

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA – UNESP
FACULDADE DE CIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA



MONOGRAFIA DE CONCLUSÃO DE CURSO (MCC)

TÍTULO: “Estudos sobre a utilização de pentóxido de nióbio nanoestruturado na produção de biodiesel”

Orientado: José Henrique Lázaro de Carvalho

Orientador: Prof. Dr. Luiz Carlos da Silva Filho

BAURU - SP

JANEIRO / 2016

“ESTUDOS SOBRE A UTILIZAÇÃO DE PENTÓXIDO DE NIÓBIO NANOESTRUTURADO NA PRODUÇÃO DE BIODIESEL”

Monografia apresentada ao Departamento de Química da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” – UNESP, como pré-requisito para obtenção de Licenciatura em Química, orientada pelo prof. Dr. Luiz Carlos da Silva Filho

Orientado: José Henrique Lázaro de Carvalho

Orientador: Prof. Dr. Luiz Carlos da Silva Filho

BAURU - SP

JANEIRO / 2016

“O avanço da ciência decorre de sua direção rumo a um objetivo remoto e, no entanto, atingível, o de sempre descobrir problemas novos, mais profundos e mais gerais e de sujeitar suas respostas, sempre a testes provisórios, a testes sempre renovados e sempre mais rigorosos.”

Karl Raimund Popper - Filósofo Austríaco (1902-1994)

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, gostaria de agradecer aos meus pais, Rosa Virgínia e Walter, pelo amor incondicional, carinho, dedicação e compreensão, e por terem me dado a melhor educação que eu poderia ter. Obrigado por me apoiarem e construírem meu ser.

Agradeço ao meu irmão Lucas, por ser meu melhor amigo. Obrigado pela sua companhia e pela simplicidade das suas brincadeiras que fazem a tristeza nunca ter vez.

Às minhas avós Alaide (Vó Laide) e Maria Ignez (Vó Nezita) pelo amor, proteção e carinho.

Aos meus familiares em especial aos meus primos: Ana Flávia, Fernando, João, Júlia, Juliana, Letícia, Luiz e Natália pela infância maravilhosa e inesquecível que guardo sempre na memória.

Ao meu orientador, prof. Luiz Carlos, pela paciência, confiança e esforço empreendido nesta jornada.

A Bruna Bregadiolli e ao prof. Manoel por todo o auxílio, incentivo e paciência e por aguentarem minha chuva constante de e-mails.

Aos meus amigos e companheiros de laboratório: Bruno (Fish), Gabriel (Rancharia), Giovanny (Geleia), Lucas (Tribulus), Mayara (Santos), Paula (Boshiro), Vitor (Cabeludo) e Willian (Monstro), pela amizade, brincadeiras e apoio de sempre.

Aos meus amigos unespianos: Bruno, Caio, Carol, Fabíola, Francienni, Jéssica, Maithe, Marquinho, Paulinha, Sarah e Vinícius pela amizade, por me acolherem e me ensinarem a conviver com pessoas diferentes de mim e que contribuíram e contribuem para o meu crescimento.

Aos mestres da minha vida, que contribuíram para a minha formação científica, pensamento crítico e visão de mundo.

Um agradecimento, seguido de um pedido de desculpas, a qualquer pessoa, que por uma falha da memória, esqueci de mencionar aqui, mas que sabe que no fundo do coração que está contemplado nesse parágrafo.

E por último, mas não menos importante, à força criadora que rege o mundo independentemente de qual seja o nome dado pelas pessoas.

RESUMO

Na catálise heterogênea inúmeros elementos como o titânio e o ferro já foram estudados como catalisadores nanométricos, mas pouco se sabe sobre a utilização do nióbio nanométrico em catálise. As partículas nanoestruturadas têm características físico-químicas intrínsecas e distintas com grande potencial de utilização em escala industrial. O Brasil possuindo a maior reserva mundial conhecida de nióbio tem o grande desafio de criar tecnologias pioneiras com o metal. O biodiesel é um combustível alternativo e renovável substituto do diesel comum. Por ser biodegradável, não tóxico e ter emissões de CO₂ inferiores ao diesel comum contribui com o meio ambiente e com a independência em relação ao petróleo. O objetivo desse trabalho foi inicialmente sintetizar partículas nanométricas de pentóxido de nióbio (Nanoesferas, nanobastões, nanofibras, nanocubos) a partir da técnica sol-gel. A caracterização das diferentes estruturas nanométricas obtidas foram realizadas utilizando diferentes técnicas analíticas como Difractometria de Raios X (DRX), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). O óxido de nióbio nanométrico sintetizado será empregado como catalisador heterogêneo na síntese de biodiesel a partir do óleo comercial de soja, verificando detalhadamente qual é o efeito da morfologia apresentada (Nanoesferas, nanobastões, nanofibras, nanocubos) no rendimento da síntese de biodiesel, comparando esses resultados com os já descritos na literatura para o óxido de nióbio amorfo e outros catalisadores óxidos. O biodiesel obtido foi caracterizado e quantificado por sistema de cromatografia gasosa equipado com detector FID.

Palavras-chave: Compostos de nióbio, catálise heterogênea, biodiesel, transesterificação.

ABSTRACT

In heterogeneous catalysis, numerous elements such as titanium and iron have been studied as nanoscale catalysts, but little is known about the use of niobium in nano-catalysis. The nanostructured particles have intrinsic and different physicochemical characteristics with great potential for use in industrial scale. Brazil having the largest known worldwide niobium reserve has the great challenge of creating pioneering technologies with the metal. Biodiesel is an alternative fuel and renewable substitute for regular diesel. Being biodegradable, non-toxic and have CO₂ emissions lower than regular diesel, it contributes to the environment and to the independence from oil. The aim of this work was initially synthesize nanoscale particles of niobium pentoxide (Nanospheres, nanorods, nanofibers, nanocubes) from the sol-gel technique. The characterization of different nanoscale structures obtained was performed using different analytical techniques such as x-ray diffraction (XRD) and Scanning Electron Microscopy (SEM). The synthesized nanometer niobium oxide will be used as a heterogeneous catalyst in biodiesel synthesis from commercial soybean oil, checking in detail what the effect of morphology is presented (Nanospheres, nanorods, nanofibers, nanocubes) in the yield of biodiesel synthesis, comparing these results with those already described in literature for the amorphous niobium oxide and other oxide catalysts. The biodiesel obtained was characterized by gas chromatography system equipped with a FID detector.

Keywords: Niobium compounds, heterogeneous catalyst, biodiesel, transesterification.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Exemplo de estrutura de um triglicerídeo contendo aleatoriamente uma cadeia saturada, uma monoinsaturada e outra poli-insaturada.	5
Figura 2: DRX das amostras sinterizadas em diferentes temperaturas.	20
Figura 3: Ficha cristalográfica (JCPDS 28-0317) da fase hexagonal do Nb ₂ O ₅	21
Figura 4: Ficha cristalográfica (JCPDS 30-0873) da fase ortorrômbica do Nb ₂ O ₅	21
Figura 5: Micrografias geradas das amostras de pentóxido de nióbio sintetizadas pelo método sol-gel e calcinadas em 400, 500 e 700°C ampliadas em 5000 vezes.	22
Figura 6: Curva analítica obtida após a injeção de 1,0 uL de solução-padrão de palmitato de metila.	25
Figura 7: Curva analítica obtida após a injeção de 1,0 uL de solução-padrão de estearato de metila.	26
Figura 8: Curva analítica obtida após a injeção de 1,0 uL de solução-padrão de oleato de metila.	27
Figura 9: Curva analítica obtida após a injeção de 1,0 uL de solução-padrão de linoleato de metila.	28
Figura 10: Curva analítica obtida após a injeção de 1,0 uL de solução-padrão de linolenato de metila.	29
Figura 11: Cromatograma obtido após a injeção de 1,0 uL da solução-estoque padrão contendo os ésteres palmitado de metila (1), estearato de metila (2), oleato de metila (3), linoleato de metila (4) e linolenato de metila (5).	31
Figura 12: Cromatograma obtido após a injeção de 1,0 uL da reação de transesterificação utilizando NbCl ₅ como catalisador.	32
Figura 13: Cromatograma obtido após a injeção de 1,0 uL da reação de transesterificação diluída em heptano (1:1000) utilizando NbCl ₅ como catalisador contendo os ésteres palmitado de metila (1), estearato de metila (2), oleato de metila (3), linoleato de metila (4) e linolenato de metila (5).	33
Figura 14: Cromatograma obtido após a injeção de 1,0 uL da reação de transesterificação utilizando Nb ₂ O ₅ comercial e amorfo como catalisador contendo os ésteres palmitado de metila (1), estearato de metila (2), oleato de metila (3), linoleato de metila (4) e linolenato de metila (5).	34
Figura 15: Cromatograma obtido após a injeção de 1,0 uL da reação de transesterificação utilizando SG400 (nano Nb ₂ O ₅ calcinado em 400 °C) como catalisador contendo os ésteres palmitado de metila (1), estearato de metila (2), oleato de metila (3), linoleato de metila (4) e linolenato de metila (5).	35
Figura 16: Cromatograma obtido após a injeção de 1,0 uL da reação de transesterificação utilizando SG500 (nano Nb ₂ O ₅ calcinado em 500 °C) como catalisador contendo os ésteres palmitado de metila (1), estearato de metila (2), oleato de metila (3), linoleato de metila (4) e linolenato de metila (5).	36
Figura 17: Cromatograma obtido após a injeção de 1,0 uL da reação de transesterificação utilizando SG600 (nano Nb ₂ O ₅ calcinado em 600 °C) como catalisador contendo os ésteres palmitado de metila (1), estearato de metila (2), oleato de metila (3), linoleato de metila (4) e linolenato de metila (5).	37
Figura 18: Cromatograma obtido após a injeção de 1,0 uL da reação de transesterificação utilizando SG700 (nano Nb ₂ O ₅ calcinado em 700 °C) como catalisador contendo os ésteres palmitado de metila (1), estearato de metila (2), oleato de metila (3), linoleato de metila (4) e linolenato de metila (5).	38
Figura 19: Cromatograma obtido após a injeção de 1,0 uL da reação de transesterificação utilizando SG800 (nano Nb ₂ O ₅ calcinado em 800 °C) como catalisador contendo os ésteres palmitado de metila (1), estearato de metila (2), oleato de metila (3), linoleato de metila (4) e linolenato de metila (5).	39
Figura 20: Mecanismo proposto para a transesterificação usando catalisadores de nióbio.	40

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1: Principais ésteres metílicos obtidos na síntese de biodiesel. A nomenclatura usual dos ésteres é $Cx:y$, onde x = nº de átomos de carbono na cadeia graxa e y = nº de insaturações	6
Tabela 2: Composição de ácidos graxos do óleo de soja e algumas propriedades.	7
Tabela 3: Dados dos rendimentos obtidos das resinas após calcinação em diferentes temperaturas, partindo de aproximadamente 2,6 g de $NbCl_5$	18
Tabela 4: Dados obtidos do Índice de Saponificação (IS).	23
Tabela 5: Dados obtidos do índice de acidez (IA).	23
Tabela 6: Resultados obtidos nas determinações ensaiadas para os testes preliminares do óleo de soja obtidos e comparados com a literatura acadêmica e resolução da Anvisa.	24
Tabela 7: Dados obtidos por meio das injeções de solução-estoque de palmitato de metila e curva analítica.	26
Tabela 8: Dados obtidos por meio das injeções de solução-estoque de estearato de metila e curva analítica.	27
Tabela 9: Dados obtidos por meio das injeções de solução-estoque de oleato de metila e curva analítica.	28
Tabela 10: Dados obtidos por meio das injeções de solução-estoque de linoleato de metila e curva analítica.	29
Tabela 11: Dados obtidos por meio das injeções de solução-estoque de linolenato de metila e curva analítica.	30
Tabela 12: Dados obtidos por meio da injeção de 1,0 uL da reação de transesterificação diluída em heptano (1:1000) utilizando $NbCl_5$ como catalisador.	33
Tabela 13: Dados obtidos por meio da injeção de 1,0 uL da reação de transesterificação utilizando Nb_2O_5 comercial e amorfo como catalisador.	34
Tabela 14: Dados obtidos por meio da injeção de 1,0 uL da reação de transesterificação utilizando SG400 (nano Nb_2O_5 calcinado em 400 °C) como catalisador.	35
Tabela 15: Dados obtidos por meio da injeção de 1,0 uL da reação de transesterificação utilizando SG500 (nano Nb_2O_5 calcinado em 500 °C) como catalisador.	36
Tabela 16: Dados obtidos por meio da injeção de 1,0 uL da reação de transesterificação utilizando SG600 (nano Nb_2O_5 calcinado em 600 °C) como catalisador.	37
Tabela 17: Dados obtidos por meio da injeção de 1,0 uL da reação de transesterificação utilizando SG700 (nano Nb_2O_5 calcinado em 700 °C) como catalisador.	38
Tabela 18: Dados obtidos por meio da injeção de 1uL da reação de transesterificação utilizando SG800 (nano Nb_2O_5 calcinado em 800 °C) como catalisador.	39
Tabela 19: Dados obtidos a partir do cálculo dos rendimentos das reações de transesterificação utilizando diferentes catalisadores dispostos em ordem decrescente.	40

ÍNDICE DE ESQUEMAS

Esquema 1: Reação geral para produção de Biodiesel.	4
Esquema 2: Reação de saponificação genérica de óleos e gorduras.	14
Esquema 3: Reação de formação das nanopartículas de Nb ₂ O ₅ pelo método sol-gel.	19

ÍNDICE DE EQUAÇÕES

Equação 1: Índice de Saponificação (IS).....	15
Equação 2: Índice de Acidez (IA).....	15
Equação 3: Teor de ácidos graxos livre.....	15
Equação 4: Valor de Éster (VE).	16
Equação 5: Cálculo número de mols de triglicerídeo.	16
Equação 6: Cálculo massa molar real do triglicerídeo.	16
Equação 7: Cálculo do rendimento da reação de transesterificação.	16

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

C16:0	Palmitato de metila
C18:0	Estearato de metila
C18:1	Oleato de metila
C18:2	Linoleato de metila
C18:3	Linolenato de metila
DRX	Difratometria de Raios X
MEV	Microscopia Eletrônica de Verredura
GC-FID	Cromatografia Gasosa com detector de ionização de chama
IS	Índice de Saponificação
IA	Índice de Acidez
VE	Valor de Éster
% FFA	<i>Free Fatty Acids</i> - Teor de Ácidos Graxos Livres
n _{TG}	Número de mols de triglicerídeo
MM _{TG}	Massa molar de triglicerídeo
SG400	Nanoestrutura de pentóxido de nióbio calcinada em 400° C
SG500	Nanoestrutura de pentóxido de nióbio calcinada em 500° C
SG600	Nanoestrutura de pentóxido de nióbio calcinada em 600° C
SG700	Nanoestrutura de pentóxido de nióbio calcinada em 700° C
SG800	Nanoestrutura de pentóxido de nióbio calcinada em 800° C

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
1.1. Sobre o nióbio	1
1.2. Petróleo e biocombustíveis: um breve histórico	3
1.3. Biodiesel e o emprego de óxidos de nióbio e seus derivados na reação de transesterificação	4
1.4. O emprego de catalisadores nanoestruturados em química orgânica	9
2. OBJETIVOS	11
2.1. Objetivos gerais	11
3. PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS	12
3.1. Materiais e Reagentes	12
3.2. Instrumentação e análises	12
3.2.1. GC-FID	12
3.2.2. Difratometria de Raios-X (DRX)	13
3.2.3. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	13
3.3. Procedimento geral para síntese de pentóxido de nióbio nanométrico	13
3.4. Análises preliminares do óleo de soja	14
3.4.1. Índice de Saponificação (IS)	14
3.4.2. Índice de Acidez (IA) e Valor de Éster (VE) para o óleo de soja	15
3.4.3. Massa molar real do triglicerídeo	16
3.5. Procedimento geral para síntese do biodiesel	17
3.6. Preparação das soluções-padrão estoque de ésteres metílicos de ácidos graxos	17
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	18
4.1. Síntese de pentóxido de nióbio nanométrico	18
4.2. Caracterização físico-química do pentóxido de nióbio nanométrico	19
4.2.1. Difratometria de Raios-X (DRX)	19
4.2.2. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	22
4.3. Análises preliminares do óleo de soja	23
4.3.1. Índice de Saponificação (IS)	23
4.3.2. Índice de Acidez (IA) e Valor de Éster (VE) para o óleo de soja	23
4.3.3. Massa molar real do triglicerídeo	24
4.4. Otimização cromatográfica para a determinação dos ésteres metílicos de ácidos graxos presentes no biodiesel do óleo de soja	25
4.4.1. Curva analítica da solução-estoque de ésteres metílicos de ácidos graxos	25
4.4.2. Análise e quantificação dos ésteres metílicos de ácidos graxos das reações de transesterificação	30
5. CONCLUSÃO	41
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	42

1. INTRODUÇÃO

1.1. Sobre o nióbio

O nióbio foi originalmente chamado de Columbium (Cb) por Hatchett em 1802¹. Um dos seus minerais mais importantes o $[(\text{Fe},\text{Mn})(\text{Nb},\text{Ta})_2\text{O}_6]$ é chamado de columbita devido a essa primeira denominação². O metal então foi renomeado para niobium por Rose em 1844³ e então niobe. A IUPAC em 1949-1950 adotou oficialmente o nome niobium (nióbio em português) com o símbolo Nb para o elemento⁴. O nióbio é um metal de transição de número atômico 41, massa atômica relativa 92,096, pertencendo ao mesmo grupo do vanádio (V) e do tântalo (Ta) na tabela periódica. O primeiro é utilizado em muitas aplicações conhecidas em Síntese Orgânica⁵.

