.E.; *J. Am. Oil Chem. Soc.* 1998, **75**, 1173.
7. Encinar, J. M.; González, J. F.; Rodríguez, J. J.; Tejedor, A. *Energy Fuels.* 2002, **16**, 443.
8. Dorado, M. P.; Ballesteros, E.; López, F. J.; Mittelbach, M. *Energy Fuels.* 2004, **18**, 77.
9. Agarwal, A. K.; Das, L. M.; *J. Eng. Gas Turb. Power-T. ASME* 2001, **123**, 440.
10. Nouredini, H.; Harkey, D.; Medikonduru, V. A.; *J. Am. Oil Chem. Soc.* 1998, **75**, 1775.
11. Dorado, M. P.; Ballesteros, E.; Arnal, J. M.; Gómez, J.; Jiménez, F. J. L. *Energy Fuels* 2003, **17**, 1560.
12. Dorado, M. P.; Arnal, J. M.; Gómez, J.; Gil, A.; Lopez, F. J. *Trans. ASAE.* 2002, **45**, 519.
13. Freddman, B.; Butterfield, R. O.; Pryde, E. H. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 1986, **63**, 1598.
14. Nouredini, H.; Medikonduru, V. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 1997, **74**, 419.
15. Arpini, B. H.; Bartolomeu, A. de A.; Andrade, C. K. Z.; Da Silva-Filho, L. C.; Lacerda-Júnior, V. *Current Organic Synthesis.* 2015, **12**, 570-583.
16. Payton, P. H. in Kirk Othmer *Encyclopedia of Chemical Technology* Vol. 15 (Wiley-Interscience, New York, 3rd ed., 1981) pp 820-840.
17. www.biodiesel.gov.br acessado em 24 de janeiro de 2015.
18. Zambiasi, R. C., Przybylski, R., Zambiasi, M. W., Medonça, C. B., Fatty acid composition of vegetable oils and fats, *Boletim do Centro de Pesquisa de*

- Processamento de Alimentos, Curitiba*, v. **25**, n. 1, p. 111-120, 2007.
19. Eychenne, V.; Mouloungui, Z. *Thermochim. Acta* 1998, **320**, 201.
20. Neto, P. R. C., Rossi, L. F. S., Zagonel, G. F., Ramos, L. P., Produção de Biodiesel Alternativo ao Óleo Diesel através da Transesterificação de Óleo de Soja Usado em Frituras, *Química Nova*, 2000, vol. **23**, n. 4, p. 531-537.
21. *Avaliação de biodiesel no Brasil.: 2004. Brasília: Centro de Gestão e Estudos Estratégicos*, 2004.
22. Fabiano, D. P., Rosa, C. A. da, Marciunuk, L. L., CARDOSO, D., *Simulação da Reação de Esterificação para Obtenção do Biodiesel*
23. Soldi, R. A., Oliveira, A. R. S., Ramos, L. P., César-oliveira, M. A. F., Soybean Oil and Beef Tallow Alcoholysis by Acid Heterogeneous Catalysis, *Applied Catalysis A: General*, 2009, n. **361**, p. 42–48.
24. Chen, Z., Iizuka, T., Tanabe, K., Niobic Acid as an Efficient Catalyst for Vapor Phase Esterification of Ethyl Alcohol and Acetic Acid, *Chemistry Letters*, 1984, p. 1085-1088.
25. Mo, X., Lotero, E., Lu, C., Liu, Y., Goodwin, J. G., A Novel Sulfonated Carbon Composite Solid Acid Catalyst for Biodiesel Synthesis, *Catalysis Letters*, 2008, n. **123**, p. 1-6.
26. Hatchett, C. *Phil. Trans.* 1802, **49**.
27. Greenwood, N. N. *Catalysis Today* 2003, **78**, 5.
28. Nowak, I., Ziolk, M., Niobium Compounds: Preparation, Characterization, and Application in Heterogeneous Catalysis, *Chemical Reviews*, 1999, vol. 99, n. **12**, p. 3603-3624.
29. Nióbio: a riqueza que o Brasil despreza. Disponível em www.dirceurabelo.wordpress.com/2012/03/03/niobio-a-riqueza-que-o-brasil-despreza/. Acessado em 24 de janeiro de 2016.
30. www.sonaquimica.hpg.ig.com.br/sonaquimica/Familia%20B.html. Acessado em janeiro de 2014.
31. Columbita-Tantalita. Disponível em <http://www.rc.unesp.br/museudpm/banco/oxidos/columbita-tantalita.html>. Acessado em 23 de janeiro de 2016.
32. Euxenita. Disponível em <https://pt.wikipedia.org/wiki/Euxenita>. Acessado em 23 de janeiro de 2016.

33. Pirocloro. Disponível em <http://www.rc.unesp.br/museudpm/banco/oxidos/pirocloro.html>. Acessado em 23 de janeiro de 2016.
34. Brown, D. In "The Chemistry of Niobium and Tantalum", *Comprehensive Inorganic Chemistry*, vol. **3**, p. 553, 1973.
35. Hubert-Pfalzgraf, L. G. In "Niobium and Tantalum: Inorganic and Coordination Chemistry", *Encyclopedia of Inorganic Chemistry*, vol. **3** p. 2444, 1996.
36. Nowak, I.; Ziolk, M. *Chem. Rev.* 1999, **99**, 3603-3624. b) Schlewitz, J. H. In "Niobium and Niobium Compounds", *Encyclopedia of Chemical Technology*, vol. **17**, p. 43, 1996.
37. Tanabe, K.; Okazaki, S. *Applied Catalysis A: General* 1995, **133**, 191-218. b) da Silva, C. L. T. , "Síntese e Caracterização de Óxido de Nióbio Ancorado Sobre Alumina e Avaliação de suas Propriedades como Suporte de Catalisadores de HDT", Tese de Mestrado, UFRJ, Rio de Janeiro, 1997 (orientador: Prof. Dr. Arnaldo C. Faro Jr.).
38. Guo, C., Qian, Z., Acidic and Catalytic Properties of Niobic Acid Crystallized at Low Temperature, *Catalysis Today*, 1993, n. **16**, p. 379- 43 385.
39. Ziolk, M.. *Catal. Today*, 2003, **78**, 47.
40. Burcham, L. J.; Dtk, J.; Wachs, I. E., *J. Phys. Chem. B* 1999, **103**, 6015.
41. Tanabe, K.; Okazaki, S., *Appl. Catal. A.* 1995, **133**, 191.
42. Departamento Nacional de Produção Mineral: www.dnpm.gov.br. Acessado em 20 de março de 2015.
43. Hanaoka, T. A.; Takeuchi, K.; Matsuzaki, T., Sugi, Y., *Catal. Today*. 1990, **8**, 123.
44. Holtberg, F.; Reisman, A.; Berry, M.; Berkenblit, M., *J. Am. Chem. Soc.* 1957, **79**, 2009.
45. Meyer, R. J.; Gmelins Handbuch der Inorganischen Chemie Acthe Auflage.
46. Ko, E. I.; Weissman, J. G., *Catal. Today*. 1990, **8**, 37.
47. BRAGA V. S.; dissertação de mestrado; **Preparação e caracterização de catalisadores de Pentóxido de Nióbio Suportado em Sílica-Alumina – UnB**, 2003.
48. Hashemzadeha, F.; Gaffarinejad, A.; Rahimi, R. Porous p-Ni/n-Nb₂O₅ nanocomposites prepared by an EISA route with enhanced photocatalytic

- activity in simultaneous Cr(VI) reduction and methyl orange decolorization under visible light irradiation. *J. Hazard. Mater.* 2015, **286**, 64-74.
49. Marin-Astorga, N.; Martinez, J. J.; Suarez, D. N.; Cubillos, J.; Rojas, H.; Ortiz. C. A. Nb₂O₅ as Heterogeneous catalysts for the Selective Oxidation of Geraniol, *Curr. Org. Chem.* 2012, **16**, 2797-2801.
50. Lacerda-Júnior, V.; Dos Santos, D. A.; Da Silva Filho, L. C.; Greco, S. J.; Dos Santos, R. B.; The growing impact of niobium in organic synthesis and catalysis. *Aldrichimica Acta*, 2012, **45**, 19-27.
51. Bartolomeu, A. A.; de Menezes, M. L.; da Silva-Filho, L.; C. Efficient one-pot synthesis of 14-aryl-14*H*-dibenzo[a,j]xanthene derivatives promoted by niobium pentachloride. *Chem. Pap.*, 2014, **68**, 1593-1600.
52. Dos Santos, D. A.; Rodrigues, L. R.; Arpini, B. H.; Lacerda-Júnior, V. L. Greco, S. J.; dos Santos, R. B.; Neto, A. C.; Romão, W.; de Castro, E. V. R. Niobium (V) chloride as catalyst in Diels-Alder reaction of furan ring. *J. Braz. Chem. Soc.*, 2014, **25**, 882-886.
53. Su, T. T.; Zhai, H. J.; Gong, H. Studies on thermal decomposition kinetics and mechanism of ammonium niobium oxalate. *J. Therm. Anal. Calorim.* 2009, **98**, 449-45.
54. Prado, A. G. S.; Faria, E. A.; SouzaDe, J. R.; Torres, J. D. Ammonium complex of niobium as a precursor for the hydrothermal preparation of cellulose acetate/Nb₂O₅ photocatalyst. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2005, **237**, 115-119.
55. Mendes, F. M. T.; Perez, C. A.; Soares, R. R.; Noronha, F. B.; Schmal, M. Ammonium complex of niobium as a precursor for the preparation of Nb₂O₅/Al₂O₃ catalysts. *Cat. Today*. 2013, **78**, 449-458.
56. Medeiros, F. F. P.; Moura, M. F.V.; da Silva, A. G. P.; Souza, C. P.; Gomes, K. K. P.; Gomes, U. U. The thermal decomposition of monohydrated ammonium oxotris(oxalate)niobate. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 2006, **23**, 532-534.
57. Medeiros, F. F. P.; Moura, M. F.V.; da Silva, A. G. P.; Souza, C. P.; Gomes, K. K. P.; Gomes, U. U. The thermal decomposition of monohydrated ammonium oxotris(oxalate)niobate. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 2006, **23**, 535-537.
58. Sands, D. E.; Zalkin, A.; Elson, R. E., *Acta Crystallogr.*, 1959, **12**, 21.

59. Lotero, E.; Goodwin, J. G., Jr.; Bruce, D. A.; Suwannakarn, K.; Liu, K.; Lopez, D. E. *Catalysis* 2006, **19**, 41-84.
60. Parshall, G. W. *Industrial Homogeneous Catalysis: The Applications and Chemistry of Catalysis by Soluble Transition Metal*, 2nd ed.; Wiley-Interscience: New York, 2005.
61. Dos Santos, D. A.; Lacerda Jr., V.; Rocha, J. T. C.; Dos Santos, R. B.; Greco, S. J.; Neto, A. C.; Silva, R. C.; de Castro, E. V. R. Effect of Nb₂O₅.nH₂O thermal treatment on the esterification of a fatty acid. *Modern Res. Catal.* 2013, **2**, 63-67.
62. Dos Santos, D. A.; **Estudo da utilização do Nb₂O₅.nH₂O na preparação de biodiesel**. Monografia de conclusão de curso. Departamento de Química da Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, 2010.
63. Georgogianni, K. G.; Katsoulidis, A. K.; Pomonis, G.; Manos, P. J.; Kontominas, M. G. Transesterification of rapeseed oil for the production of biodiesel using homogeneous and heterogeneous catalysis. *Fuel Process Technol*, 2009, **90**, pp. 1016–1022
64. D.Y.C. Leung, Y. Guo Transesterification of neat and used frying oil: optimization for biodiesel production. *Fuel Process Technol*, 2006, **87**, 883–890
65. Srilatha, K., Lingaiah, N., Prasad, P. S. S., Devi, B. L. A. P., Prasad, R. B. N., Venkateswar, S., “Influence of Carbon Chain Length and Unsaturation on the Esterification Activity of Fatty Acids on Nb₂O₅ Catalyst”, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2009, **48**, p. 10816-10819.

ANEXOS

Espectros de RMN de ^1H dos produtos das reações de transesterificação dos óleos de soja, canola, girassol e amendoim, utilizando Nb_2O_5 como catalisador em refluxo.

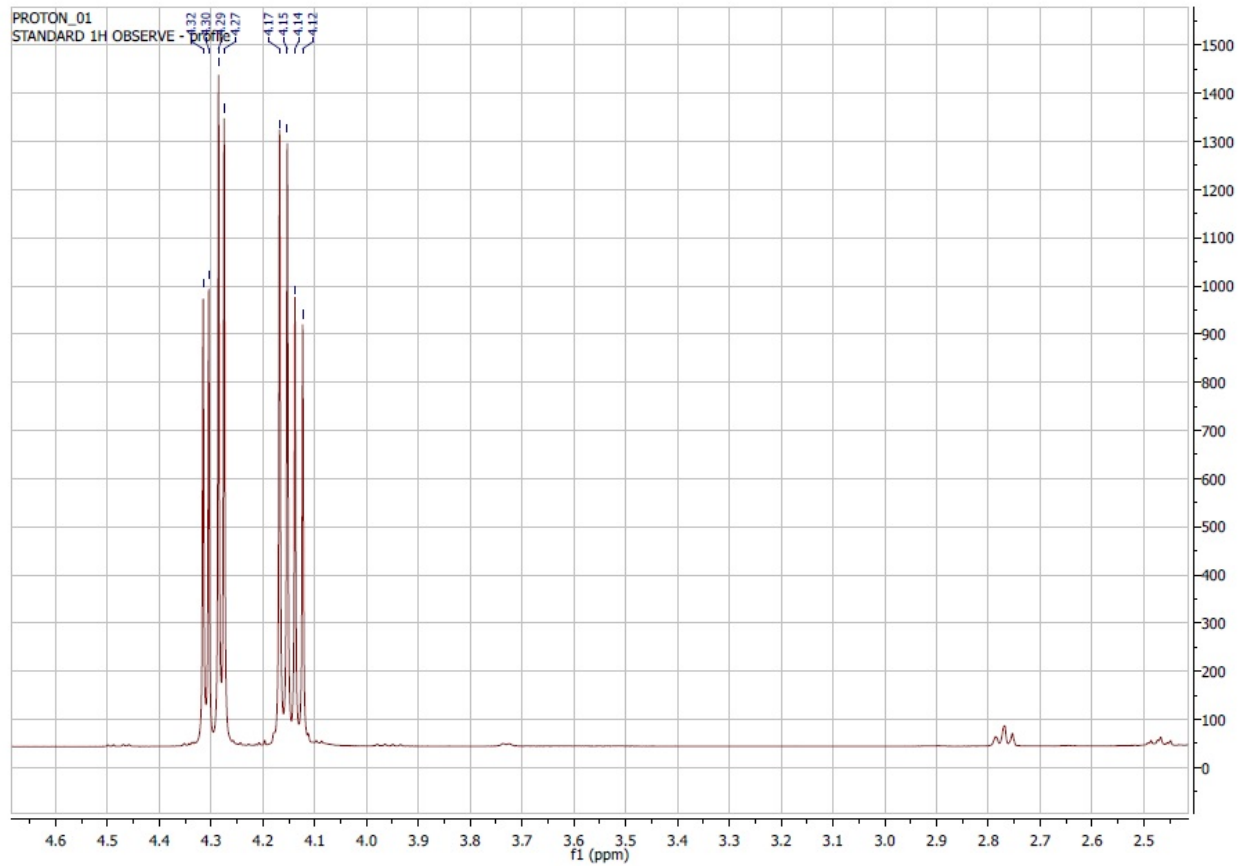


Figura 38: Teste branco para a reação com óleo de soja.

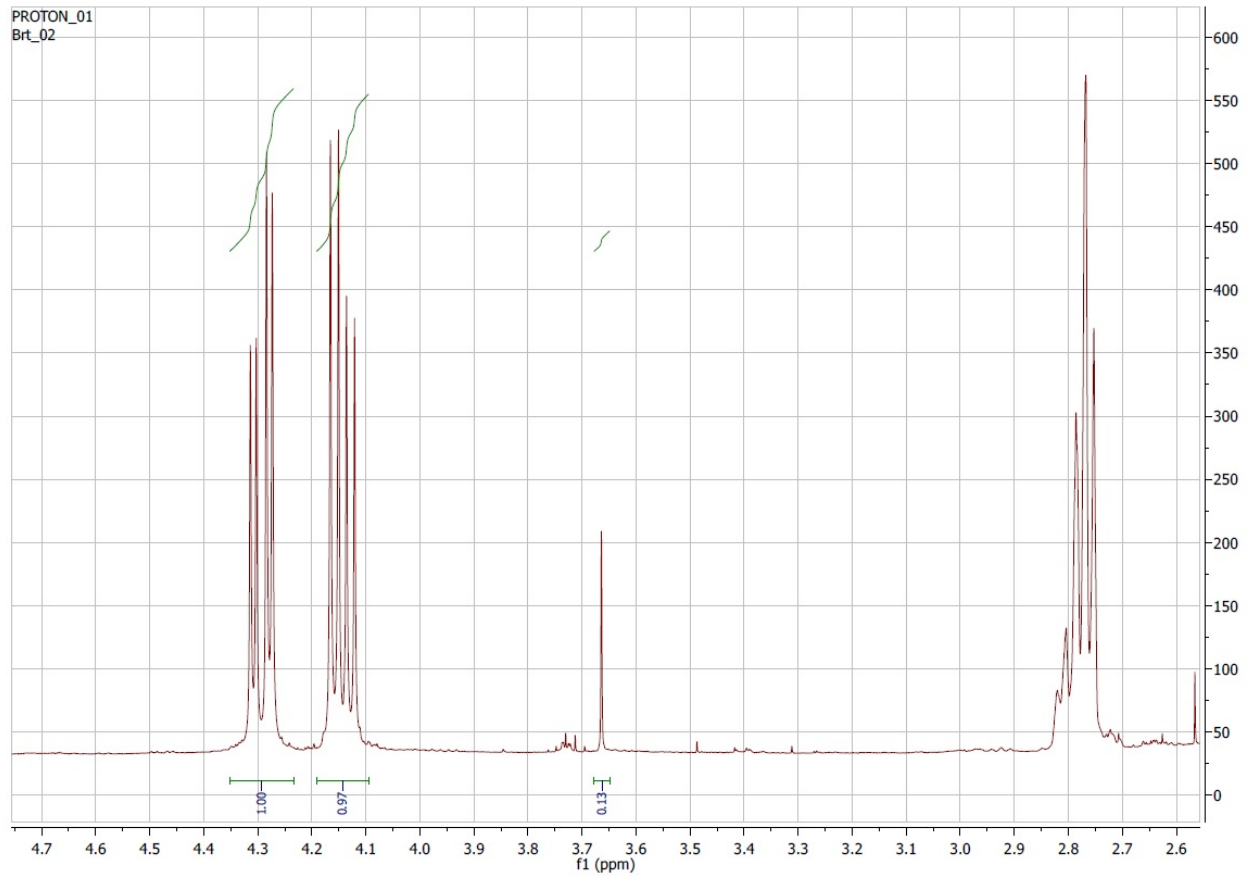


Figura 39: Reação com proporção 20 % em massa de cat:óleo de soja e catalisador calcinado à 115 °C.