O Brasil é o detentor das maiores reservas mundiais de nióbio, além de ser o maior produtor mundial desse elemento, possuindo 98% das reservas estimadas em torno de $3,5 \times 10^9$ t⁶. As reservas nacionais de Nióbio estão localizadas em quatro estados: Amazonas (São Gabriel da Cachoeira), Roraima (na área da reserva indígena “Raposa Serra do Sol”), Minas Gerais (Araxá e Tapira) e Goiás (Ouvidor e Catalão)⁶. A produção brasileira de nióbio é em torno de 105.000 t/ano, ou seja, 96% da produção mundial⁷. Outros países produtores de nióbio são o Canadá, Austrália, Nigéria, Ruanda, Moçambique, Rep. Dem. do Congo e Etiópia⁶. Estes dados mostram uma extraordinária supremacia do Brasil nesses aspectos⁶. Assim, nada seria mais natural que a química do nióbio fosse desenvolvida por brasileiros.

O nióbio é altamente oxofílico^{5, 6}. Seu estado de oxidação varia entre -3 e +5, este sendo o mais comum⁷. O metal pode facilmente acomodar diferentes ligantes

¹ HATCHETT, C. PHIL. **An Analysis of a Mineral Substance from North America, Containing a Metal Hitherto Unknown** *Trans.* 1802. Vol. 92, p. 49-66.

² LACERDA, JR., 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**, 2012, p. 19-27.

³ ROSE, H. P. **Ueber die Zusammensetzung der Tantalite und ein im Tantalite von Baiern enthaltenes neues**, 1844, p. 317-341.

⁴ GREENWOOD, N. N. **Vanadium to dubnium: from confusion through clarity to complexity**, 2003, p. 5-11.

⁵ HIRAO, T. **Vanadium in Modern Organic Synthesis**, 1997, p. 2707.

⁶ PAYTON, P. H. **Kirk Othmer Encyclopedia**, 1981, p 820-840.

⁷ HUBERT-PFALZGRAF, L. G. **Niobium and Tantalum: Inorganic and Coordination Chemistry**, 1996, p. 2444.

possuindo uma variedade de número de coordenações^{8,9}. Devido a esta propriedade, sua química organometálica é muito rica⁸.

O nióbio nunca ocorre na natureza na sua forma livre de metal¹⁰, e sim como uma mistura de óxidos metálicos como as columbitas $(\text{Fe/Mn})(\text{Nb/Ta})_2\text{O}_6$ e o pirocloro $\text{NaCaNb}_2\text{O}_6\text{F}$. Já o NbCl_5 pode ser preparado de várias maneiras diferentes, mas a mais fácil é a cloração direta do nióbio metálico a $300\text{--}350^\circ\text{C}$ ¹⁰. Este composto é disponível comercialmente.

Muitos pesquisadores concentram suas atenções nas aplicações industriais de nióbio e seus compostos para produção de catalisadores industriais^{11, 12, 13, 14}, e muitas outras. Devido a sua alta resistência à corrosão e alta condutividade elétrica, o nióbio é ideal para aplicações químicas e metalúrgicas^{10,12}. Dentre estas aplicações podemos destacar:

1. Catálise Heterogênea – componentes de catalisadores ou adicionados em pequenas quantidades a catalisadores.
2. Tecnologia Nuclear – indústria espacial e aeronáutica (ligas nióbio-alumínio-titânio).
3. Supercondutividade – magnetos (liga nióbio-estanho).
4. Indústria Eletrônica – capacitores.
5. Cerâmicas.
6. Implante ósseo e suturas internas – é completamente inerte aos fluidos corpóreos.
7. Indústria ótica.

Contudo, de 85 a 90% da produção mundial de nióbio é aplicada na indústria do aço na forma de ligas de ferro-nióbio, que podem conter de 40 a 70% de nióbio^{15,16}.

⁸ WIGLEY, D. E. **Niobium and Tantalum: Organometallic Chemistry**, 1996, p. 2462.

⁹ CARDIN, D. J. **Niobium**, 1995.

¹⁰ SCHLEWTIZ, J. H. **Niobium and Niobium Compounds**, 2009, p. 1-27.

¹¹ NOWAK, I.; ZIOLEK, M. **Niobium Compounds: Preparation, Characterization, and Application in Heterogeneous Catalysis**, 1999, p. 3603–3624.

¹² **Departamento Nacional de Produção Mineral (DNPM)**.

¹³ TANABE, K.; OKAZAKI, S. **Various reactions catalyzed by niobium compounds and materials**, 1995, p. 191-218.

¹⁴ 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**, 1997.

¹⁵ ECKERT, J.; STARCK, H. C. **Niobium and Niobium Compounds**, 1996, p. 251.

¹⁶ FAIRBROTHER, F. **The Chemistry of Niobium and Tantalum**, 1967.

1.2. Petróleo e biocombustíveis: um breve histórico

O petróleo foi descoberto acidentalmente em 1859, na Pensilvânia (EUA). Na época seu maior uso era na produção de querosene de iluminação. Porém, já no início no século XX, motores a Diesel já eram mostrados ao público, estes apresentavam injeção direta e podiam ser alimentados por óleos vegetais e também óleo de peixe¹⁷.

Com o advento dos motores a Diesel de injeção direta na década de 50 o petróleo adquiriu uma grande importância mundial. Essa dependência do óleo cru também custou caro ao planeta na primeira crise do petróleo entre 1973 e 1974, que elevou o seu preço em mais de 300 %. Essa crise, entretanto, representou um verdadeiro marco na história energética mundial. Governantes, cientistas e a sociedade em geral se dedicariam em duas principais ações: a da conservação e economia de energia; e dos usos de fontes alternativas de energia¹⁷.

No Brasil, essas ações deram origem ao Programa Proálcool, comandado pelo secretário de Tecnologia Industrial professor José Walter Batista Vidal. O principal foco da época era a criação de tecnologia para adaptar motores movidos a diesel e outros combustíveis fósseis para o uso de combustíveis de origem vegetal, principalmente o etanol de cana-de-açúcar. Neste contexto, o país passou a produzir etanol em larga escala, sendo que na década de 80, quase 80 % dos veículos produzidos no país eram fabricados com motores a álcool etílico¹⁷.

Entretanto, em meados da década de 90, com a estabilidade do preço do petróleo o governo brasileiro arquivaria estudos relacionados com combustíveis alternativos, enquanto a comunidade europeia investia com sucesso em novas tecnologias sustentáveis como o biodiesel de óleo de canola (colza)¹⁷. Pesquisadores afirmam que se na época as pesquisas não tivessem sido paralisadas, hoje, provavelmente, o Brasil seria independente de combustíveis fósseis e talvez não tão suscetíveis a crises internacionais de preços¹⁸.

¹⁷ BIODIESELBR.COM. **História do Biodiesel.**

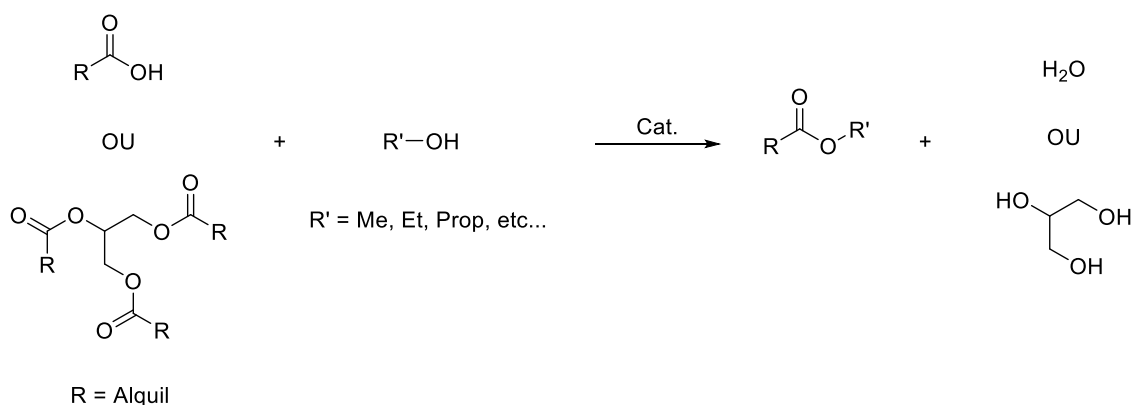
¹⁸ SUAREZ, P., A., Z., MENEGHETTI, S., P. **70º Aniversário do Biodiesel em 2007: Evolução Histórica e Situação Atual no Brasil**, 2007, p. 2068-2071.

1.3. Biodiesel e o emprego de óxidos de níbio e seus derivados na reação de transesterificação

O biodiesel é um combustível alternativo ao diesel, fabricado a partir de fontes naturais renováveis como os óleos vegetais e gorduras animais, sendo também biodegradável e não tóxico. O biodiesel possui baixos índices de emissões e, portanto, é ambientalmente benéfico^{19,20}, já que o aumento contínuo do uso do petróleo intensifica a poluição local do ar e contribui para o aquecimento global causado pela alta emissão CO₂ na atmosfera²¹.

Devido à instabilidade e as grandes variações nos preços do petróleo cru, fontes limitadas do óleo fóssil e preocupações ambientais, o foco na produção de biocombustíveis vem sendo renovado nos últimos anos²⁰, sendo que o biodiesel também tem potencialidade para reduzir o nível de poluentes e o de potenciais agentes carcinogênicos¹⁹, presente nos óleos fósseis.

Um considerado número de estudos vem sendo desenvolvido para promover a produção de Biodiesel através da reação de esterificação e/ou transesterificação (**Esquema 1**) de óleos vegetais e animais para a produção de um substituto para o diesel fóssil²¹. O Biodiesel pode ser preparado a partir da reação de ácidos graxos ou triglicerídeos (**Figura 1**) com um álcool na presença de um catalisador.



Esquema 1: Reação geral para produção de Biodiesel.

¹⁹ KRAWCZYK, T., **Biodiesel-alternative fuel makes inroads but hurdles remain**, 1996. p-801-829.

²⁰ MA, F., MILFORD A. H., **Biodiesel production: a review**, 1999, p.1–15.

²¹ SHAY, E.G. **Diesel fuel from vegetable oils: Status and opportunities**. 1993, p. 227-242.

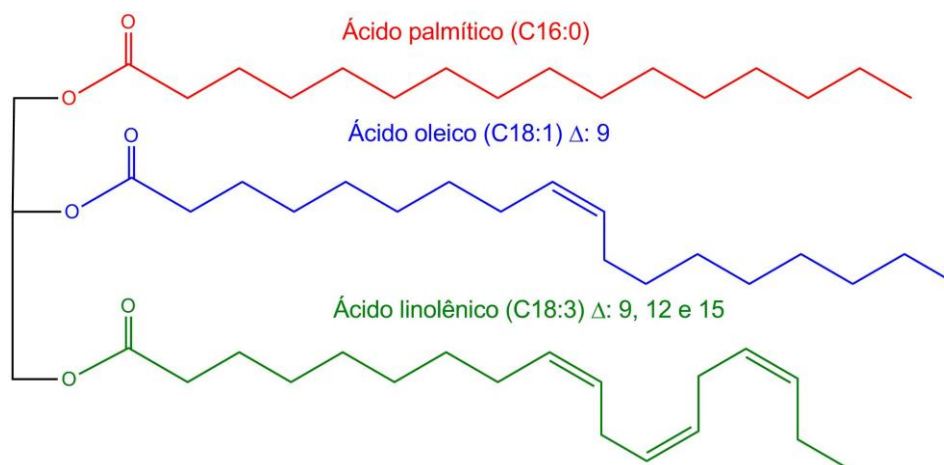


Figura 1: Exemplo de estrutura de um triglicerídeo contendo aleatoriamente uma cadeia saturada, uma monoinsaturada e outra poli-insaturada.

Fonte: Produção Autoral.

Os principais ésteres metílicos obtidos na síntese do biodiesel se encontram na **Tabela 1**. A reação pode ser catalisada por bases (NaOH, KOH carbonatos e correspondentes alcóxidos), ácidos (sulfúrico, clorídrico e sulfônico), óxido metálicos (TiO₂, SnO₂, ZnO, etc) e ou enzimas (Lipases)^{21, 22, 23}. Devido à reação ser reversível, um excesso de álcool é usado para deslocar o equilíbrio no sentido dos produtos²⁴ (**Esquema 1**). A transesterificação é a principal rota industrial para a produção de biodiesel no Brasil e no mundo²⁵.

²¹ SHAY, op. cit.

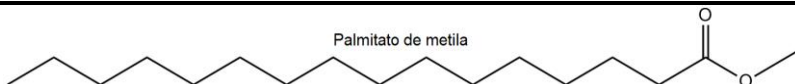
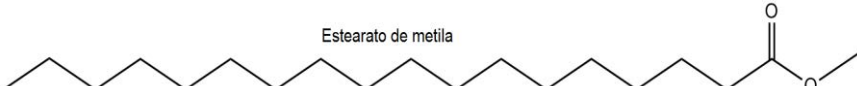
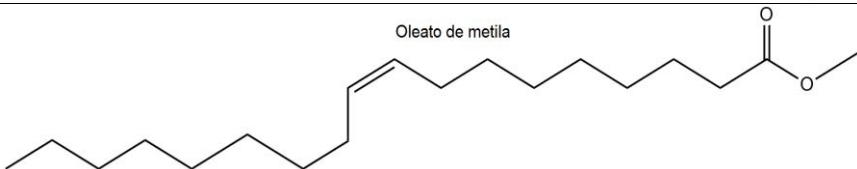
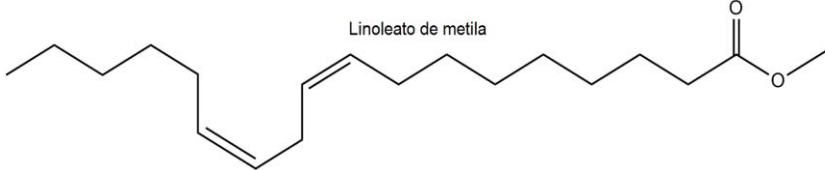
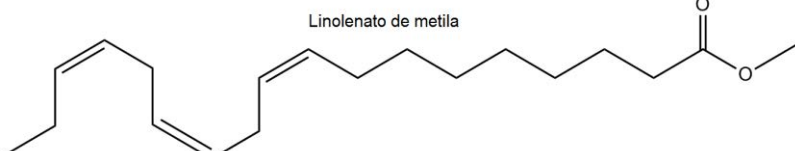
²² SINGH, D., BHOI, R., GANESH, A., MAHAJANI, S. **Synthesis of Biodiesel from Vegetable Oil Using Supported Metal Oxide Catalysts**, 2014, p. 2743-2753.

²³ SILVA, M. J.; CARDOSO, A. L. J. **Heterogeneous Tin Catalysts Applied to the Esterification and Transesterification Reactions**, 2013, p. 11.

²⁴ MA, F., op. cit.

²⁵ SUAREZ, P. A. Z.; MENEGHETTI, S. M. P.; MENEGHETTI, M. R.; WOLF, C. R. **Transformação de triglicerídeos em combustíveis, materiais poliméricos e insumos químicos: algumas aplicações da catálise na oleoquímica**. 2007, p. 667-673.