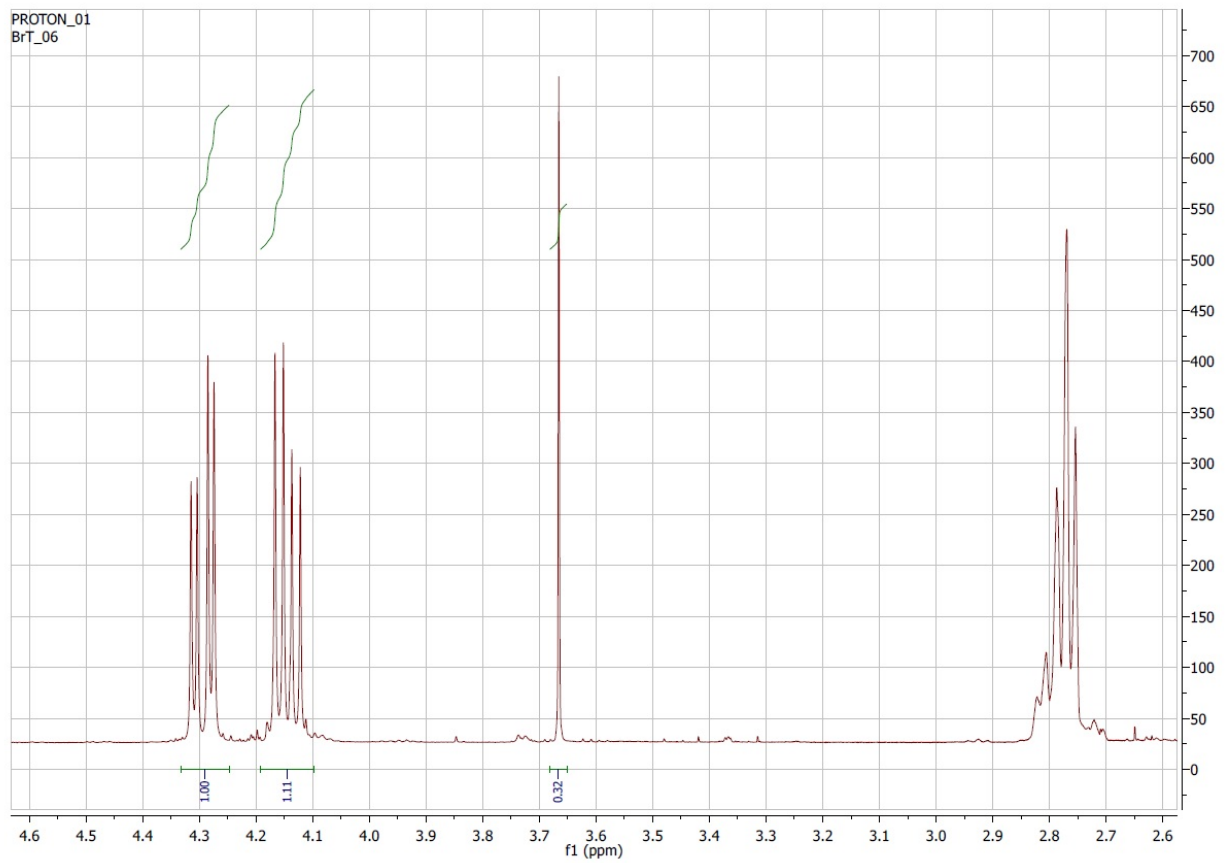


Figura 40: Reação com proporção de 100 % em massa de cat:óleo de soja e catalisador calcinado à 115 °C.

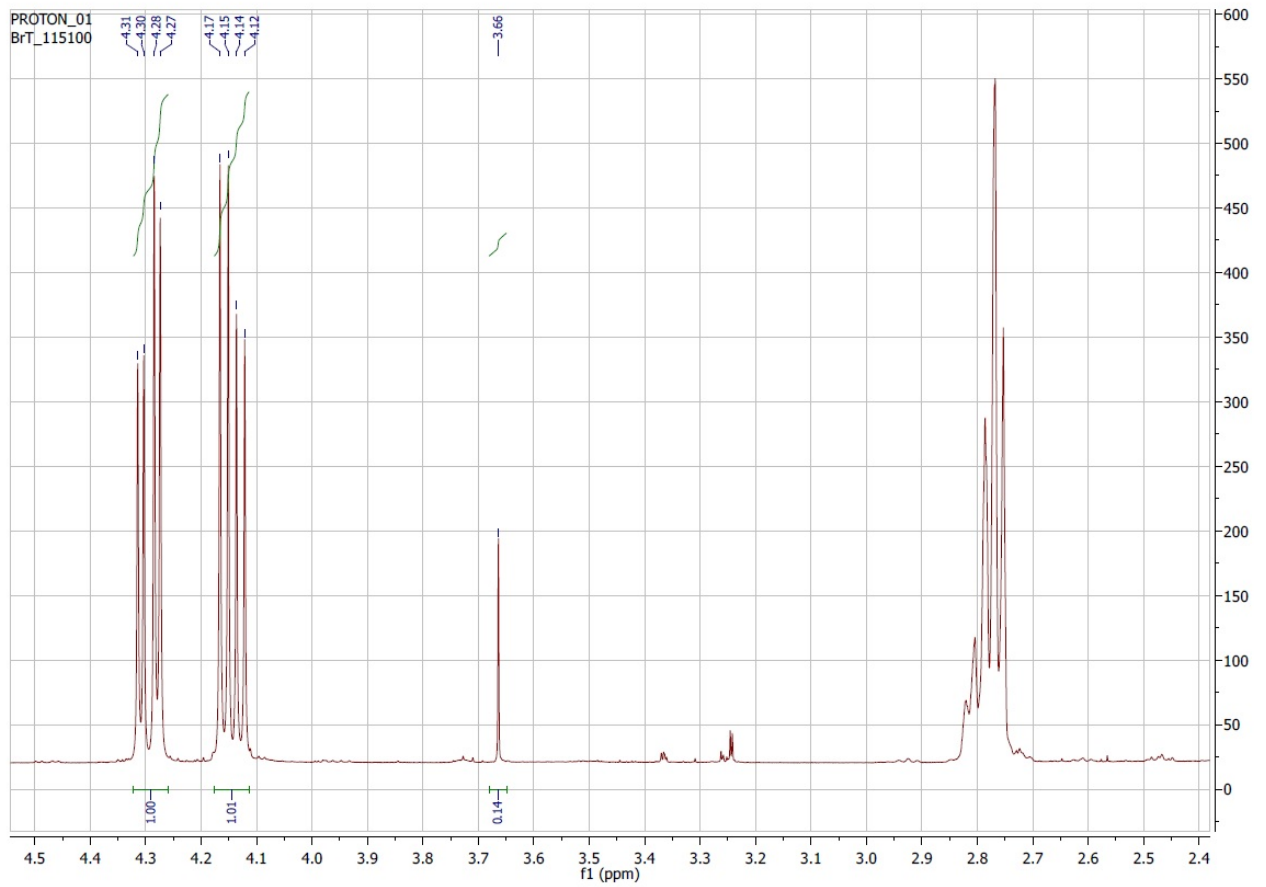


Figura 41: Reação com proporção de 20 % em massa de cat:óleo de soja e catalisador calcinado à 300 °C.

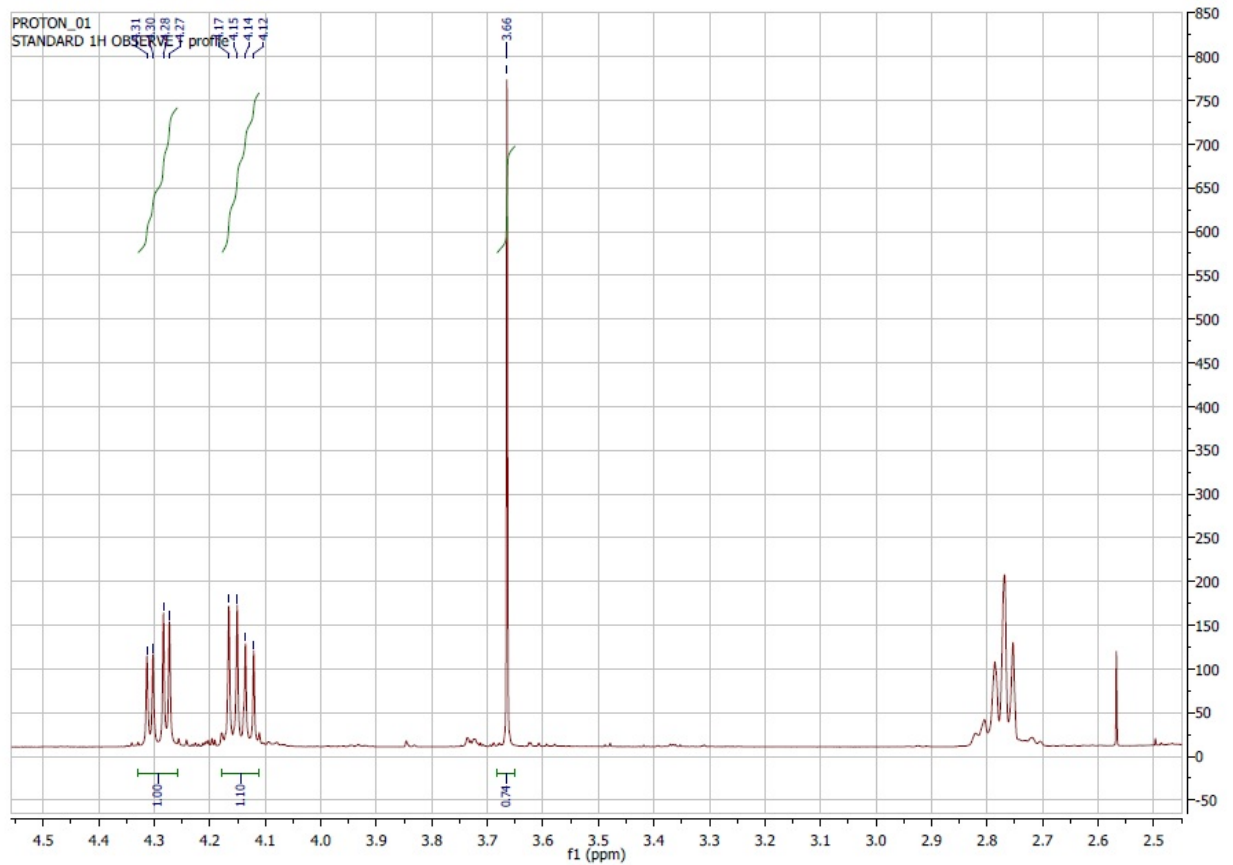


Figura 42: Reação com proporção de 100 % em massa de cat:óleo de soja e catalisador calcinado à 300 °C.

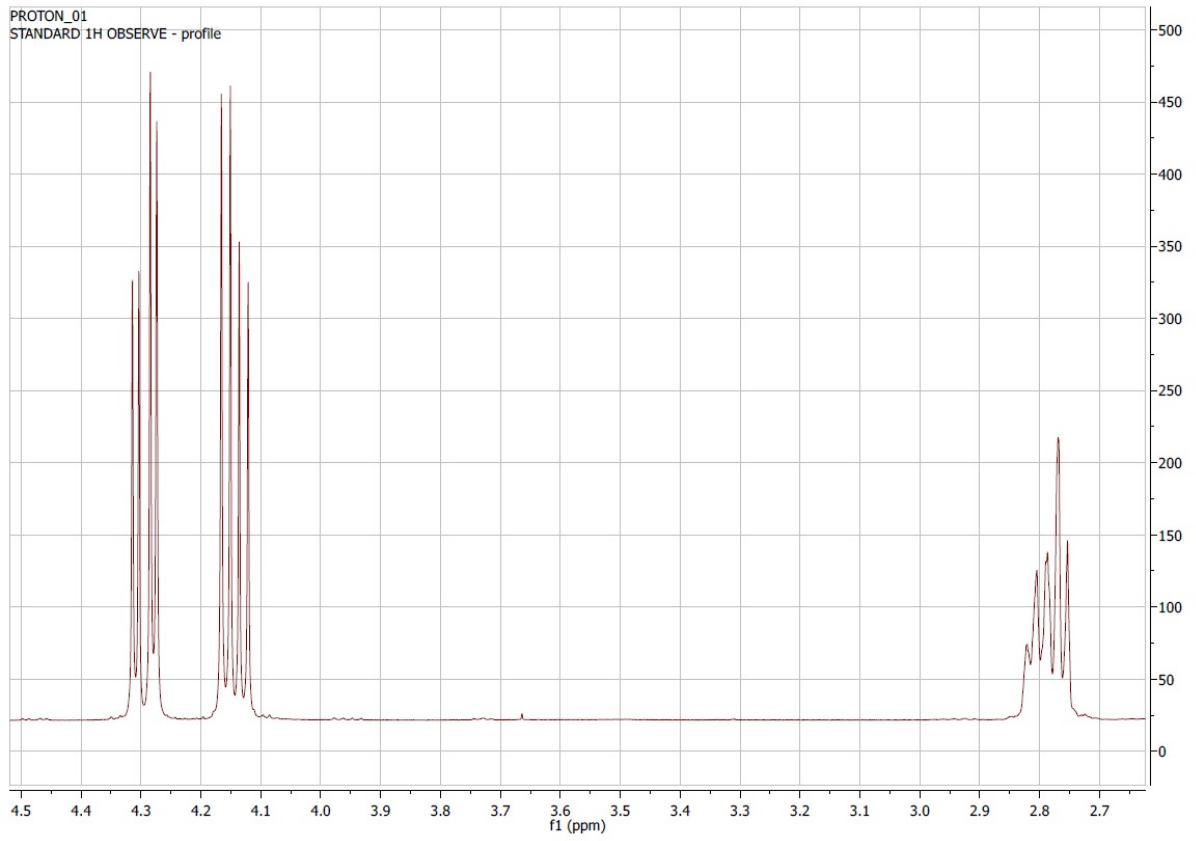


Figura 43: Teste branco para a reação do óleo de canola.

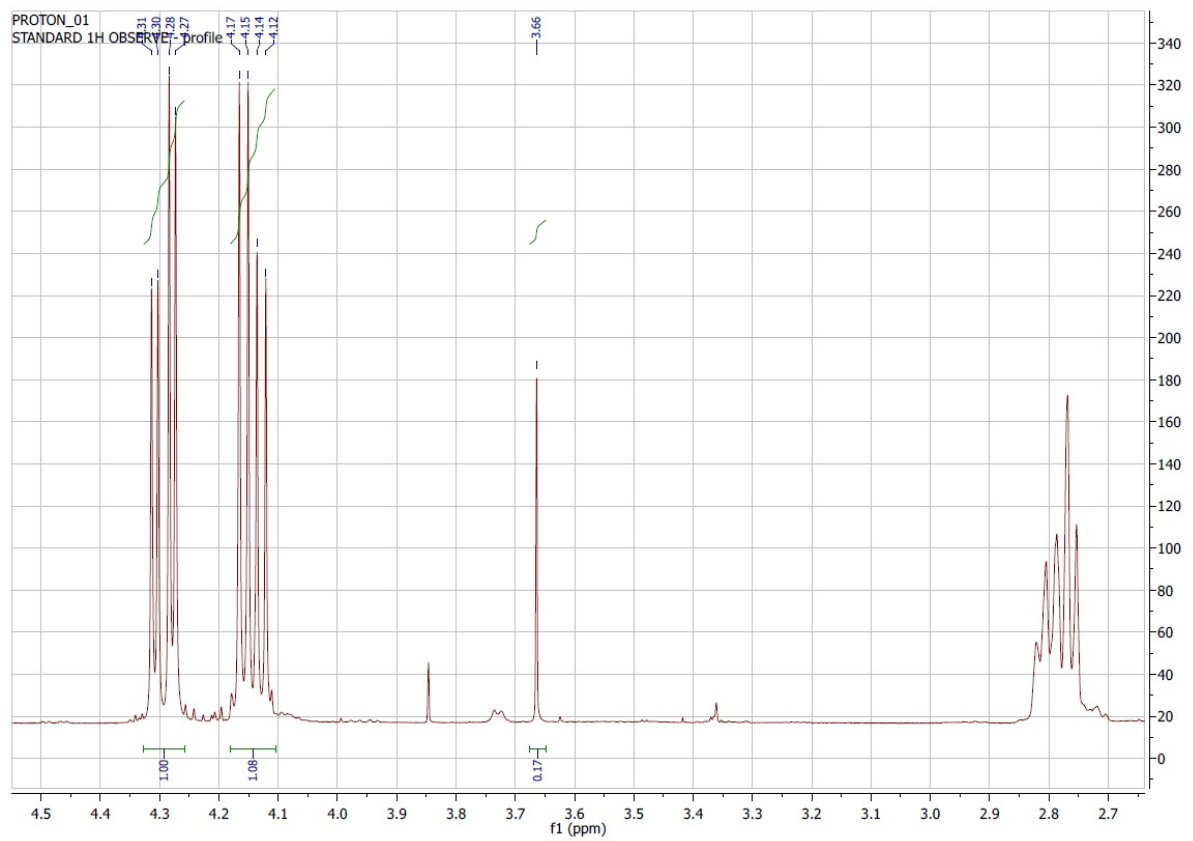


Figura 44: Reação com proporção de 20 % em massa de cat:óleo de canola e catalisador calcinado à 115 °C

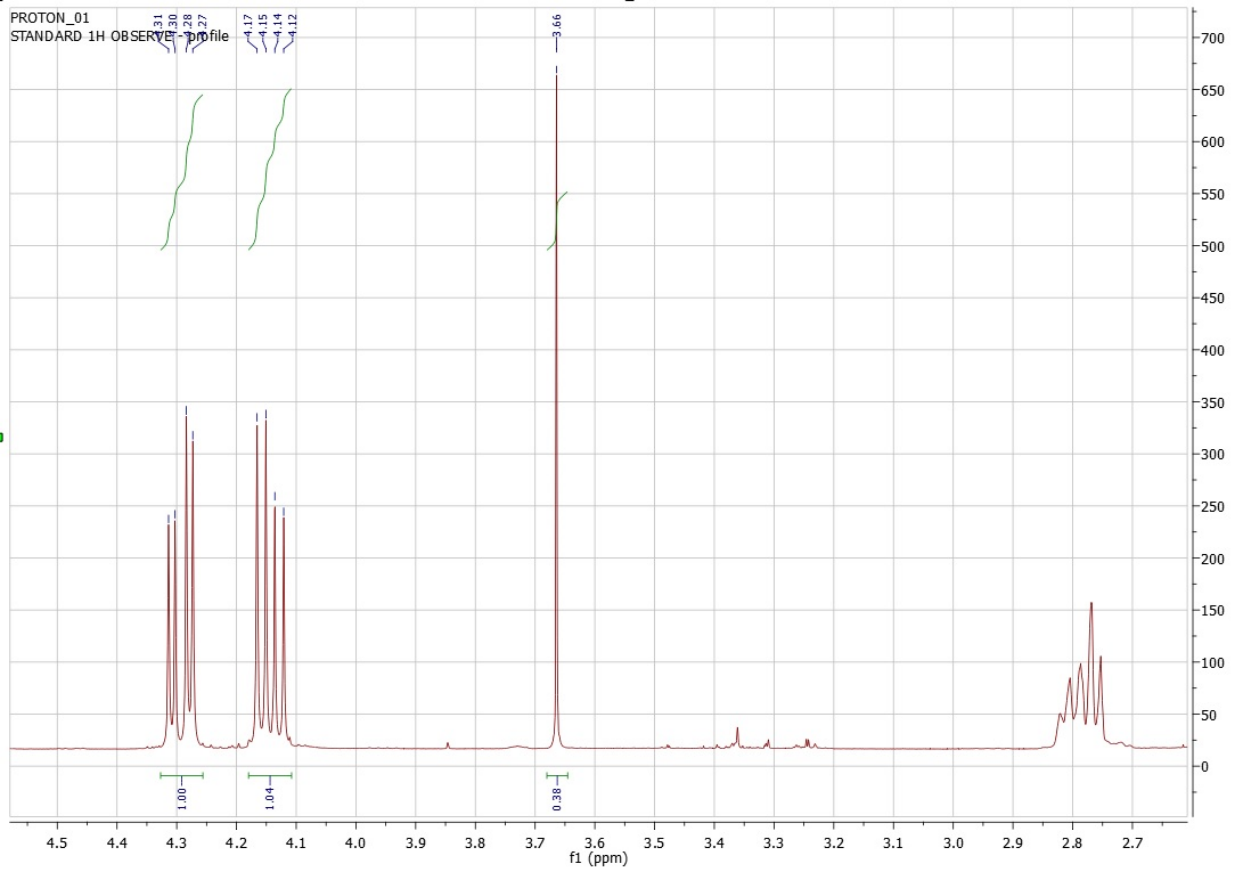


Figura 45: Reação com proporção de 100 % em massa de cat:óleo de canola e catalisador calcinado à 115 °C.