Tabela 1: Principais ésteres metílicos obtidos na síntese de biodiesel. A nomenclatura usual dos ésteres é Cx:y, onde x = nº de átomos de carbono na cadeia graxa e y = nº de insaturações

Éster	Nome e estrutura molecular	MM (g/mol)
C16:0	 Palmitato de metila	270,50
C18:0	 Estearato de metila	298,50
C18:1	 Oleato de metila	296,50
C18:2	 Linoleato de metila	294,50
C18:3	 Linolenato de metila	292,50

As principais fontes de óleos vegetais utilizadas na produção de biodiesel são: o de palma, soja, girassol, coco, colza e tungue, entre outras. Óleo de algas, bactérias e fungos também estão sendo investigadas²⁶. No Brasil, o óleo de soja e o sebo bovino são as matérias primas mais largamente utilizadas industrialmente^{27, 28}. Na **Tabela 2** é mostrada a composição, em termos da proporção de ácidos graxos presentes nos óleos, nas principais fontes utilizadas para a produção de Biodiesel.

²⁶ SHAY, op. cit.

²⁷ **Sítio do Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel.**

²⁸ MORETTO, E.; FETT, R. **Tecnologia de Óleos e Gorduras Vegetais**, 1998.

Tabela 2: Composição de ácidos graxos do óleo de soja e algumas propriedades.

Óleo vegetal	Composição do ácido graxo, em % de massa									Valor Ácido ^a	Phos. ppm ^b	Valor Peróxido ^c
	16:0	18:0	20:0	22:0	24:0	18:1	22:1	18:2	18:3			
Milho	11,67	1,85	0,24	0,00	0,00	25,16	0,00	60,60	0,48	0,11	7,00	18,4
Semente de algodão	28,33	0,89	0,00	0,00	0,00	13,27	0,00	57,51	0,00	0,07	8,00	64,8
Crambe	2,07	0,70	2,09	0,80	1,12	18,86	58,51	9,00	6,85	0,36	12,00	26,5
Amendoim	11,38	2,39	1,32	2,52	1,23	48,28	0,00	31,95	0,93	0,20	9,00	82,7
Colza	3,49	0,85	0,00	0,00	0,00	64,40	0,00	22,30	8,23	1,14	18,00	30,2
Soja	11,75	3,15	0,00	0,00	0,00	23,26	0,00	55,53	6,31	0,20	32,00	44,5
Girassol	6,08	3,26	0,00	0,00	0,00	16,93	0,00	73,73	0,00	0,15	15,00	10,7

a. Valores ácidos estão em miligramas de KOH necessários para neutralizar os ácidos graxos livres em 1g de amostra

b. Conteúdo de fostatídeo (goma) varia em proporção direta ao valor de fósforo

c. Valores de peróxido miliequivalentes de peróxido por 1000g de amostra de óleo, que oxida iodeto de potássio nas condições do teste.

Adaptado de Fangrui Ma et al.

Os álcoois que podem ser usados na produção do biodiesel são metanol, etanol, propanol, butanol e amílico. Metanol e etanol são usados com mais frequência, especialmente o metanol devido ao seu baixo custo e propriedades físicas e químicas (polaridade e menor cadeia carbônica) mais vantajosas²⁹. Entretanto, apesar dessas características do metanol, o uso do etanol torna-se muito atrativo do ponto de vista ambiental. O etanol possui baixa toxicidade e é produzido a partir de fontes renováveis como a cana de açúcar³⁰. A reação pode ser catalisada por bases, ácidos ou enzimas. As bases incluindo NaOH, KOH, carbonatos e correspondentes alcóxidos, e os ácidos, sulfúrico, clorídrico e sulfônico são os catalisadores mais utilizados. Lipases também podem ser usadas como biocatalisadores.

A transesterificação alcalina é muito mais rápida do que a ácida e mais empregada industrialmente³¹. Entretanto, o uso catalítico de ácidos e bases na produção de biodiesel gera alguns inconvenientes como a corrosão e a emulsificação respectivamente³². Para minimizar esses problemas, tentativas de utilizar catalisadores de Lewis metálicos, homo e heterogêneos, têm sido empregados e investigados na reação de esterificação e/ou transesterificação de ácidos graxos e

²⁹ MA, F., op. cit.

³⁰ DUPONT, J., SUAREZ, P. A. Z., MENEGHETTI, M. R., SIMONI M. P. MENEGHETTI, S. M. P. **Catalytic production of biodiesel and diesel-like hydrocarbons from triglycerides**, 2009, p. 1258-1265.

³¹ WRIGHT, H.J., SEGUR, J.B., CLARK, H.V., COBURN, S.K., LANGDON, E.E., DUPUIS, R.N. **A report on ester interchange**, 1944, p. 145-148.

³² DEMIRBAS, A. **Biodiesel from vegetable oils via transesterification in supercritical methanol**, 2002, p. 2349-2356.

triglicerídeos^{33, 34}. Sistemas heterogêneos são ativos para álcoois de maior cadeia carbônica, atingindo conversões superiores a 95 %, onde nem catalisadores ácidos nem básicos são eficazes, não produzindo corrosão nem emulsão. Além disso, as utilizações dos ácidos de Lewis facilitam o reuso e a recuperação do catalisador^{35, 36}.

Alguns catalisadores como ferro, paládio e nióbio oferecem vantagens por serem heterogêneos. Os catalisadores heterogêneos apresentam estabilidade (química e térmica), boa acessibilidade e porosidade, fato que pode ser evidenciado pela ancoragem dos grupos orgânicos em seus sítios ativos, além disso, podem ser recuperados e reaproveitados. Assim, o desenvolvimento de catalisadores nanoestruturados em geral emerge como soluções sustentáveis em relação às estruturas amorfas. Essas partículas apresentam maior superfície de contato, aumentando a exposição dos reagentes no sítio ativo produzindo maiores rendimentos em situações reacionais mais brandas³⁷.

Os óxidos de nióbio e seus derivados foram descritos como um catalisador compatível para várias reações orgânicas^{38,39}. Recentemente Brandão e colaboradores²⁸ descreveram a utilização do óxido de Nióbio amorfo na reação de esterificação do óleo de soja obtendo um rendimento máximo de apenas 36% após 60 minutos de reação, e um rendimento de apenas 3% para a reação de transesterificação do mesmo óleo. As propriedades, métodos de síntese e aplicações das nanoestruturas de pentóxido de nióbio e seus filmes finos foram descritas em: células solares e diodos emissores de luz, dispositivos de detecção em geral, baterias e supercapacitores, além de dispositivos eletrocromáticos⁴⁰.

³³ SUAREZ op. cit.

³⁴ FUKUDA, H.; KONDO, A.; NODA H. **Biodiesel fuel production by transesterification of oils**, 2001. p. 405–416.

³⁵ MACEDO, C. C. S.; ABREU, F. R.; TAVARES, A. P.; ALVES, M. B.; ZARA, L. F.; RUBIM J. C.; SUAREZ, P. A. Z. **New Heterogeneous Metal-Oxides Based Catalyst for Vegetable Oil Transesterification**, 2006, p. 1291-1296.

³⁶ ABREU, F. R.; ALVES, M. B.; MACÊDO, C. C. S.; ZARA, L. F.; SUAREZ, P. A. Z. **New multi-phase catalytic systems based on tin compounds active for vegetable oil transesterification reaction**. 2005, p. 263-267.

³⁷ POLSHETTIWAR, V, VARMA, R.S. **Green chemistry by nano-catalysis**, 2010, p. 743-754.

³⁸ GUO, C.; QIAN, Z. **Acidic and catalytic properties of niobic acid crystallized at low temperature**, 1993, p. 379-385.

³⁹ GONZALEZ, W. A.; NUNES, P. P.; FERREIRA, M. S.; MARTINS, E. P.; REGUERA, F. M.; PASTURA, N. M. R.; **Encontro de Energia no Meio Rural**.

⁴⁰ RANI, R. A.; ZOOLFAKAR, A. S.; O'MULLANE, A. P.; AUSTIN, M. W.; KALANTAR-ZADEH, K. **Thin films and nanostructures of niobium pentoxide: fundamental properties, synthesis methods and applications**, 2014, p. 15683-15703.

1.4. O emprego de catalisadores nanoestruturados em química orgânica

Em síntese orgânica, diferentes processos utilizando catalisadores nanoestruturados já foram relatados na literatura^{41,42,43}. Pour e colaboradores estudaram a conversão de CO₂ e H₂ em hidrocarbonetos utilizando a técnica de Fischer-Tropsch na presença de catalisadores óxidos nanoestruturados de Fe/Cu/La. Neste estudo, os pesquisadores obtiveram um rendimento de 79.1 % utilizando os óxidos nanoestruturados, frente aos 61.2 % dos óxidos comercialmente disponíveis⁴¹. R. B. Mane et al. descreveram um método para a hidrogenólise seletiva da glicerina formando 1,2-propanodiol empregando como catalisador óxidos misto de Cu e Al nanoestruturados, obtendo um rendimento de 47 %, superior à média de 20 % obtido por meio dos óxidos amorfos⁴⁴.

Por fim, M. W. Paixão e colaboradores, empregaram um catalisador de hematita (Fe₃O₄) dopado com Nb₂O₅ nanoestruturado em uma reação multicomponente de Biginelli visando a síntese de derivados de 1,4-dihidropirimidinonas. O resultado foi um rendimento de 99 % utilizando 0.1 mol % de catalisador para a mistura de hematita e óxido de nióbio nanoestruturado, bem superior aos 60% obtido pela adição de 0.6% em mol de hematita pura⁴⁵. Contudo, até o momento, não é descrito na literatura a utilização de óxido de nióbio nanométrico para a produção de biodiesel a partir de ácidos graxos livres e/ou triglicerídeos. Com base neste fato, foi realizado neste trabalho o desenvolvimento e a aplicação do óxido de Nióbio nanométrico com diferentes estruturas (Nanoesferas, nanobastões, nanofibras, etc.) na produção de biodiesel, verificando detalhadamente qual foi o efeito da morfologia apresentada no tempo reacional e no rendimento da síntese de biodiesel a partir do óleo comercial de soja. Esta proposta se justificou, pois, a utilização de materiais nanoestruturados fornecem a estes óxidos novas propriedades

⁴¹ POUR, A. N.; HOUSAINDOKHT, M. R.; TAYYARI, S. F.; ZARKESH, J. **Fischer-Tropsch synthesis by nano-structured iron catalyst**, 2010, p. 284-292.

⁴² MANE, R. B.; HENGNE, A. M.; GHALWADKAR, A. A.; VIJAYANAND, S.; MOHITE, P. H.; POTDAR, H. S.; RODE, C. V. **Cu:Al Nano Catalyst for Selective Hydrogenolysis of Glycerol to 1,2-Propanediol**, 2010, p. 141-147.

⁴³ LIMA, C. G. S.; SILVA, S.; GONÇALVES, R. H.; LEITE, E. R.; SCHWAB, R. S.; CORRÊA, A. G.; PAIXÃO, M. W. **Highly Efficient and Magnetically Recoverable Niobium Nanocatalyst for the Multicomponent Biginelli Reaction**, 2014, p. 3455-3463.

⁴⁴ MANE, R. B., op. cit.

⁴⁵ LIMA, C. G. S., op. cit.

(estabilidade térmica, acessibilidade dos sítios ativos, porosidade, etc.) dependendo do tamanho da partícula e da morfologia⁴⁶.

⁴⁶ RANI, R. A., op. cit.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivos gerais

O objetivo deste trabalho consiste em sintetizar e caracterizar óxidos nanométricos de pentóxido de nióbio para utilizá-los como catalisadores do tipo ácido de Lewis e determinar sua eficiência na reação de transesterificação do óleo comercial de soja.

3. PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

3.1. Materiais e Reagentes

O pentacloreto de nióbio (NbCl_5) foi obtido como doação da Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração (CBMM) ao Laboratório de Síntese Orgânica e Processos (LaSOP – UNESP - Bauru). O pentóxido de nióbio (Nb_2O_5) amorfo e comercial foi adquirido da Sigma-Aldrich Chemical Company (USA).

Óleo de soja refinado comercial.

Os padrões de palmitato de metila, estearato de metila, oleato de metila, linoleato de metila e linolenato de metila foram adquiridos junto a Sigma-Aldrich Chemical Company (USA).

Metanol (grau P.A./ACS) obtido da LabSynth, hexano (grau P.A./ACS) obtido da Dinâmica, heptano (grau HPLC) obtido da Sigma-Aldrich, ácido acético glacial obtido da Merk S.A, butanol (grau P.A./ACS) obtido da LabSynth, sulfato de magnésio anidro obtido da Inpex, cloreto de sódio, hidróxido de sódio e hidróxido de potássio obtidos da Dinâmica, biftalato de potássio, solução de fenolftaleína e água destilada.

Vidrarias (balão de fundo redondo com uma, duas e/ou três bocas, condensador, proveta, pipeta volumétrica, pipeta graduada, bureta, pipeta Pasteur, béquer, Erlenmeyer, funil de separação, funil, filtro, etc.) e equipamentos (Chapa de aquecimento, rotoevaporador, sonicador ultrassônico, bomba de vácuo, forno de aquecimento, estufa) de laboratório.

3.2. Instrumentação e análises

3.2.1. GC-FID

Para determinar, caracterizar e quantificar os ésteres metílicos de ácidos graxos foi empregado um sistema de cromatografia gasosa, equipado com amostrador automático, detector de ionização de chama (*Flame Ionization Detector* – FID), uma coluna cromatográfica Elite-Wax (30 m x 0,25 mm DI x 0,25 μm) de fase estacionária polar de PEG (polietilenoglicóis), conectada a uma coluna de proteção de 5m x 0,53mm DI e seringa de injeção com capacidade de 5,0 μL com agulha de 0,47 mm DI. O método padronizado utilizou injeção de 2,0 μL com tipo de injeção POC

(*Programmable on-column*), *split* de razão 1:20, fluxo de N₂ em 450 mL/min, rampa de temperatura do forno primeiramente até 100 °C, sem razão, com permanência de 1,5 min, posteriormente aquecendo até 220 °C, com razão de 30 °C/min, com permanência de 1,5 min, finalizando aquecendo até 223 °C, com razão de 30° C/min, com permanência de 3,5 min e temperatura do *liner* em 250° C. O sistema cromatográfico gasoso modelo Clarus 600 foi adquirido junto a PerkinElmer (Waltham, MA, USA). Equipamento situado no Laboratório de Síntese Orgânica e Processos (LASOP – Unesp – Campus Bauru).

3.2.2. Difractometria de Raios X (DRX)

A difratometria de raios-X foi realizada em um equipamento difratômetro Rigaku RINT2000 com radiação CuK α , utilizando 40 kV e 20 mA. Equipamento situado na Central de Laboratórios de Pesquisa I (CASCA I – Unesp - Campus Bauru).

3.2.3. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura foi realizada utilizando equipamento EVOLS15 – Zeiss. Equipamento situado na Central de Laboratórios de Pesquisa IV (CASCA IV – Unesp - Campus Bauru).

3.3. Procedimento geral para síntese de pentóxido de nióbio nanométrico

As amostras de pentóxido de nióbio nanométricas foram preparadas por meio da técnica sol-gel, utilizando o protocolo de Schmitt et. al⁴⁷. Esta técnica é conhecida por obter partículas nanoestruturadas com tamanho uniforme. Na técnica de sol-gel, foi necessário a calcinação das resinas para obtenção dos pós. Em um béquer, 30 mL de álcool *n*-butílico e 6 mL de ácido acético foram misturados. Aproximadamente 2,6 g de pentacloreto de nióbio foram adicionados à solução. A solução transparente e pouco viscosa foi deixada em agitação até homogeneização e emergida em banho ultrassônico de bancada (132 W e 40 Hz) por 60 min. A reação foi concentrada até

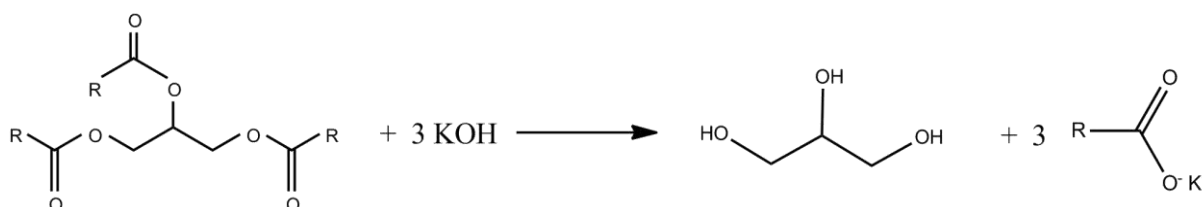
⁴⁷ SCHMITT, M., HEUSING, S., AEGERTER, M. A., PAWLICK, A., AVELLANED, C. **Electrochromic properties of Nb₂O₅ sol-gel coatings**, 1998, p. 9-17.

aproximadamente $\frac{1}{4}$ de seu volume. A resina final, amarelada e viscosa, foi calcinada em diferentes temperaturas, de 400 a 800 °C por 60 min, com rampa de aquecimento de 10 °C/min. Os rendimentos dos pós foram variáveis em aproximadamente 1 g.

3.4. Análises preliminares do óleo de soja

3.4.1. Índice de Saponificação (IS)

Conforme método padronizado e adaptado^{48,49,50}, dissolveu-se aproximadamente 3 g de óleo de soja em 10 mL de etanol e transferiu-se para um balão de fundo redondo. Em seguida, 25 mL de solução de KOH metanólico 0,5 mol/L padronizada foi adicionada ao conteúdo do balão sob agitação constante. O sistema foi equipado com condensador e mantido em refluxo durante uma hora. Um experimento em branco é simultaneamente realizado da mesma forma. Ambas as reações (**Esquema 2**) foram esfriadas a temperatura ambiente e lavou-se o interior dos condensadores com água destilada.



Esquema 2: Reação de saponificação genérica de óleos e gorduras.

Fonte: Produção Autoral.

Então ambas as soluções foram tituladas com H₂SO₄ previamente padronizado (0,5 N) até o ponto de viragem utilizando fenolftaleína como indicador. A diferença entre o ensaio (A) e o branco (B) fornece o volume de H₂SO₄ equivalente ao KOH utilizado na saponificação da massa de óleo pesada, conforme a **Equação 1** abaixo, onde 56 é a massa de KOH.

⁴⁸ AOCS Method Cd 3-25 – Saponification Value. In: (Ed.). **Official methods and recommended practices of the American Oil Chemists' Society**, 1990.

⁴⁹ LUBRIZOL TEST PROCEDURE TP-TM-006C. **Determination of Saponification Value**. Edition: June 17, 2015.

⁵⁰ FRIEDLI, A. E. **Modified saponification procedure described**, 1990.

$$IS = \frac{(B - A) \times C_{H_2SO_4} \times 56}{m}$$

Equação 1: Índice de Saponificação (IS)

3.4.2. Índice de Acidez (IA) e Valor de Éster (VE) para o óleo de soja

Dissolveu-se exatamente 1,0023 g do óleo comercial de soja em 50 mL de álcool etílico num Erlenmeyer de 125 mL com aquecimento brando. Titulou-se a mistura com solução de KOH 0,05 mol/L utilizando fenolftaleína como indicador até completo desaparecimento da cor rósea do meio. O índice de acidez (IA) é uma forma indireta de mensurar a quantidade de ácidos livres no óleo, sendo expressa pela seguinte **Equação 2**:

$$IA = \frac{V \times C_{KOH} \times 56}{m}$$

Equação 2: Índice de Acidez (IA)

Pelo índice de acidez, é possível calcular o teor de ácidos graxos livres (%FFA, do inglês Free Fatty Acids) (**Equação 3**), conforme procedimento padrão⁵¹.

$$\%FFA = IA \times 0,503$$

Equação 3: Teor de ácidos graxos livre.

O valor de éster (VE) refere-se à quantidade de KOH que efetivamente saponificou o total de éster no óleo, ou seja, é referente à quantidade real de triglicerídeo, descontado a quantidade de ácidos graxos livre. É calculado pela diferença entre o IS e IA (**Equação 4**):

⁵¹ AOCS Method Cd 3d-63 – Acid Value. In: (Ed.). **Official methods and recommended practices of the American Oil Chemists' Society**, 1990.

$$VE = IS - IA$$

Equação 4: Valor de Éster (VE).

3.4.3. Massa molar real do triglicerídeo

Sabendo-se que o índice de acidez é muito baixo e não tem efeito quantitativo nos cálculos, pode ser desprezado e por meio do valor de éster pode-se calcular a massa molar real do triglicerídeo (MM_{TG}) utilizado (**Equações 5 e 6**), baseado na estequiometria do **Esquema 1**.

$$n_{TG} = \frac{n_{KOH}}{3}$$

Equação 5: Cálculo número de mols de triglicerídeo.

$$MM_{TG} = \frac{1000}{n_{TG}}$$

Equação 6: Cálculo massa molar real do triglicerídeo.

Com a elucidação da massa molar real do triglicerídeo é possível determinar o rendimento de uma reação de transesterificação (**Esquema 1**) a partir da soma das quantidades de ésteres metílicos de uma amostra de biodiesel por meio do método cromatográfico otimizado neste trabalho e utilizando a **Equação 7**, abaixo.

$$\% \text{ Rendimento} = \frac{\sum \frac{m_{EM}}{MM_{EM}}}{\frac{m_{TG}}{MM_{TG}} \times 3} \times 100$$

Equação 7: Cálculo do rendimento da reação de transesterificação.

3.5. Procedimento geral para síntese do biodiesel

Um balão de fundo redondo de três bocas de 50 mL, contendo 10 g de óleo de soja foi previamente aquecido a aproximadamente 65-70 °C em banho de silicone sob agitação magnética. Concomitantemente o catalisador foi preparado adicionando 0,15 g (5% molar) do composto de nióbio em 4,5 mL de metanol anidro num pequeno béquer e mantido sobre agitação magnética por aproximadamente 15 min. A solução catalítica foi então adicionada ao óleo, mantendo a reação em refluxo por 4 horas. O produto foi lavado 3x com água destilada para eliminação de metanol e pentóxido de nióbio residual, posteriormente o produto foi extraído com hexano num funil de separação. Uma última lavagem foi feita com solução saturada de NaCl. A solução em hexano foi seca com Na₂SO₄ e rotoevaporada, rendendo aproximadamente 7,8 g de produto. O produto apresentou aspecto límpido, cor amarelo clara, muito parecida com o óleo vegetal.

3.6. Preparação das soluções-padrão estoque de ésteres metílicos de ácidos graxos

As soluções padrões foram preparadas, dissolvendo-se quantidades conhecidas de palmitato, estearato, oleato, linoleato e linolenato de metila em heptano (grau HPLC) obtendo a concentração de 50 g/L. As soluções depois foram diluídas para curva de calibração nas concentrações de 25; 12,5; 6,25; 3,125 e 1,5625 g/L.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Síntese de pentóxido de nióbio nanométrico

Após a reação e a retirada das resinas do forno, os pós foram moídos e triturados em almofariz e pistilo, devidamente estocados e etiquetados. Com exceção da resina calcinada em 400 °C que apresentou coloração preta, todos os outros pós apresentaram coloração branca. Isso ocorreu devido ao fato da temperatura não ter sido suficiente para calcinar toda a parte orgânica residual da resina, alterando a semelhança dos rendimentos atômicos dos pós. A **Tabela 3** abaixo apresenta os rendimentos em massa das amostras sintetizadas.

Tabela 3: Dados dos rendimentos obtidos das resinas após calcinação em diferentes temperaturas, partindo de aproximadamente 2,6 g de NbCl₅.

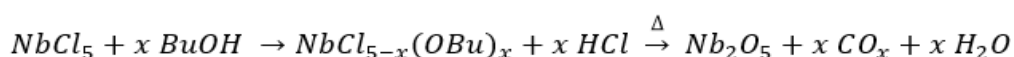
Amostra	Rendimento (g)
SG-400	2,23
SG-500	1,12
SG-600	1,05
SG-700	0,99
SG-800	1,08

Os pós foram posteriormente submetidos a caracterizações físico-químicas (DRX, MEV).

4.2. Caracterização físico-química do pentóxido de nióbio nanométrico

4.2.1. Difractometria de Raios X (DRX)

A resina precursora foi tratada termicamente a 400, 500, 600, 700 e 800 °C. O pó tratado a 400 °C apresentou coloração escura (preto), a qual é um indicativo da presença de carbono residual do alcóxido formado a partir da solução precursora do processo sol-gel, conforme apresentado no **Esquema 3**. Entretanto, quando tratados a partir de 500 °C, os pós apresentaram coloração branca sugerindo a completa decomposição de material orgânico.



Esquema 3: Reação de formação das nanopartículas de Nb₂O₅ pelo método sol-gel.

Os pós sintetizados foram caracterizados por Difractometria de Raios X (DRX), uma técnica de caracterização estrutural que possibilita acompanhar a evolução e identificação das fases cristalinas formadas; todos os difratogramas estão apresentados na **Figura 2**, na mesma escala de intensidade. O difratogramas obtidos para o pentóxido de nióbio comercial apresenta um halo de difração característico para materiais amorfos. Porém, quando as amostras são tratadas em 400 e 500 °C, os difratogramas indicam picos característicos da fase cristalina hexagonal (JCPDS 28-0317, **Figura 3**). A partir da amostra tratada a 500 °C e mais evidentemente nas amostras tratadas acima de 600 °C observa-se o crescimento de uma segunda fase cristalina, denotada pelo símbolo • na **Figura 2**, de acordo com a fase cristalina ortorrômbica (JCPDS 30-0873, **Figura 4**).

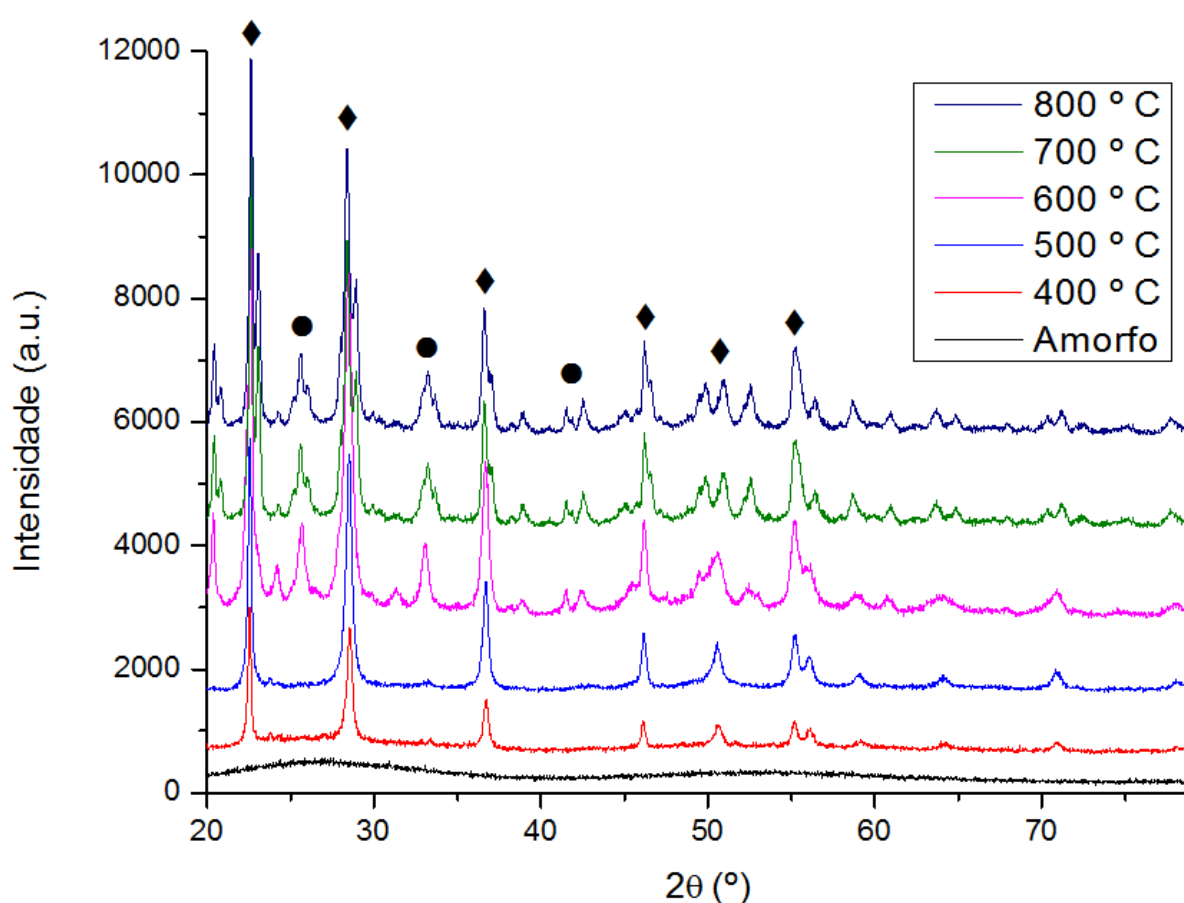


Figura 2: DRX das amostras sinterizadas em diferentes temperaturas.

O aumento da temperatura de 700 a 800 °C parece não aumentar a intensidade dos picos de carácter ortorrômbico. Pela análise dos difratogramas verifica-se também que a intensidade relativa dos picos de difração aumenta com a elevação da temperatura a partir de 400 °C e que os pós calcinados acima de 600 °C apresentam alta cristalinidade. Isto sugere que, no intervalo de temperatura estudado, o aumento da temperatura de tratamento térmico melhora a cristalinidade do material. É evidente, portanto, uma correlação entre os processos de cristalização da fase e eliminação dos componentes orgânicos.

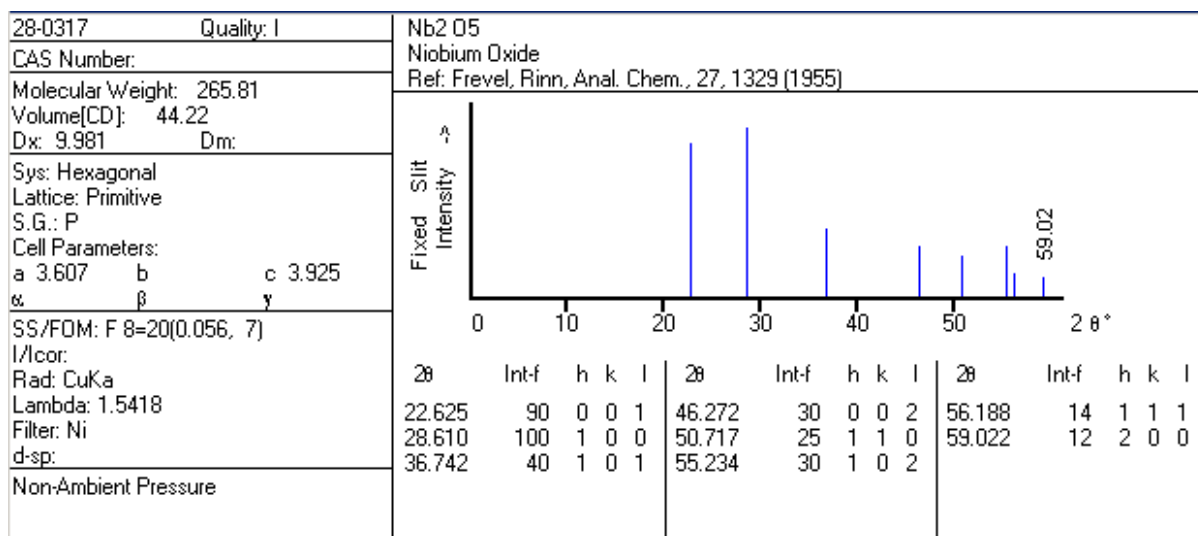


Figura 3: Ficha cristalográfica (JCPDS 28-0317) da fase hexagonal do Nb₂O₅.