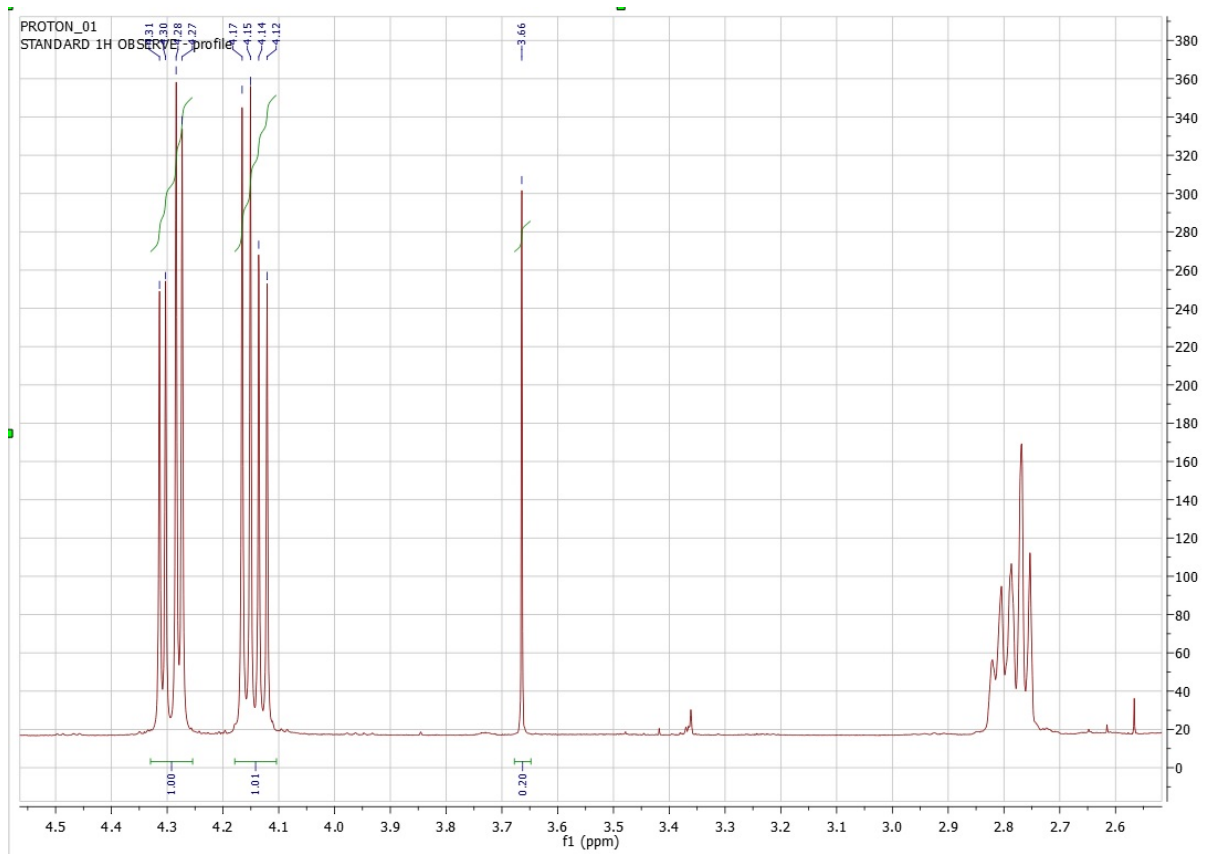


Figura 46: Reação com proporção de 20 % em massa de cat:óleo de canola e catalisador calcinado à 300 °C.

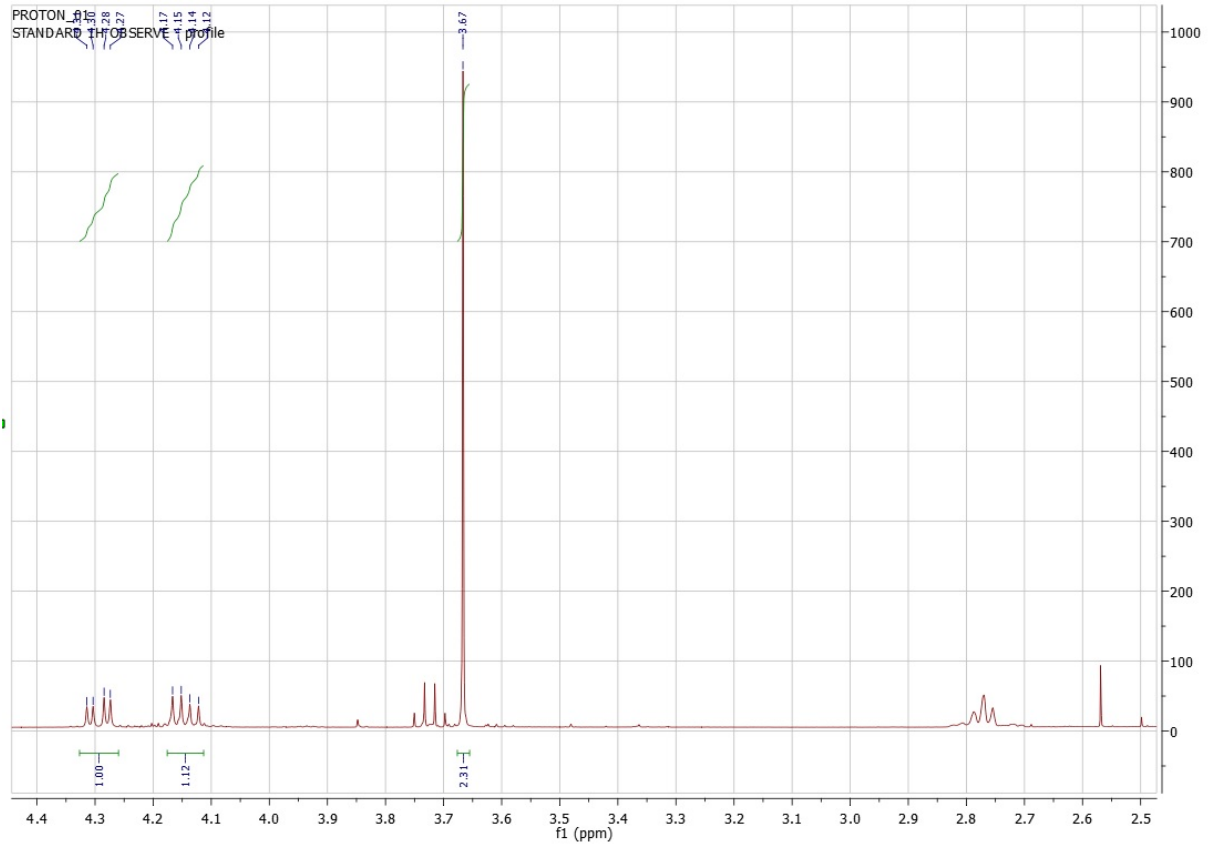


Figura 47: Reação com proporção de 100 % em massa de cat:óleo de canola e catalisador calcinado à 300 °C.

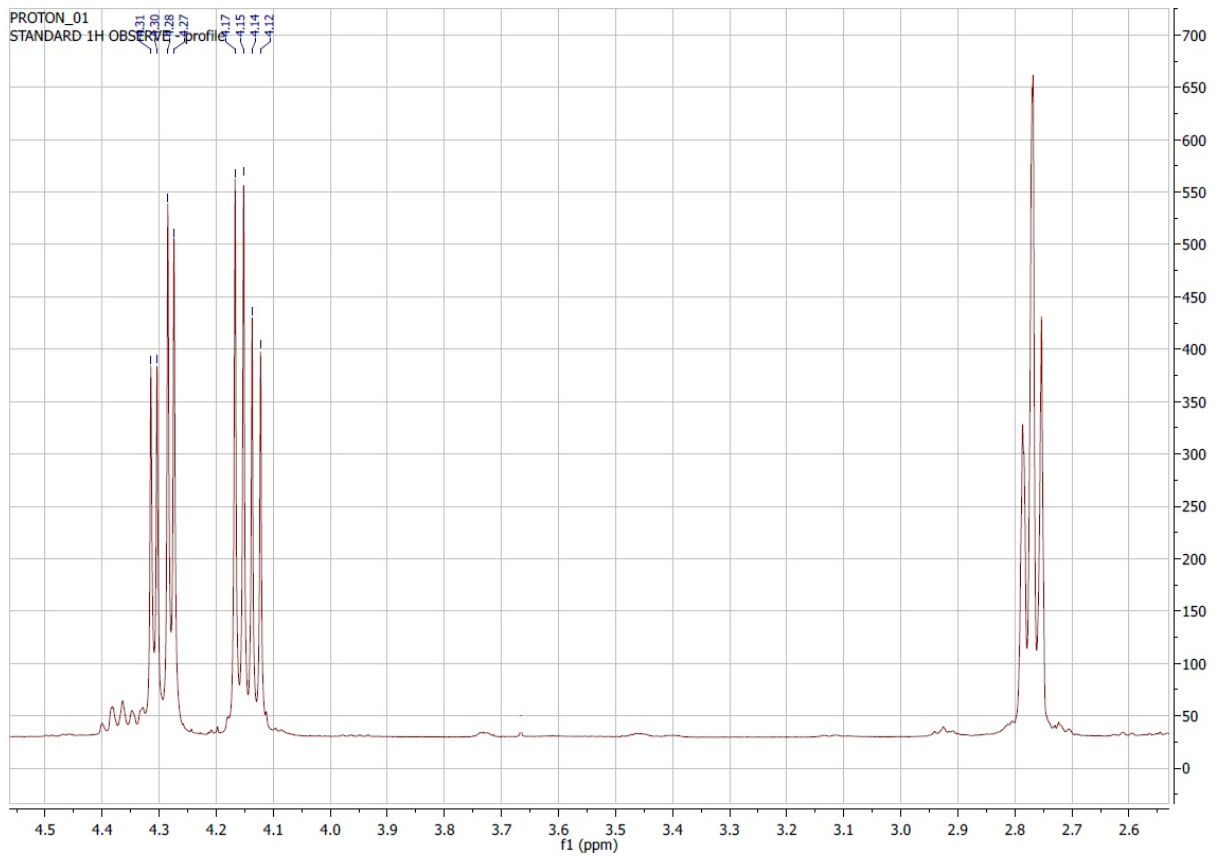


Figura 48: Teste branco para a reação do óleo de girassol.

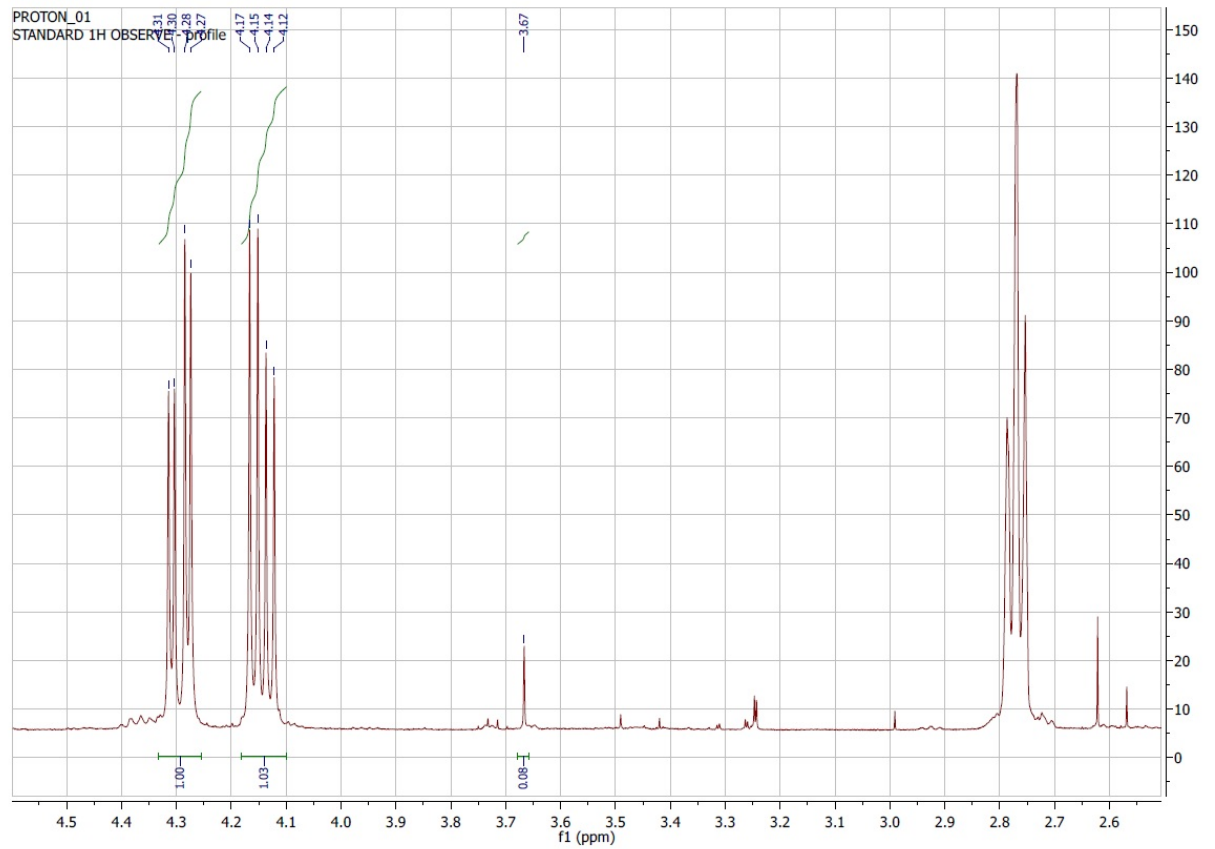


Figura 49: Reação com proporção de 20 % em massa de cat:óleo de girassol e catalisador calcinado à 115 °C.

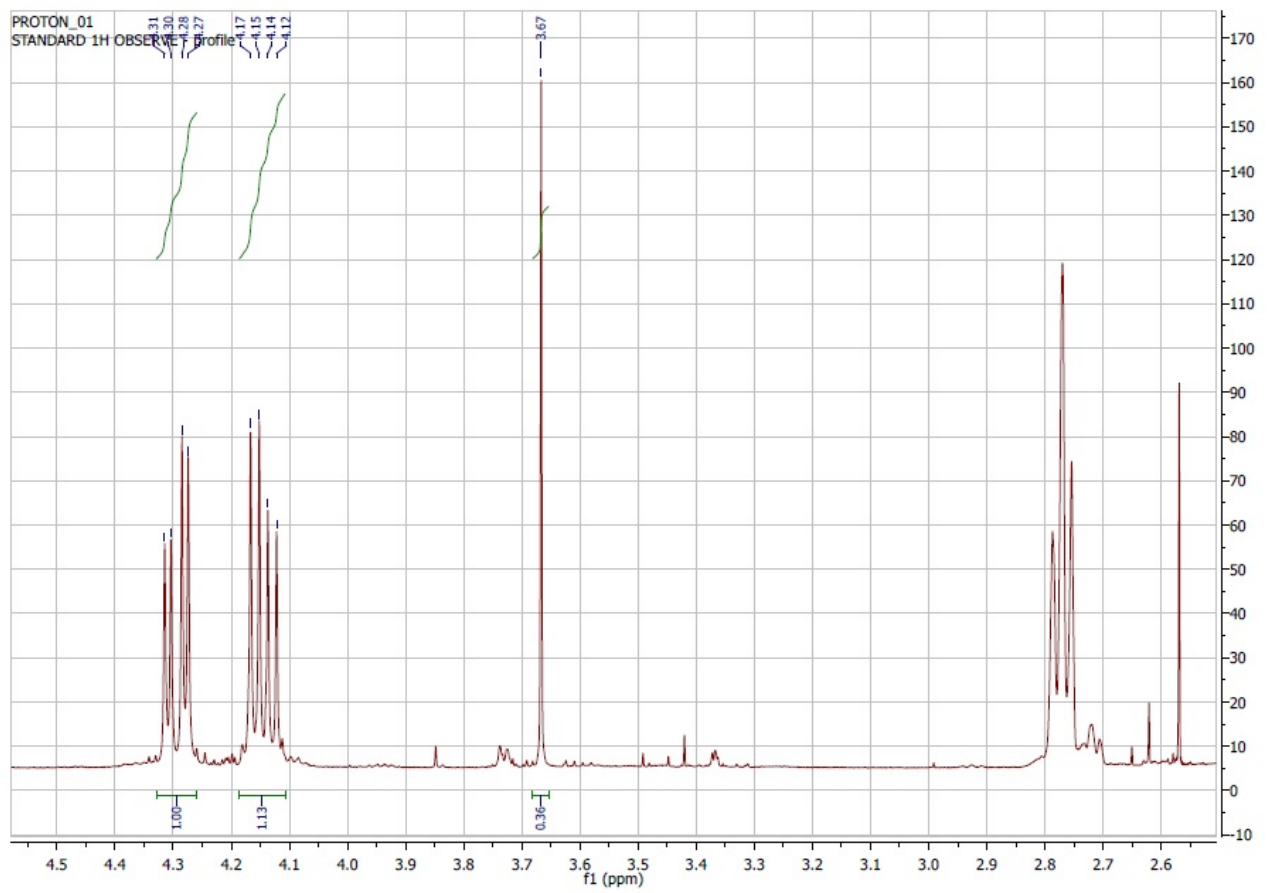


Figura 50: Reação com proporção de 100 % em massa de cat:óleo de girassol e catalisador calcinado à 115 °C.

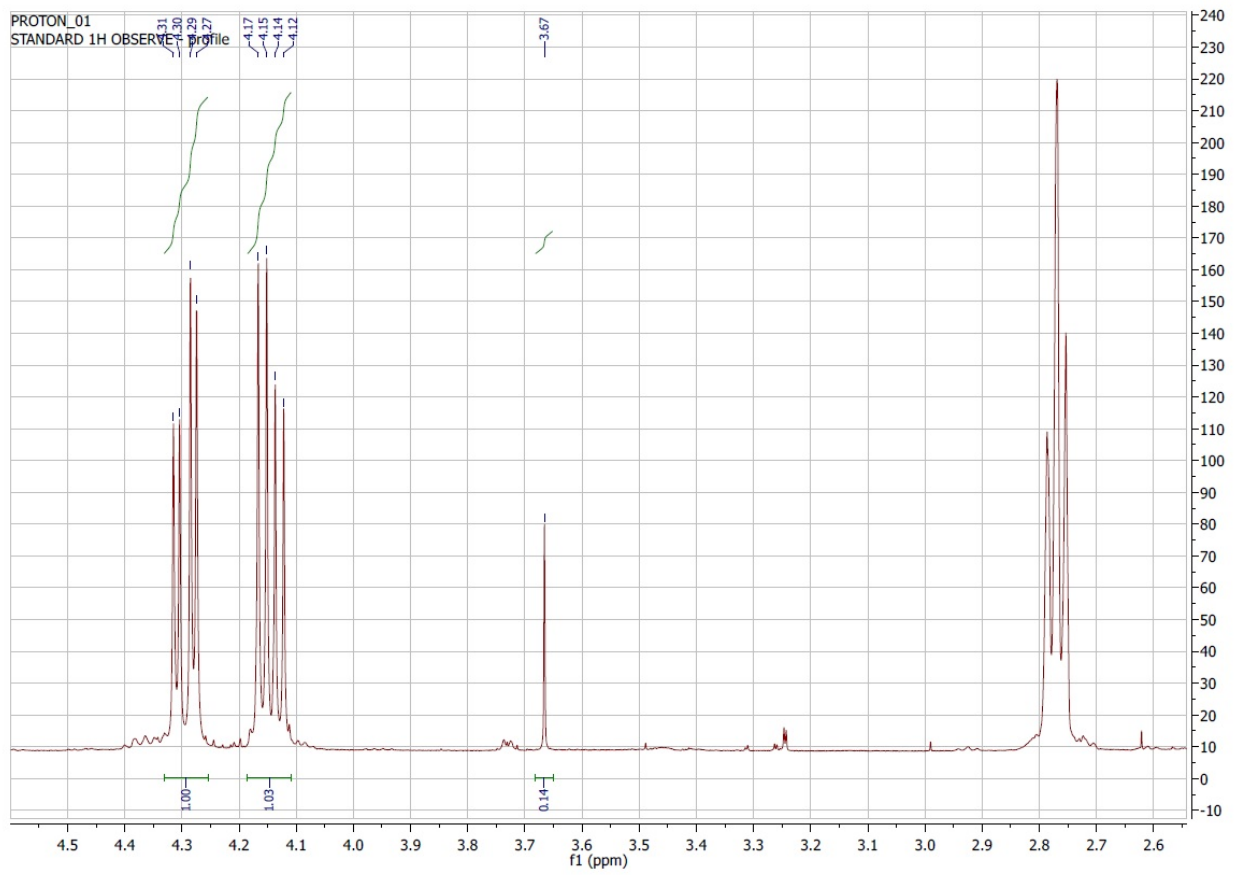


Figura 51: Reação com proporção de 20 % em massa de cat:óleo de girassol e catalisador calcinado à 300 °C.