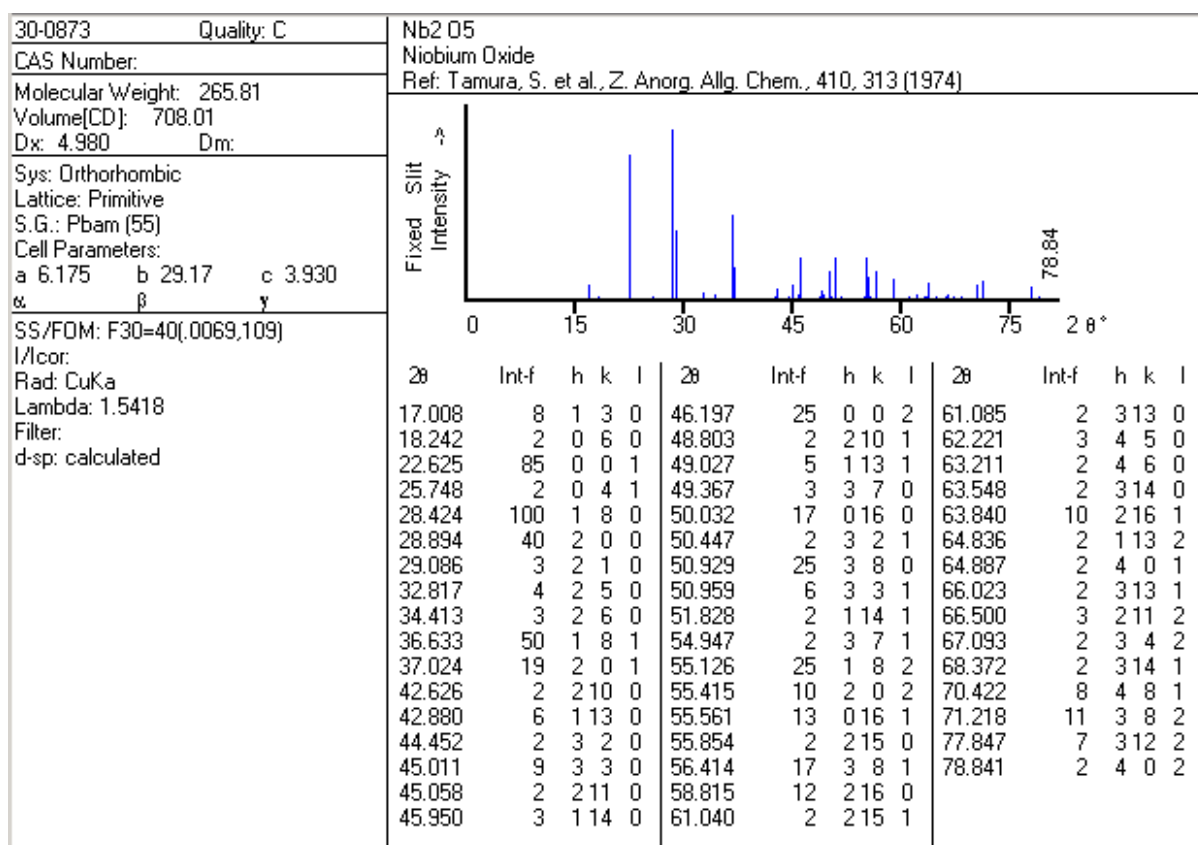


Figura 4: Ficha cristalográfica (JCPDS 30-0873) da fase ortorrômbica do Nb₂O₅.

4.2.2. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A caracterização morfológica foi feita através de microscopia eletrônica de varredura, MEV. Os pós sinterizados a 400, 500 e 700 °C por 1 h foram analisados. As imagens (**Figura 5**) revelam que em menores temperaturas as partículas apresentam-se com forma de quadriláteros equiângulos de 0,2 a 1 µm de tamanho e, de acordo com o aumento da temperatura de tratamento térmico, essas partículas coalescem e dão origem a estruturas aglomeradas e de forma esférica com tamanhos variando entre 0,2 a 2 µm.

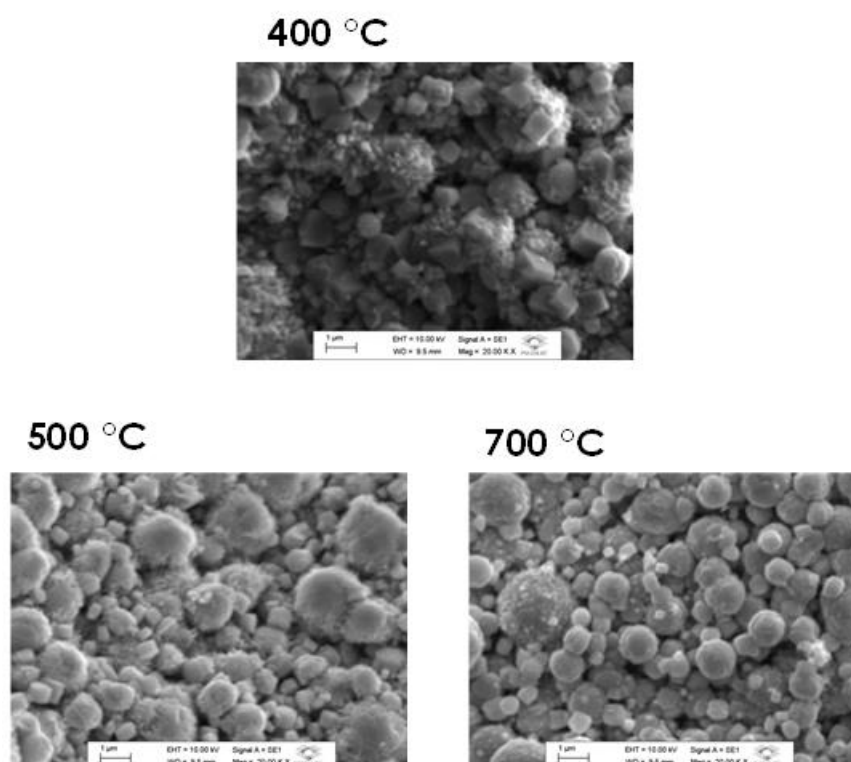


Figura 5: Micrografias geradas das amostras de pentóxido de nióbio sintetizadas pelo método sol-gel e calcinadas em 400, 500 e 700°C ampliadas em 5000 vezes.

As micrografias para as amostras calcinadas em 600 e 800° C, além da amostra amorfa e comercial não ficaram prontas em tempo hábil para serem apresentados neste trabalho.

4.3. Análises preliminares do óleo de soja

4.3.1. Índice de Saponificação (IS)

Com os valores médios obtidos após triplicata (**Tabela 4**), foi possível calcular o índice de saponificação do óleo de soja utilizando a **Equação 1**.

Tabela 4: Dados obtidos do Índice de Saponificação (IS).

Volume da Amostra (A)	13,6 mL
Volume do Ensaio em Branco (B)	34,2 mL
Concentração H₂SO₄ padronizado	0,4825 N
Massa da amostra de óleo (m)	3,0167 g

$$IS = \frac{(34,2 - 13,6) \times 0,4825 \times 56}{3,0167} = 190,77 \text{ mg KOH/g}$$

4.3.2. Índice de Acidez (IA) e Valor de Éster (VE) para o óleo de soja

Com os valores médios obtidos após triplicata (**Tabela 5**), foi possível calcular o índice de acidez (IA), teor de ácidos livres (%FFA) e o Valor de Éster (VE) do óleo de soja utilizando as **Equações 2, 3 e 4**.

Tabela 5: Dados obtidos do índice de acidez (IA).

Volume gasto	0,2 mL
Concentração KOH	0,05 mol/L
Massa da amostra de óleo	1,0023 g

$$IA = \frac{0,2 \times 0,05 \times 56}{1,0023} = 0,558 \text{ mg KOH/g}$$

$$\%FFA = IA \times 0,503 = 0,28 \% \text{ de ácidos graxos livres}$$

O valor de éster (VE) refere-se à quantidade de KOH que efetivamente saponificou o total de éster no óleo de soja, ou seja, é referente à quantidade real de triglicerídeo, descontado a quantidade de ácidos graxos livre. É calculado pela diferença entre o IS e IA, segundo a **Equação 4**.

$$VE = IS - IA$$

$$VE = 190,77 - 0,558$$

$$VE = 190,21 \text{ mg KOH/g}$$

4.3.3. Massa molar real do triglicerídeo

Para 1000 g de óleo, 190,21 g de KOH são gastos para saponificá-lo, portanto, usando as **Equações 5 e 6**, tem-se:

$$n_{TG} = \frac{n_{KOH}}{3} = \frac{190,21}{3 \times 56} = 1,1322 \text{ mols}$$

$$MM_{TG} = \frac{1000}{1,1322} = 883,23 \text{ g/mol}$$

Os resultados preliminares do óleo de soja demonstraram-se satisfatórios para as reações de transesterificação propostas deste trabalho. O Índice de Saponificação (IS) de 190,77 mg de KOH/g, Índice de Áidez (IA) de 0,28 % e a Massa Molar de Triglicerídeos (MM_{TG}) de 883,23 g/mol cumprem as determinações qualitativas encontrada na literatura⁵² e da Anvisa⁵³ como demonstrado na **Tabela 6**.

Tabela 6: Resultados obtidos nas determinações ensaiadas para os testes preliminares do óleo de soja obtidos e comparados com a literatura acadêmica e resolução da Anvisa.

Parâmetro	Valor Obtido	Valor de Referência ^{52, 53}
Índice de Saponificação (IS)	190,77 mg de KOH/g	189 - 195
Índice de Acidez (IA)	0,28 %	Máximo 0,3 %
Massa Molar de Triglicerídeo	883,23 g/mol	870 - 890

⁵² KNOTHE, G., GERPEN, J. V., KRAHL, J., RAMOS, L. P. **Manual de Biodiesel**, 2006.

⁵³ Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) - Resolução RDC nº 482, de 23 de setembro de 1999 . **Aprova o Regulamento Técnico para Fixação de Identidade e Qualidade de Óleos e Gorduras Vegetais**, 1999.

4.4. Otimização cromatográfica para a determinação dos ésteres metílicos de ácidos graxos presentes no biodiesel do óleo de soja

4.4.1. Curva analítica da solução-estoque de ésteres metílicos de ácidos graxos

As **Figuras 6 a 10** e as **Tabelas 7 a 11** abaixo apresentam as curvas analíticas obtidas após a injeção de 1,0 μL de soluções-estoque contendo os ésteres metílicos dos seguintes ácidos graxos: palmitato de metila, estearato de metila, oleato de metila, linoleato de metila e linolenato de metila.

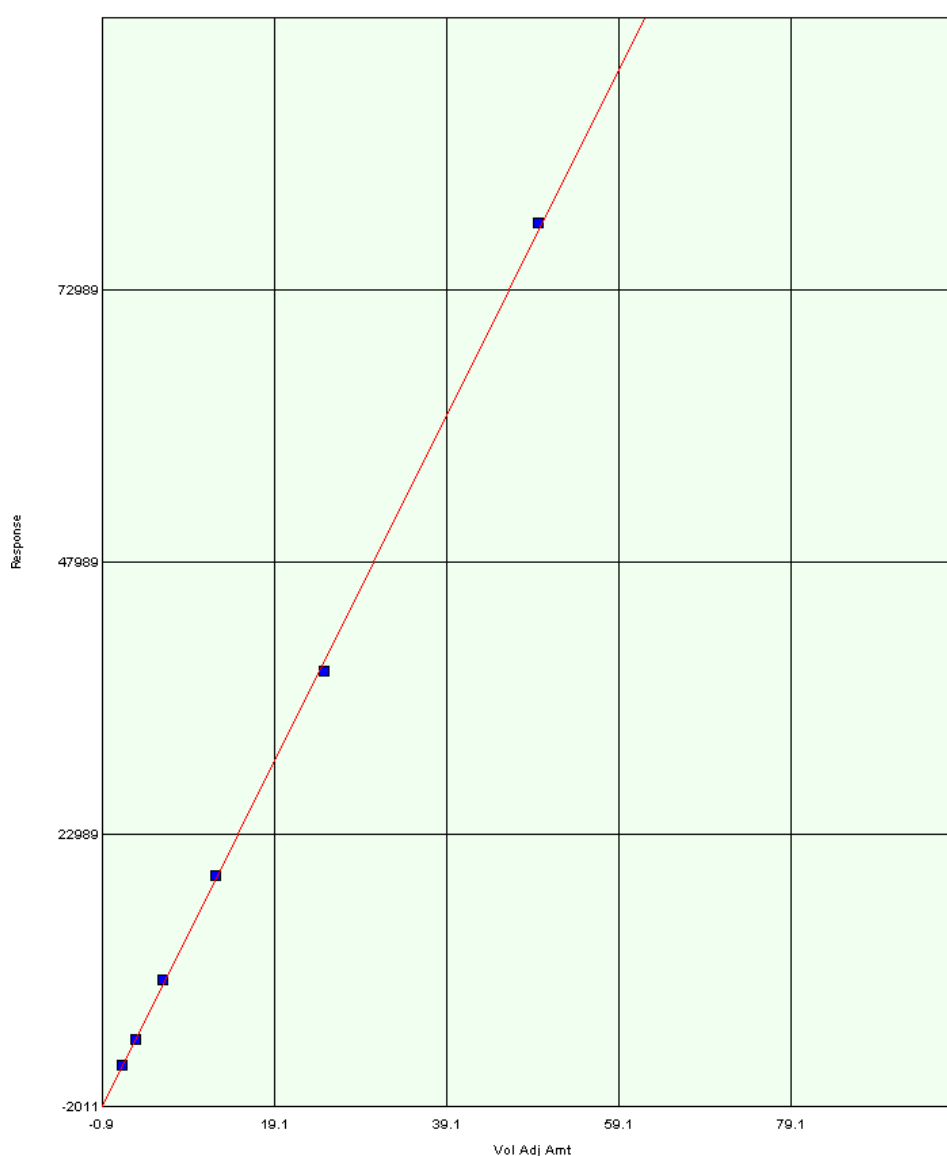


Figura 6: Curva analítica obtida após a injeção de 1,0 μL de solução-padrão de palmitato de metila.

Tabela 7: Dados obtidos por meio das injeções de solução-estoque de palmitato de metila e curva analítica.

Concentração (g.L ⁻¹)	Área (uV*s)	Curva Analítica	R ²
1,5625	1852,517804	Y = 1582,566 X + 478,939	0,999694
3,125	4302,251235		
6,25	9766,849921		
12,5	19295,982564		
25	38076,731020		
50	79125,145716		

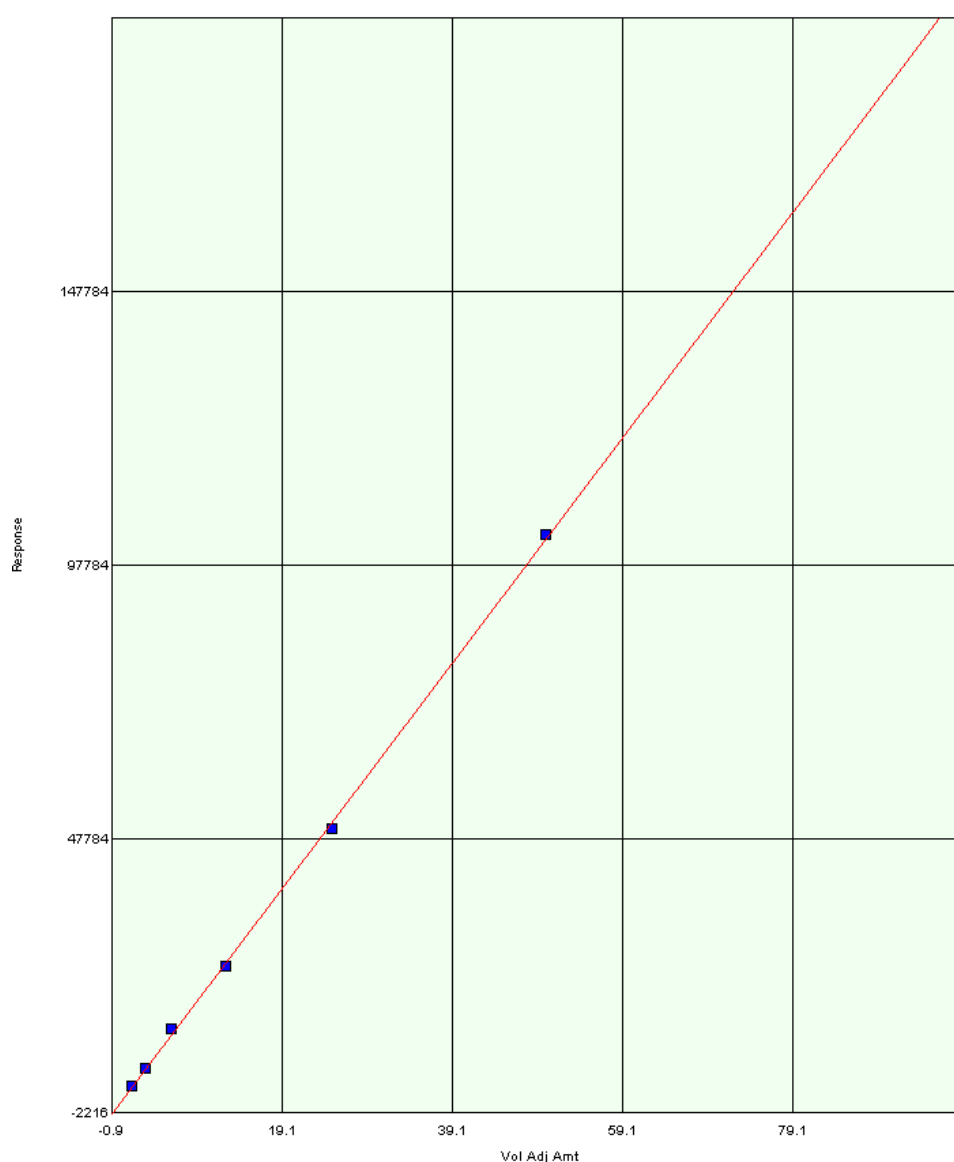
**Figura 7:** Curva analítica obtida após a injeção de 1,0 uL de solução-padrão de estearato de metila.

Tabela 8: Dados obtidos por meio das injeções de solução-estoque de estearato de metila e curva analítica.

Concentração (g.L ⁻¹)	Área (uV*s)	Curva Analítica	R ²
1,5625	2822,477952	Y = 2065,767 X + 406,058	0,999559
3,125	6010,816042		
6,25	13409,666535		
12,5	24711,531046		
25	49941,172474		
50	1,035954e+05		

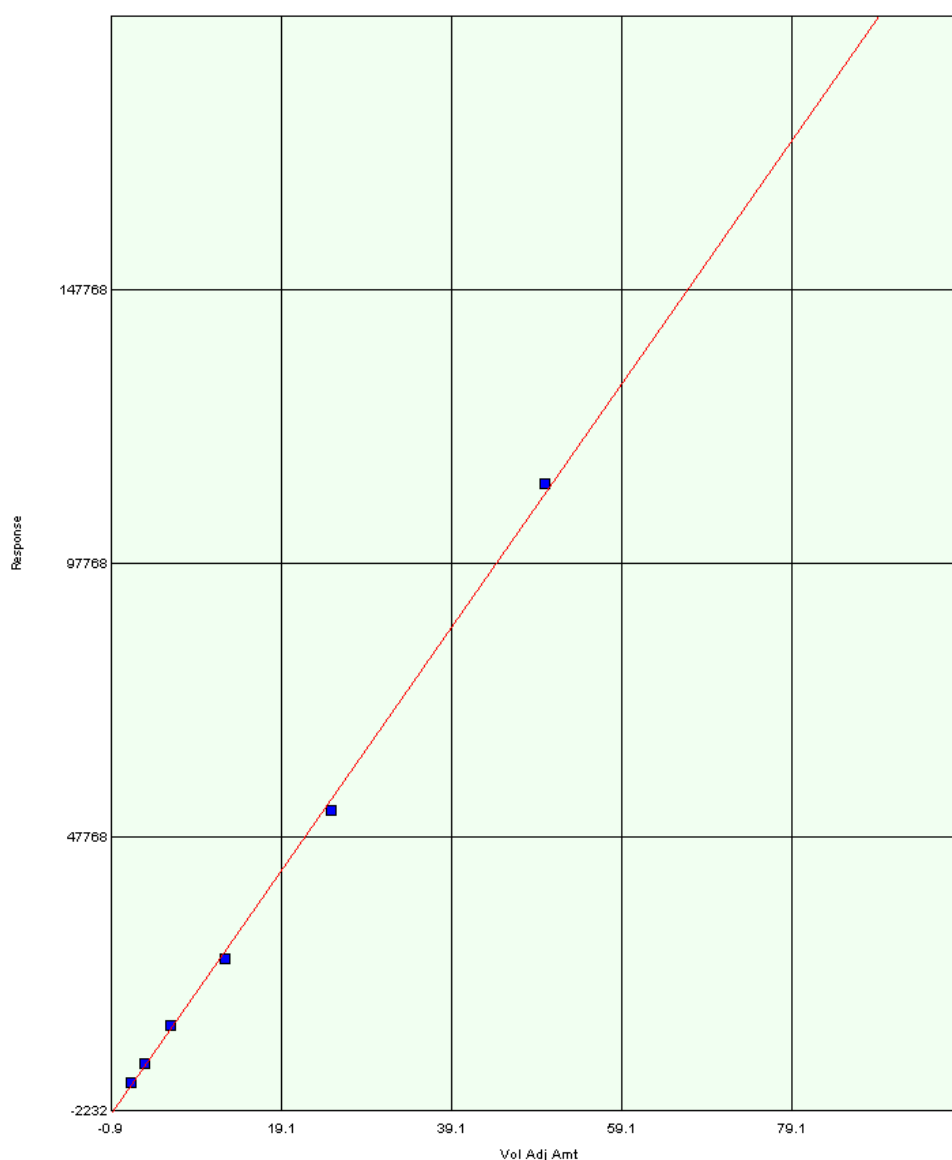
**Figura 8:** Curva analítica obtida após a injeção de 1,0 uL de solução-padrão de oleato de metila.

Tabela 9: Dados obtidos por meio das injeções de solução-estoque de oleato de metila e curva analítica.

Concentração (g.L ⁻¹)	Área (uV*s)	Curva Analítica	R ²
1,5625	3222,914030	Y = 2235,942 X + 867,313	0,998918
3,125	6493,974684		
6,25	13576,009512		
12,5	25608,042222		
25	52798,347067		
50	1,123133e+05		

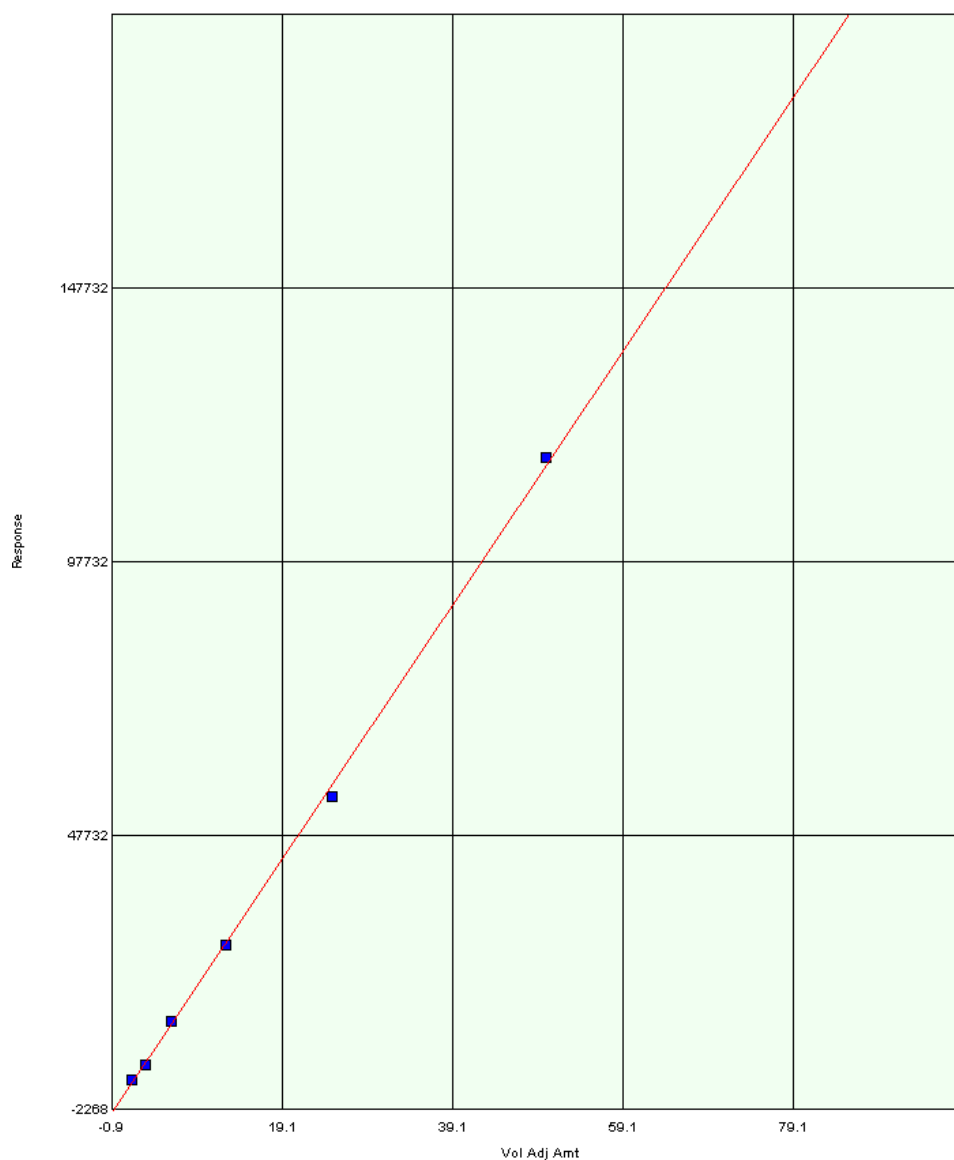
**Figura 9:** Curva analítica obtida após a injeção de 1,0 uL de solução-padrão de linoleato de metila.

Tabela 10: Dados obtidos por meio das injeções de solução-estoque de linoleato de metila e curva analítica.

Concentração (g.L ⁻¹)	Área (uV*s)	Curva Analítica	R ²
1,5625	3399,548039	Y = 2328,131 X + 846,255	0,999242
3,125	6148,749554		
6,25	13990,781206		
12,5	27851,361750		
25	55084,118582		
50	1,161796e+05		

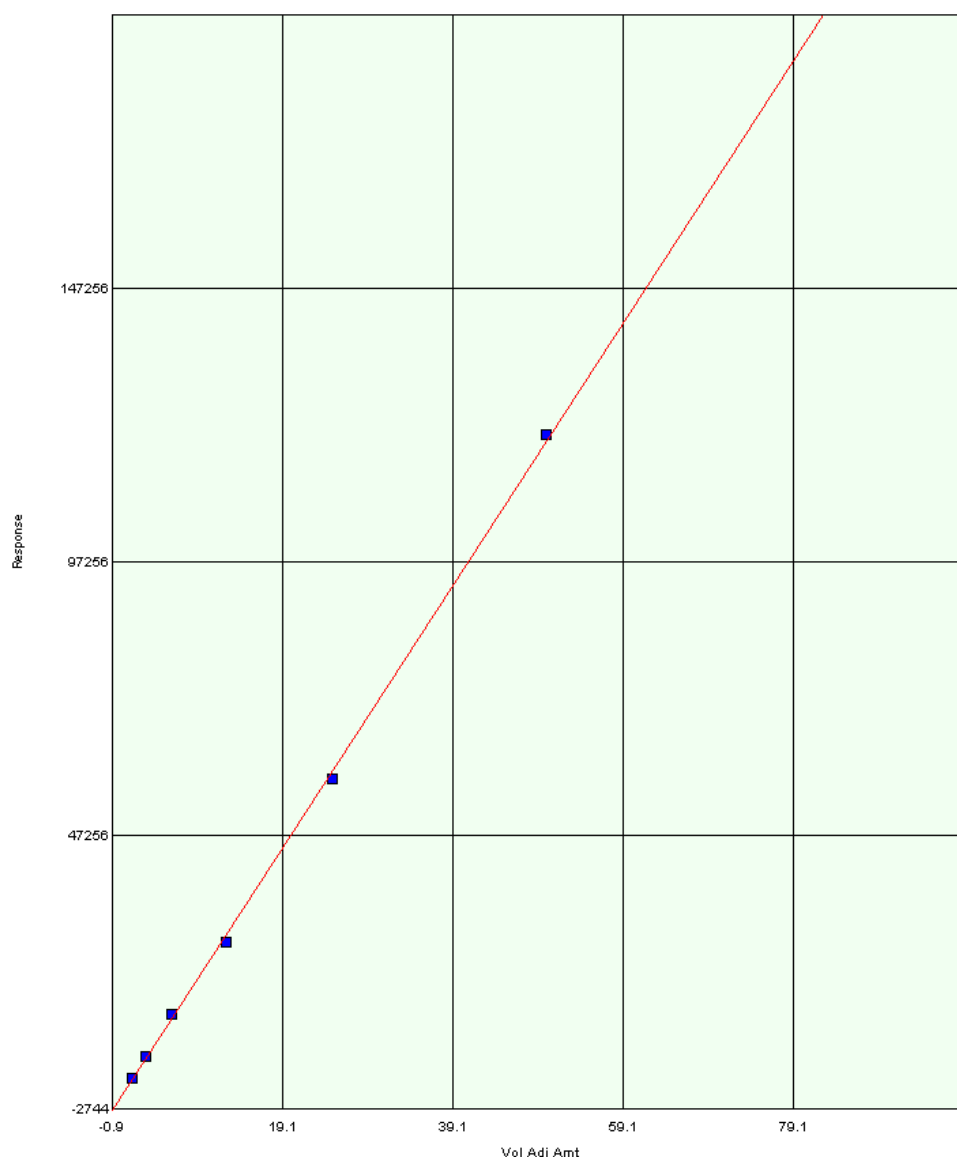
**Figura 10:** Curva analítica obtida após a injeção de 1,0 uL de solução-padrão de linolenato de metila.

Tabela 11: Dados obtidos por meio das injeções de solução-estoque de linolenato de metila e curva analítica.

Concentração (g.L ⁻¹)	Área (uV*s)	Curva Analítica	R ²
1,5625	3132,948683	Y = 2408,251 X + 800,197	0,999369
3,125	7171,536996		
6,25	14836,468867		
12,5	27824,826247		
25	57796,305707		
50	1,206772e+05		

De acordo com as equações de retas obtidas e os respectivos coeficientes de relação (R²), apresentados nas **Tabelas 7 a 11** e as curvas analíticas apresentadas nas **Figuras 6 a 10**, foi possível inferir o método cromatográfico otimizado, que se mostrou eficaz e adequado para efetuar a determinação dos componentes do biodiesel.

4.4.2. Análise e quantificação dos ésteres metílicos de ácidos graxos das reações de transesterificação

A **Figura 11** abaixo apresenta o cromatograma otimizado com os tempos de retenção da injeção de 1,0 µL da mistura dos ésteres metílicos (padrão-primário) dos ácidos graxos na concentração de 100 mg/L. A ordem de eluição e os seus respectivos tempos de detecção foram identificados previamente injetando-se cada éster metílico isoladamente.

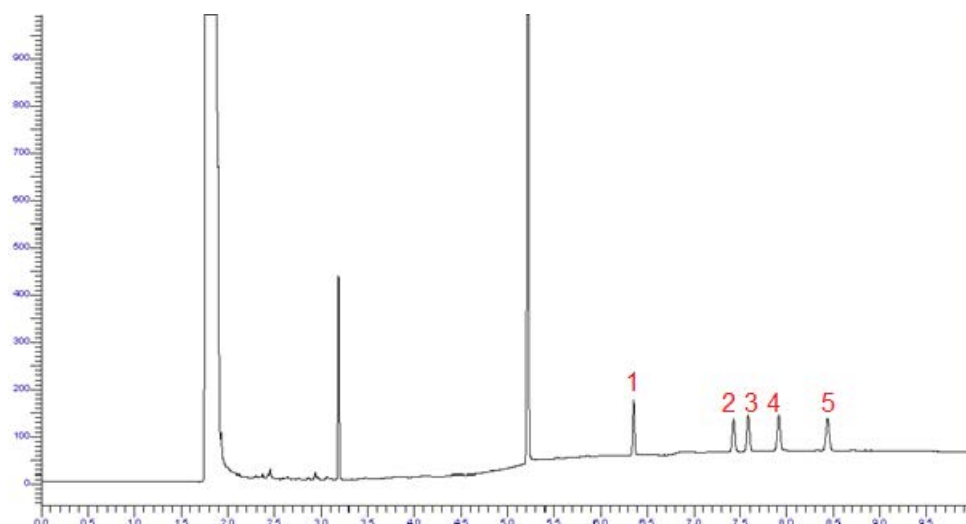


Figura 11: Cromatograma obtido após a injeção de 1,0 uL da solução-estoque padrão contendo os ésteres palmitato de metila (1), estearato de metila (2), oleato de metila (3), linoleato de metila (4) e linolenato de metila (5).

Os picos não referenciados no cromatograma acima correspondem da esquerda para direita ao heptano (solvente), octanoato de metila e 4-metil-fenol (conservante), respectivamente. Essas substâncias não foram quantificadas durante o trabalho.

Abaixo encontram-se os cromatogramas e seus dados quantitativos para as injeções de 1,0 µL das reações de transesterificação do óleo de soja utilizando os diferentes catalisadores de pentóxido de nióbio sintetizados (Nb_2O_5 amorfo, SG400, SG500, SG600, SG700, SG800), além do NbCl_5 , neste trabalho.

- NbCl_5

A **Figura 12** abaixo apresenta o cromatograma da injeção de 1,0 µL da reação de transesterificação do óleo de soja utilizando NbCl_5 como catalisador.