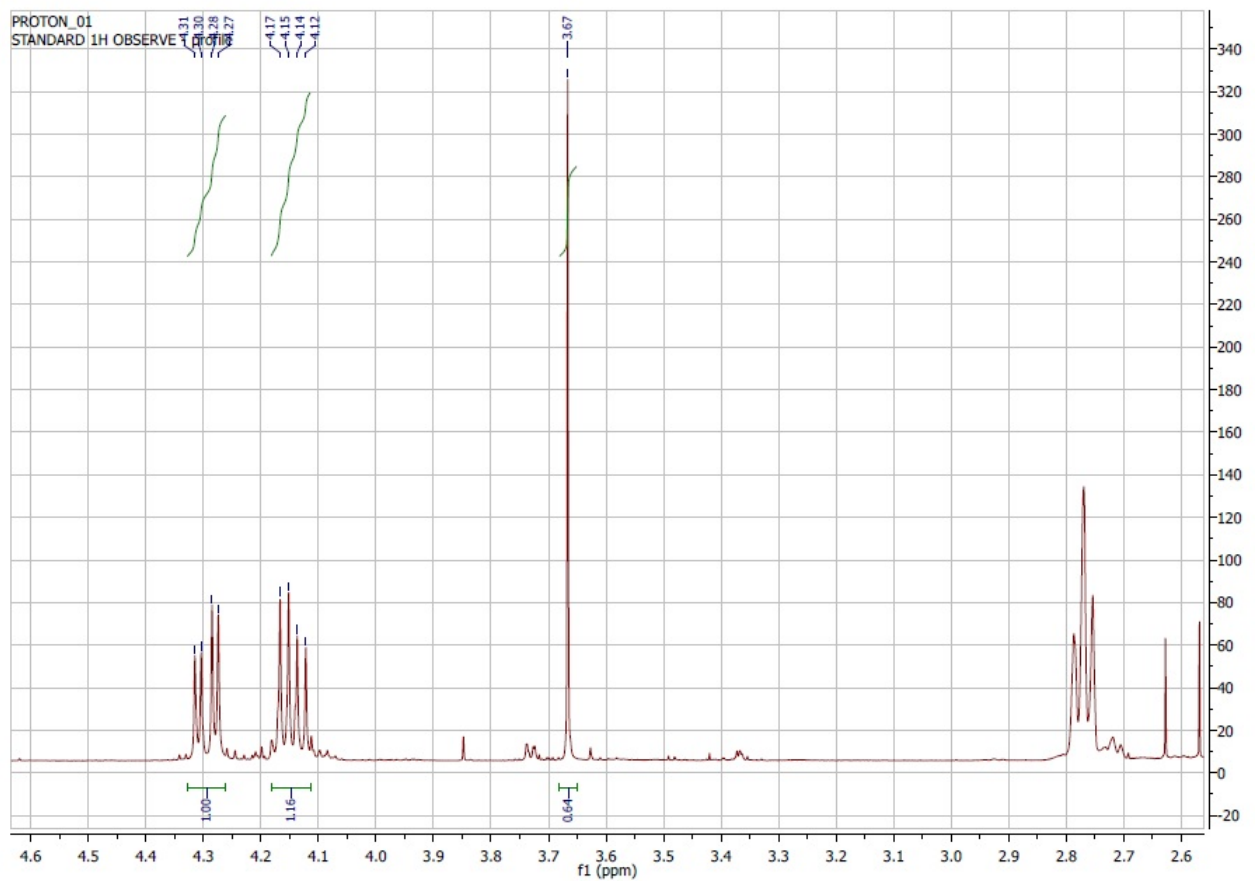


Figura 52: Reação com proporção de 100 % em massa de cat:óleo de girassol e catalisador calcinado à 300 °C.

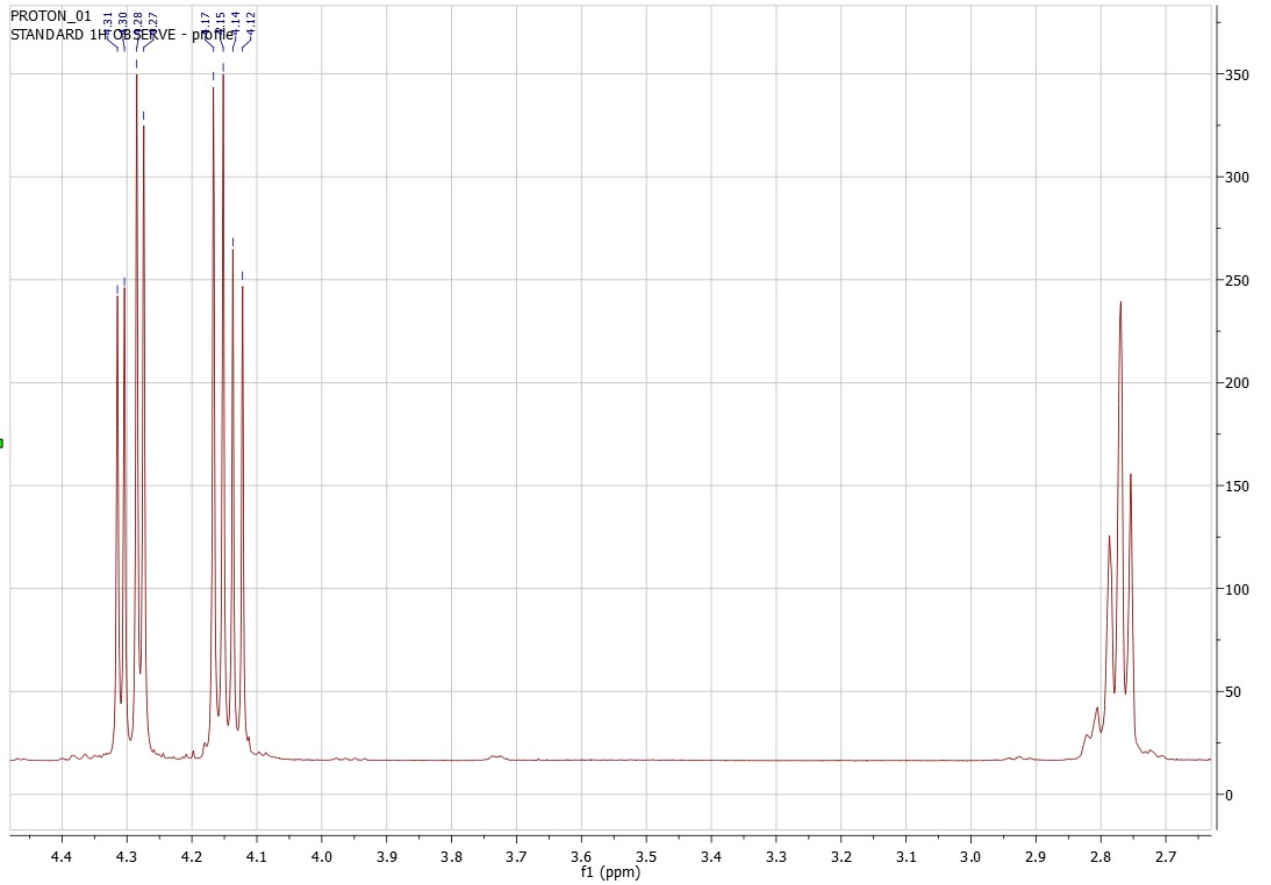


Figura 53: Teste branco para a reação com óleo de amendoim.

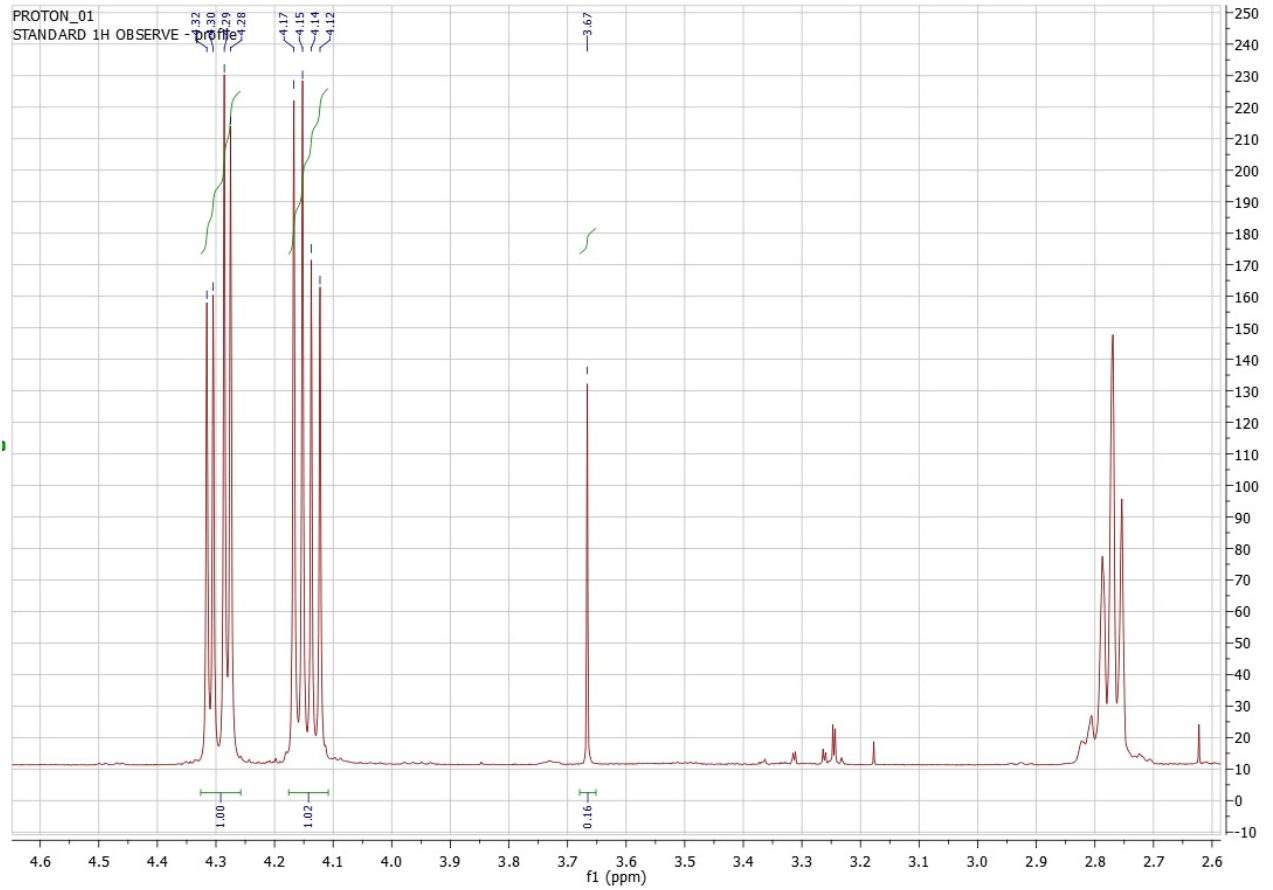


Figura 54: Reação com proporção de 20 % em massa de cat:óleo de amendoim e catalisador calcinado à 115 °C.