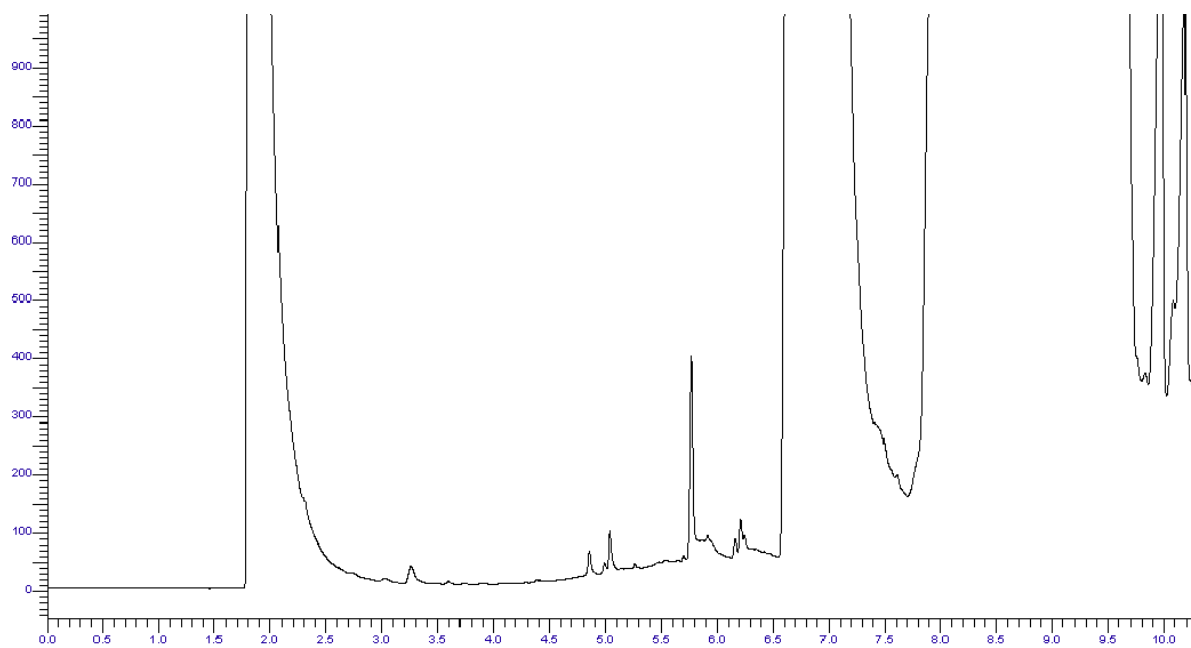


Figura 12: Cromatograma obtido após a injeção de 1,0 uL da reação de transesterificação utilizando NbCl_5 como catalisador.

Analizando o cromatograma percebe-se que os picos excederam o limite de quantificação do método otimizado não permitindo sua análise. Dessa forma foi realizada uma diluição 1:1000 da reação em heptano repetindo a análise. Os dados se encontram no item abaixo.

- NbCl_5 (diluído 1:1000)

A **Figura 13** e a **Tabela 12** abaixo apresentam o cromatograma e os dados quantitativos, respectivamente, da injeção de 1,0 μL da reação de transesterificação diluída em heptano (1:1000) do óleo de soja utilizando NbCl_5 como catalisador.

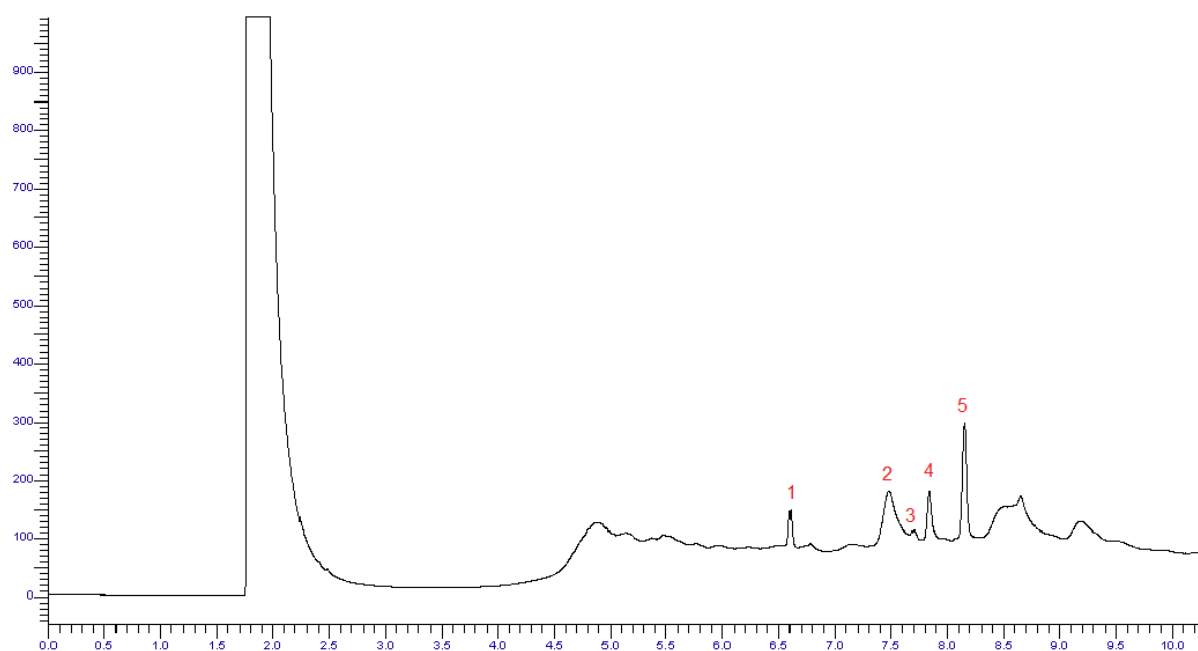


Figura 13: Cromatograma obtido após a injeção de 1,0 uL da reação de transesterificação diluída em heptano (1:1000) utilizando NbCl_5 como catalisador contendo os ésteres palmitado de metila (1), estearato de metila (2), oleato de metila (3), linoleato de metila (4) e linolenato de metila (5).

Tabela 12: Dados obtidos por meio da injeção de 1,0 uL da reação de transesterificação diluída em heptano (1:1000) utilizando NbCl_5 como catalisador.

Pico	Componente	Tempo (min)	Área	Concentração ($\mu\text{g.L}^{-1}$)
1	Palmitato de metila	6,602	114674,15	72,8
2	Estearato de metila	7,498	26422,05	12,9
3	Oleato de metila	7,682	238930,49	107,2
4	Linoleato de metila	7,886	542520,93	233,4
5	Linolenato de metila	8,220	111001,33	46,4

- Nb_2O_5 amorfo

A **Figura 14** e a **Tabela 13** abaixo apresentam o cromatograma e os dados quantitativos, respectivamente, da injeção de 1,0 μL da reação de transesterificação do óleo de soja utilizando Nb_2O_5 comercial e amorfo como catalisador.

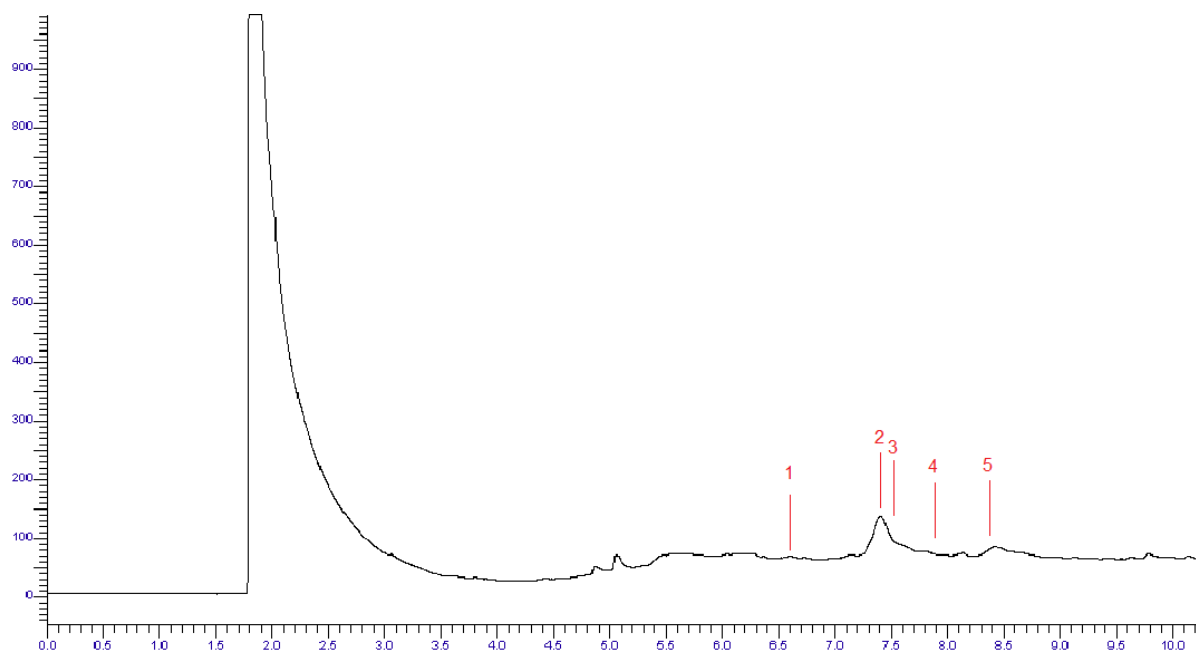


Figura 14: Cromatograma obtido após a injeção de 1,0 uL da reação de transesterificação utilizando Nb_2O_5 comercial e amorfo como catalisador contendo os ésteres palmitado de metila (1), estearato de metila (2), oleato de metila (3), linoleato de metila (4) e linolenato de metila (5).

Tabela 13: Dados obtidos por meio da injeção de 1,0 uL da reação de transesterificação utilizando Nb_2O_5 comercial e amorfo como catalisador.

Pico	Componente	Tempo (min)	Área	Concentração ($\mu\text{g.L}^{-1}$)
1	Palmitato de metila	6,598	11423,22	7,5
2	Estearato de metila	7,498	-	-
3	Oleato de metila	7,699	5102,12	2,7
4	Linoleato de metila	7,874	-	-
5	Linolenato de metila	8,299	2507,92	1,4

- SG400

A **Figura 15** e a **Tabela 14** abaixo apresentam o cromatograma e os dados quantitativos, respectivamente, da injeção de 1,0 μL da reação de transesterificação do óleo de soja utilizando SG400 (nano Nb_2O_5 calcinado em 400 °C) como catalisador.

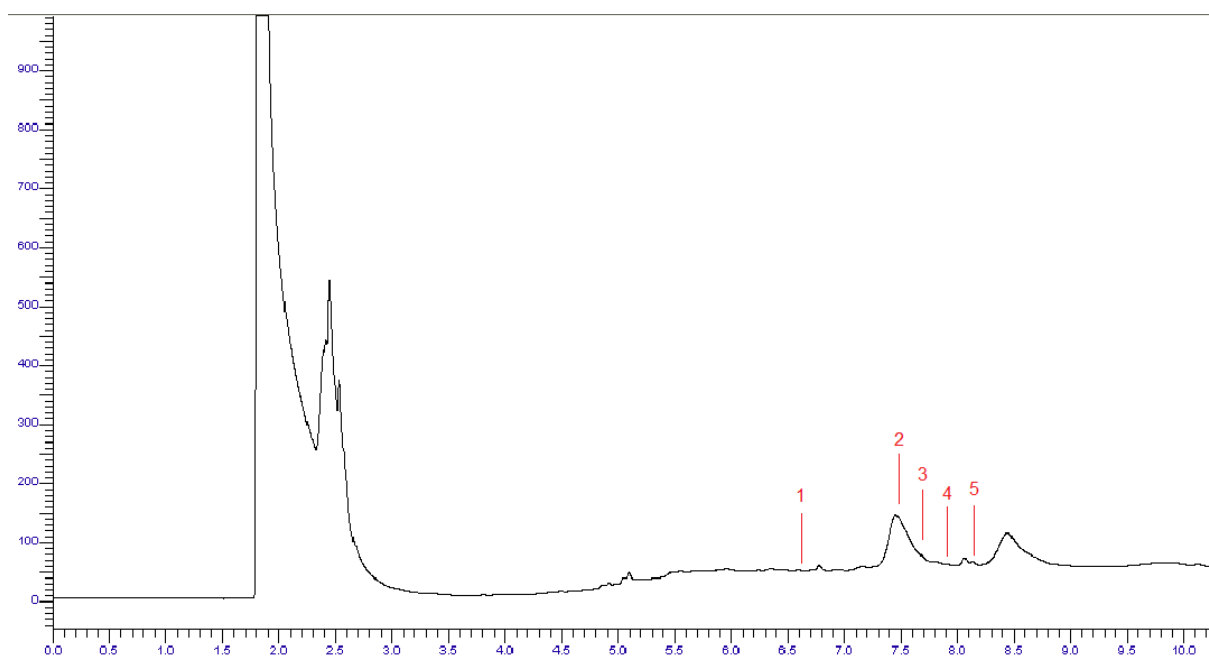


Figura 15: Cromatograma obtido após a injeção de 1,0 uL da reação de transesterificação utilizando SG400 (nano Nb₂O₅ calcinado em 400 °C) como catalisador contendo os ésteres palmitado de metila (1), estearato de metila (2), oleato de metila (3), linoleato de metila (4) e linolenato de metila (5).

Tabela 14: Dados obtidos por meio da injeção de 1,0 uL da reação de transesterificação utilizando SG400 (nano Nb₂O₅ calcinado em 400 °C) como catalisador.

Pico	Componente	Tempo (min)	Área	Concentração (µg.L ⁻¹)
1	Palmitato de metila	6,576	92431,35	58,6
2	Estearato de metila	7,469	23474,83	11,5
3	Oleato de metila	7,685	156053,6	70,1
4	Linoleato de metila	7,871	22211,3	9,9
5	Linolenato de metila	8,296	45049,19	18,9

- SG500

A **Figura 16** e a **Tabela 15** abaixo apresentam o cromatograma e os dados quantitativos, respectivamente, da injeção de 1,0 µL da reação de transesterificação do óleo de soja utilizando SG500 (nano Nb₂O₅ calcinado em 500 °C) como catalisador.

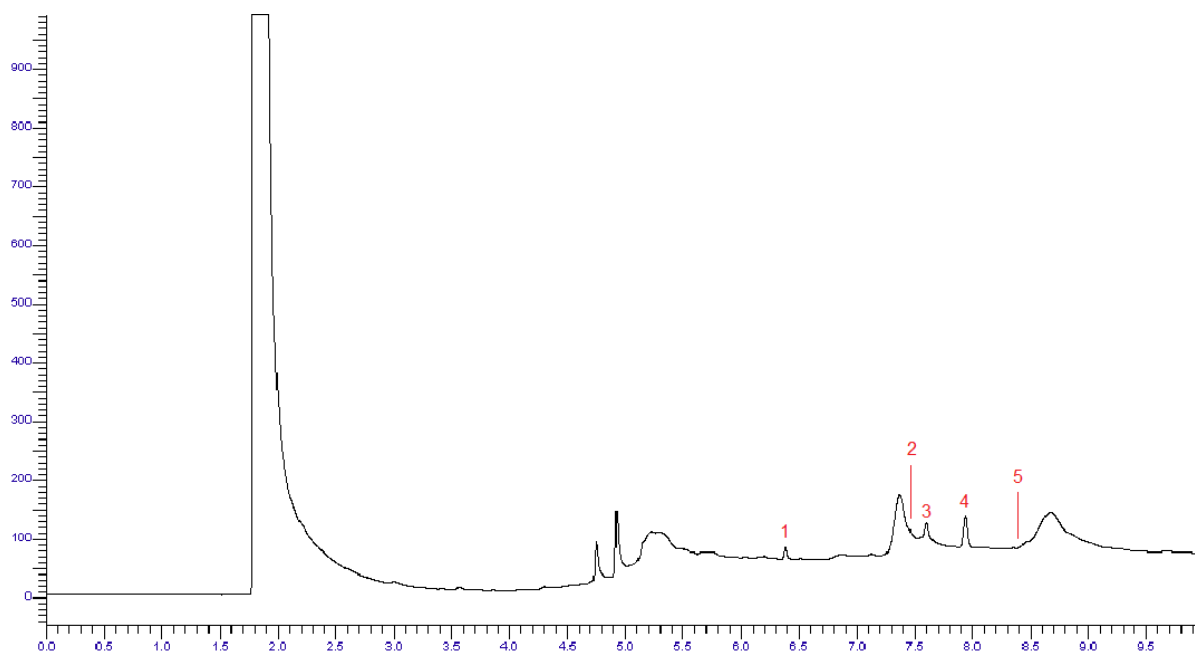


Figura 16: Cromatograma obtido após a injeção de 1,0 uL da reação de transesterificação utilizando SG500 (nano Nb₂O₅ calcinado em 500 °C) como catalisador contendo os ésteres palmitado de metila (1), estearato de metila (2), oleato de metila (3), linoleato de metila (4) e linolenato de metila (5).