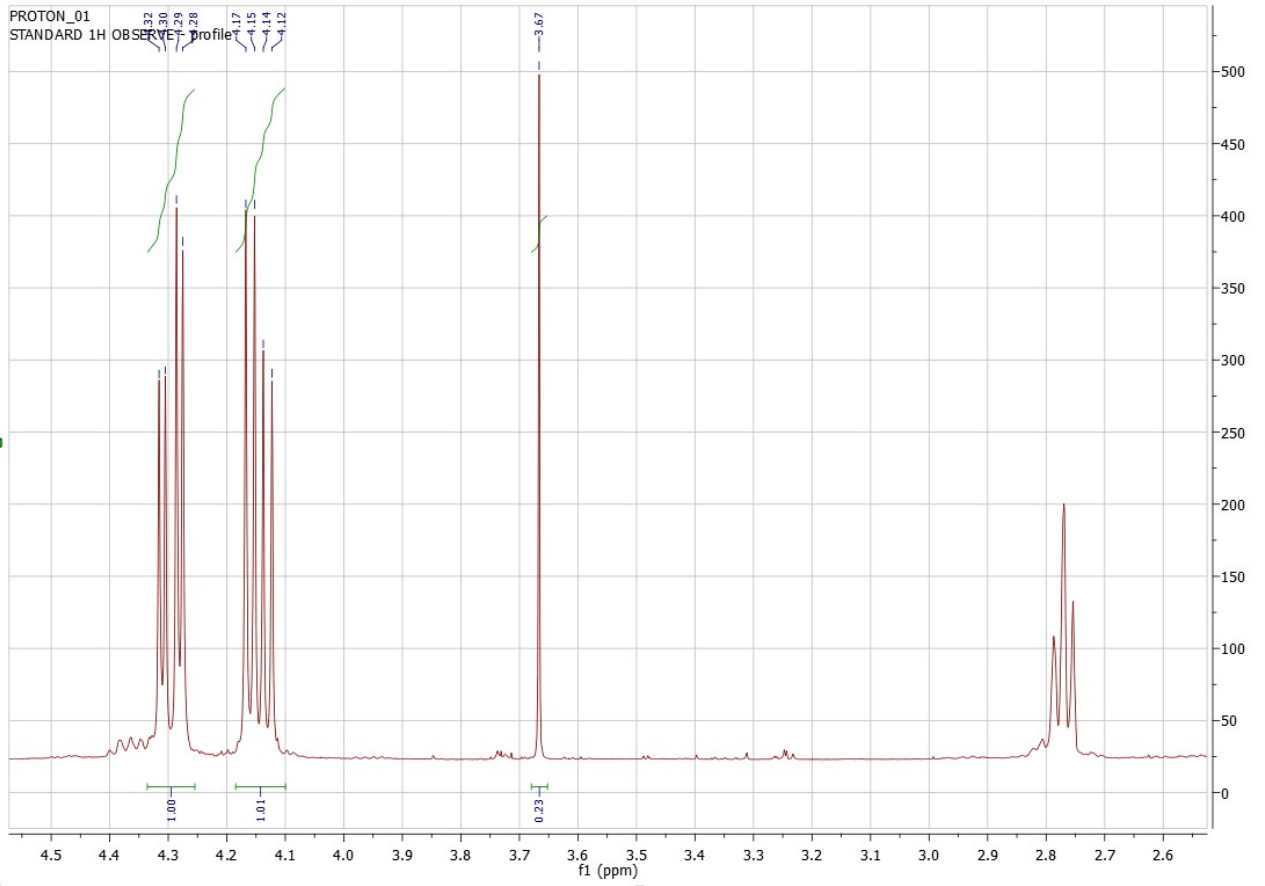


Figura 55: Reação com proporção de 100 % em massa de cat:óleo de amendoim e catalisador calcinado à 115 °C.

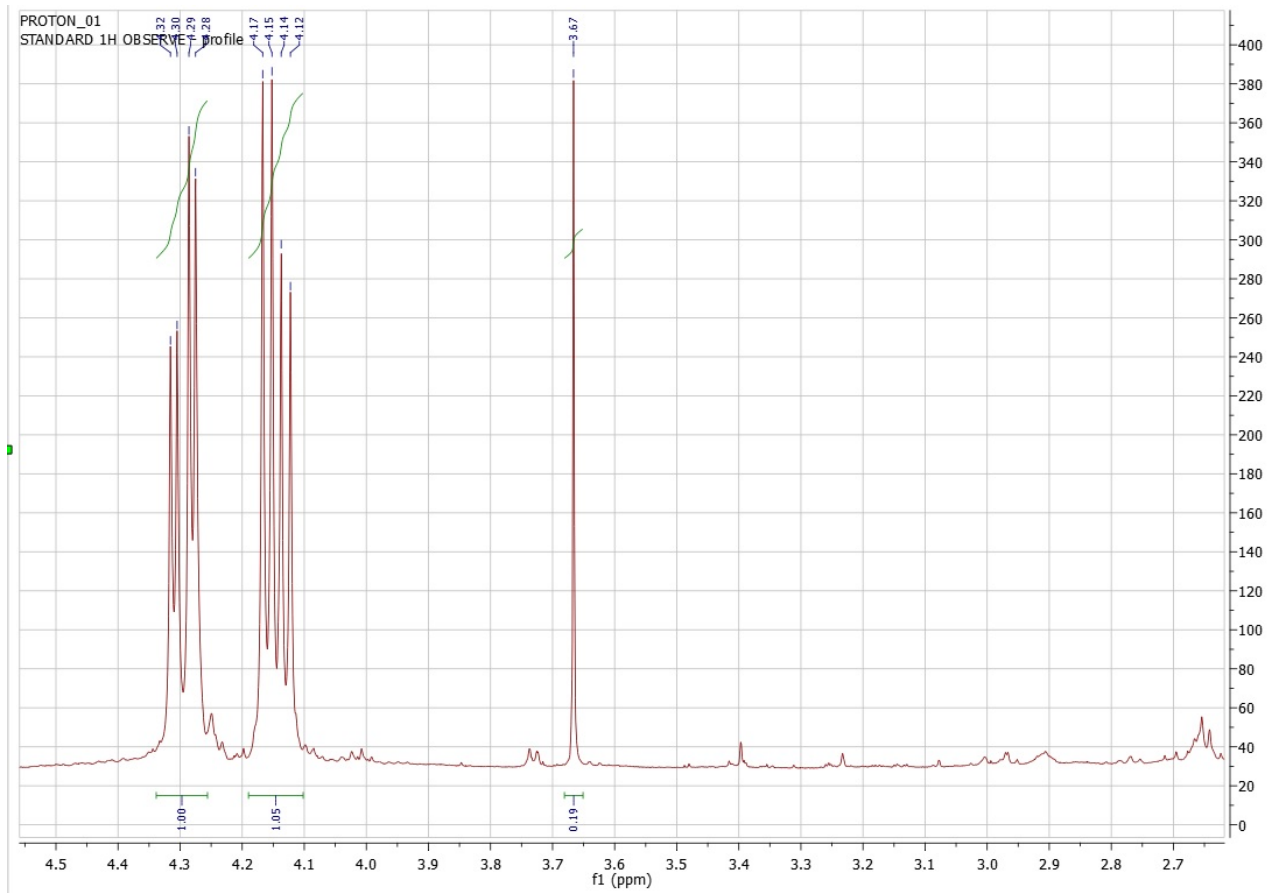


Figura 56: Reação com proporção de 20 % em massa de cat:óleo de amendoim e catalisador calcinado à 300 °C.

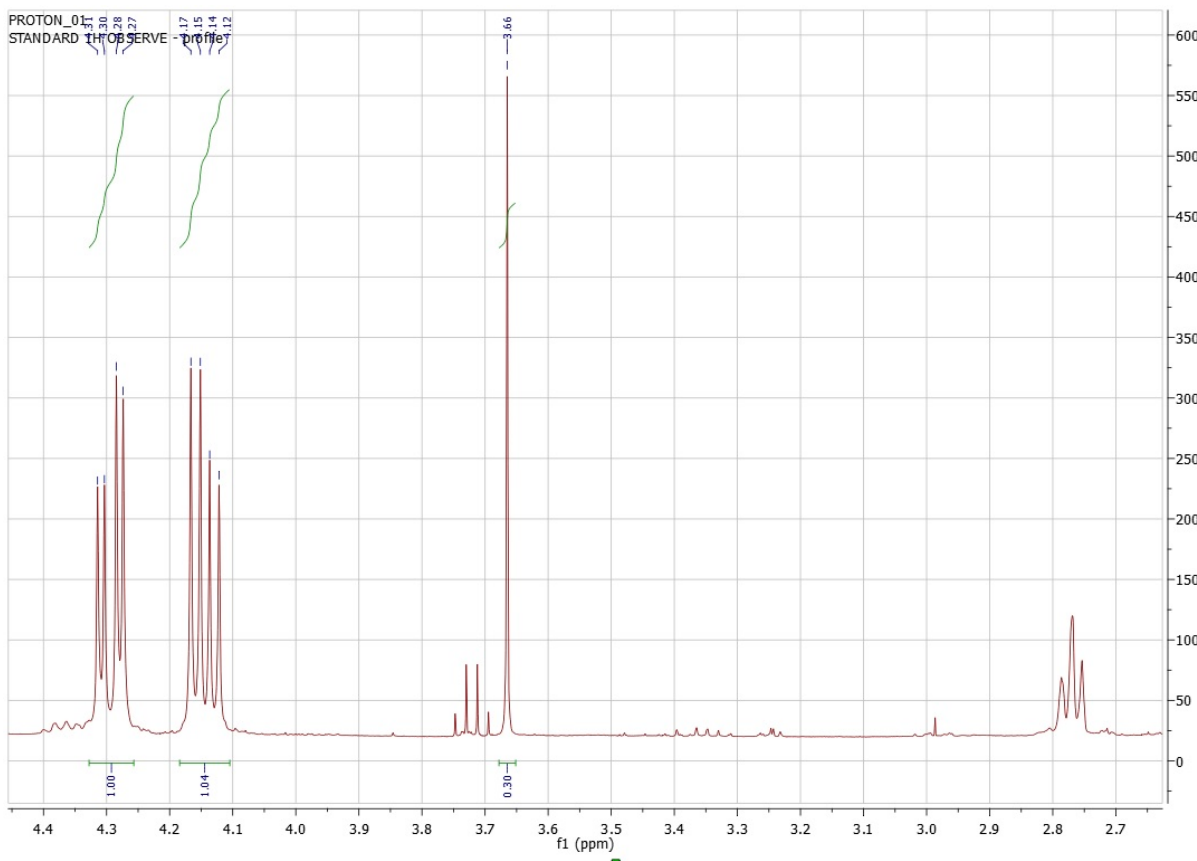


Figura 57: Reação com proporção de 100 % em massa de cat:óleo de amendoim e catalisador calcinado à 300 °C.