Tabela 15: Dados obtidos por meio da injeção de 1,0 uL da reação de transesterificação utilizando SG500 (nano Nb₂O₅ calcinado em 500 °C) como catalisador.

Pico	Componente	Tempo (min)	Área	Concentração (µg.L ⁻¹)
1	Palmitato de metila	6,423	114112,81	72,4
2	Estearato de metila	7,448	28981,27	14,2
3	Oleato de metila	7,559	192658,82	86,5
4	Linoleato de metila	7,824	274213,65	12,3
5	Linolenato de metila	8,413	55616,28	23,4

- SG600

A **Figura 17** e a **Tabela 16** abaixo apresentam o cromatograma e os dados quantitativos, respectivamente, da injeção de 1,0 µL da reação de transesterificação do óleo de soja utilizando SG600 (nano Nb₂O₅ calcinado em 600 °C) como catalisador.

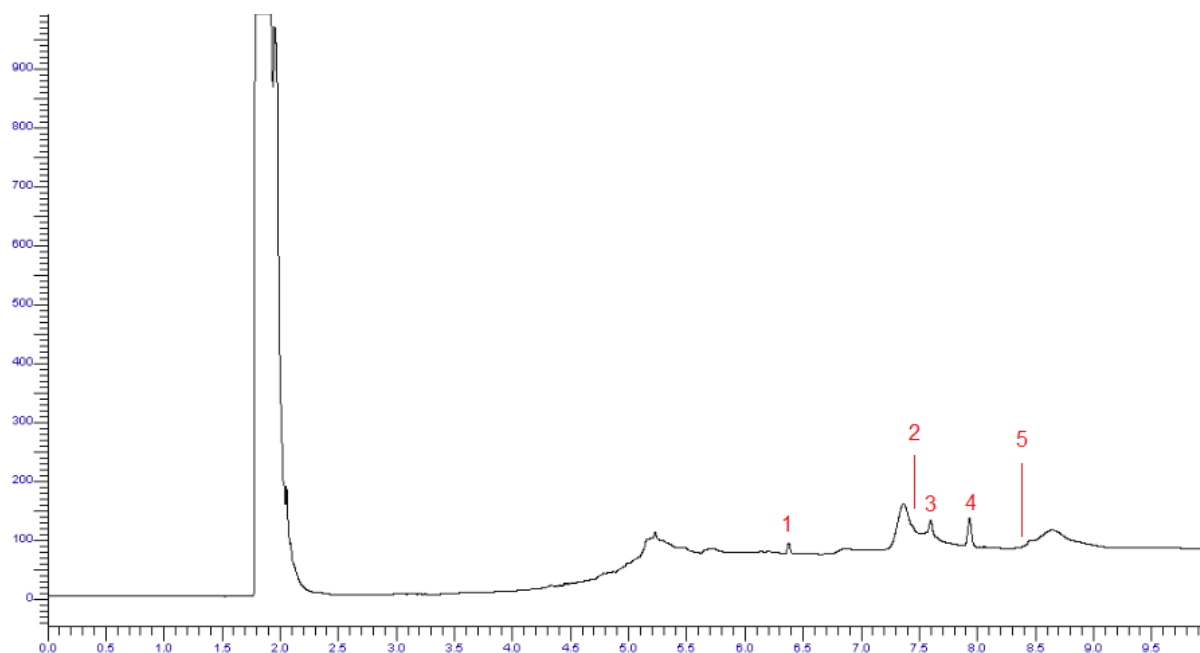


Figura 17: Cromatograma obtido após a injeção de 1,0 uL da reação de transesterificação utilizando SG600 (nano Nb₂O₅ calcinado em 600 °C) como catalisador contendo os ésteres palmitado de metila (1), estearato de metila (2), oleato de metila (3), linoleato de metila (4) e linolenato de metila (5).

Tabela 16: Dados obtidos por meio da injeção de 1,0 uL da reação de transesterificação utilizando SG600 (nano Nb₂O₅ calcinado em 600 °C) como catalisador.

Pico	Componente	Tempo (min)	Área	Concentração (µg.L ⁻¹)
1	Palmitato de metila	6,421	102701,5	65,1
2	Estearato de metila	7,433	26083,14	12,8
3	Oleato de metila	7,578	173392,9	77,8
4	Linoleato de metila	7,855	246792,2	11,1
5	Linolenato de metila	8,399	50054,65	21,0

- SG700

A **Figura 18** e a **Tabela 17** abaixo apresentam o cromatograma e os dados quantitativos, respectivamente, da injeção de 1,0 µL da reação de transesterificação do óleo de soja utilizando SG700 (nano Nb₂O₅ calcinado em 700 °C) como catalisador.

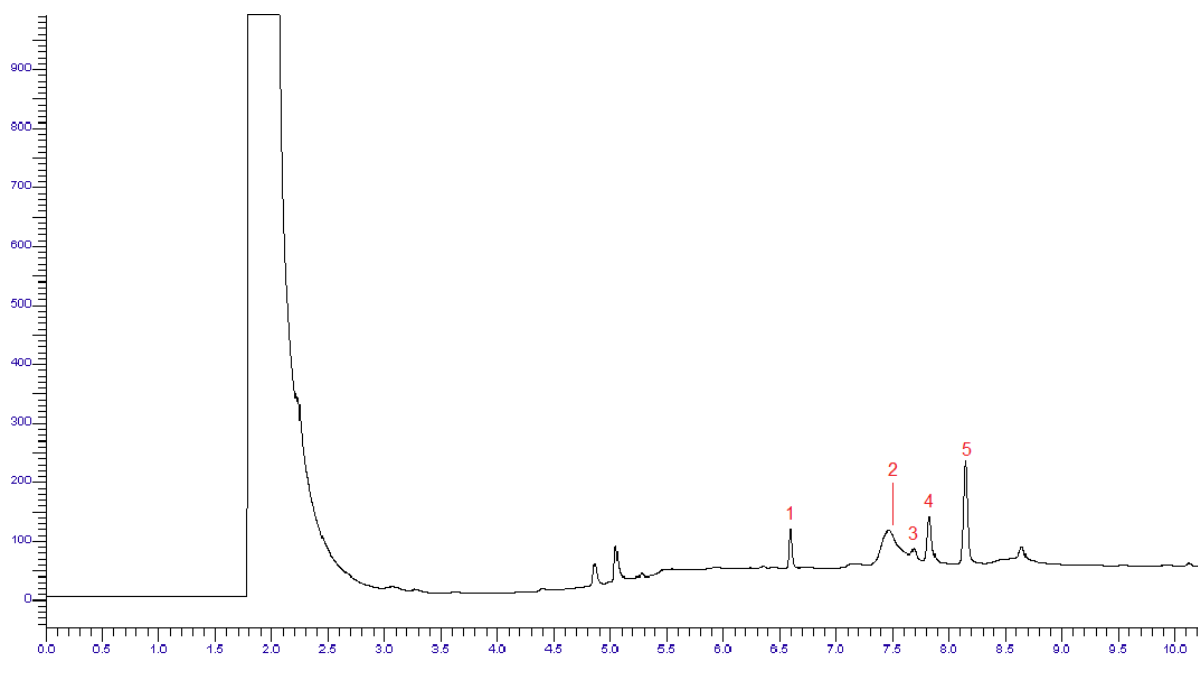


Figura 18: Cromatograma obtido após a injeção de 1,0 uL da reação de transesterificação utilizando SG700 (nano Nb₂O₅ calcinado em 700 °C) como catalisador contendo os ésteres palmitato de metila (1), estearato de metila (2), oleato de metila (3), linoleato de metila (4) e linolenato de metila (5).

Tabela 17: Dados obtidos por meio da injeção de 1,0 uL da reação de transesterificação utilizando SG700 (nano Nb₂O₅ calcinado em 700 °C) como catalisador.

Pico	Componente	Tempo (min)	Área	Concentração (µg.L ⁻¹)
1	Palmitato de metila	6,599	126792,03	80,4
2	Estearato de metila	7,497	32201,41	15,8
3	Oleato de metila	7,701	214065,32	96,1
4	Linoleato de metila	7,828	304681,80	136,8
5	Linolenato de metila	8,296	61795,87	25,9

- SG800

A **Figura 19** e a **Tabela 18** abaixo apresentam o cromatograma e os dados quantitativos, respectivamente, da injeção de 1,0 µL da reação de transesterificação do óleo de soja utilizando SG800 (nano Nb₂O₅ calcinado em 800 °C) como catalisador.

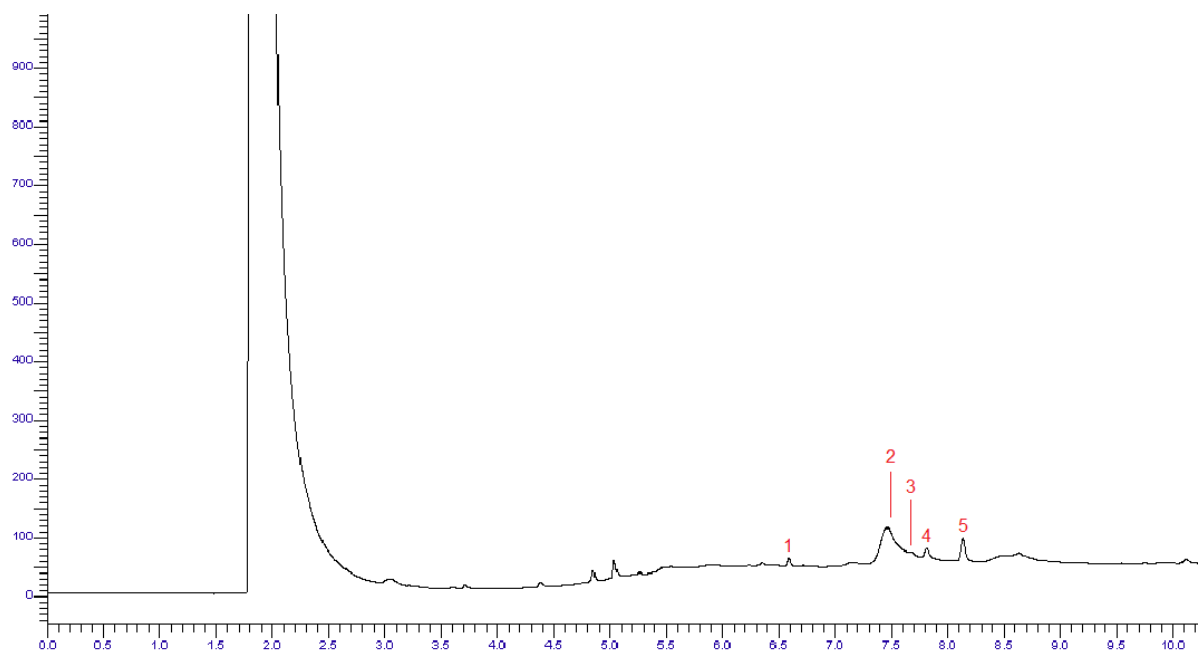


Figura 19: Cromatograma obtido após a injeção de 1,0 uL da reação de transesterificação utilizando SG800 (nano Nb_2O_5 calcinado em 800 °C) como catalisador contendo os ésteres palmitado de metila (1), estearato de metila (2), oleato de metila (3), linoleato de metila (4) e linolenato de metila (5).

Tabela 18: Dados obtidos por meio da injeção de 1uL da reação de transesterificação utilizando SG800 (nano Nb_2O_5 calcinado em 800 °C) como catalisador.

Pico	Componente	Tempo (min)	Área	Concentração ($\mu\text{g.L}^{-1}$)
1	Palmitato de metila	6,591	26850,65	17,3
2	Estearato de metila	7,501	4320,66	2,3
3	Oleato de metila	7,709	45678,57	20,8
4	Linoleato de metila	7,825	108326,68	46,9
5	Linolenato de metila	8,293	25318,59	10,8

A partir das concentrações obtidas e utilizando a **Equação 7** foi possível determinar os rendimentos das reações de transesterificação para todas as condições de diferentes catalisadores utilizados. Os dados encontram-se na **Tabela 19** abaixo, em ordem decrescente de maior rendimento.

Tabela 19: Dados obtidos a partir do cálculo dos rendimentos das reações de transesterificação utilizando diferentes catalisadores dispostos em ordem decrescente.

Catalisador	Rendimento (%)
NbCl ₅	41,6
SG700	< 1
SG800	< 1
SG500	< 1
SG600	< 1
SG400	< 1
Nb ₂ O ₅ amorfo	< 1

Como é possível observar na **Tabela 19**, apenas o NbCl₅ obteve um bom rendimento. Entretanto, este rendimento ainda é considerado modesto quando comparado aos tradicionais catalisadores ácidos e bases inorgânicos mais amplamente utilizados hoje na indústria do biodiesel. Apesar dos catalisadores nanométricos sintetizados obterem rendimento ligeiramente superior ao óxido amorfo, sua baixa acidez de Lewis foi incapaz de ativar efetivamente o sítio reacional carbonílico da reação (**Figura 20**) gerando rendimentos muito baixos.

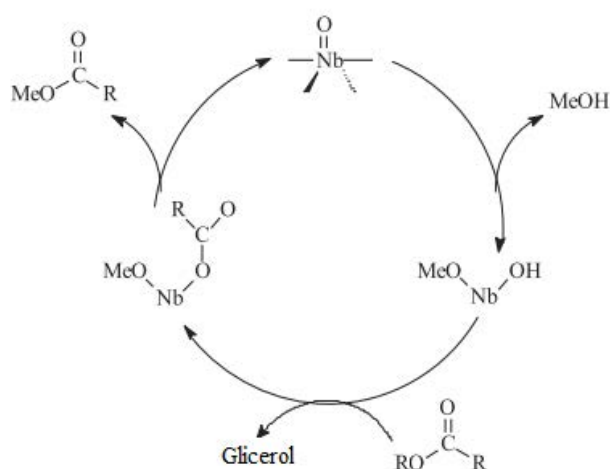


Figura 20: Mecanismo proposto para a transesterificação usando catalisadores de nióbio.

Fonte: Brandão et. al. Adaptado.

5. CONCLUSÃO

A síntese de nanopartículas de pentóxido de nióbio se mostrou eficiente e prática. A caracterização físico-química do material trouxe informações importantes como a presença de fases cristalinas hexagonal e ortorrômbica, além de sua morfologia esférica. Estas informações serão de extrema utilidade para utilizá-los como catalisadores heterogêneos em estudos futuros na área de síntese orgânica.

A utilização do pentóxido de nióbio nanoestruturado não se mostrou viável para a transesterificação do óleo de soja. Mesmo o também catalisador heterogêneo NbCl_5 não demonstrou eficiência competitiva com os tradicionais catalisadores inorgânicos ácidos e básicos amplamente utilizados na indústria. O pentóxido de nióbio é, portanto, um Ácido de Lewis incapaz de ativar a carbonila do ácido graxo para deixar a molécula suscetível ao ataque nucleofílico do grupo alcoóxido.

Como perspectiva futura propõe-se pesquisar novas sínteses de catalisadores nanoestruturados de nióbio de maneira a aumentar sua acidez e eficácia, bem como a utilização de novas rotas sintéticas como a hidrotermal. Outras técnicas de caracterização como a termogravimetria (DSC/TG) e BET também contribuirão com mais informações sobre o material potencial.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABREU, F. R.; ALVES, M. B.; MACÊDO, C. C. S.; ZARA, L. F.; SUAREZ, P. A. Z. **New multi-phase catalytic systems based on tin compounds active for vegetable oil transesterification reaction**. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, Netherlands, n. 1-2, v. 227, p. 263-267, mar., 2005.

Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA). **Resolução RDC nº 482, de 23 de setembro de 1999**: Aprova o Regulamento Técnico para Fixação de Identidade e Qualidade de Óleos e Gorduras Vegetais. Brasília-DF, Brasil, 1999. Disponível em: http://portal.anvisa.gov.br/wps/wcm/connect/a2190900474588939242d63fbc4c6735/RDC_482_1999.pdf?MOD=AJPERES Acesso em 15 jan. 2016.

American Oil Chemists' Society (AOCS). AOCS Method Cd 3-25 – Saponification Value. In: (Ed.). **Official methods and recommended practices of the American Oil Chemists' Society**. 4th ed. Champaign, USA, 1990.

American Oil Chemists' Society (AOCS). AOCS Method Cd 3d-63 – Acid Value. In: (Ed.). **Official methods and recommended practices of the American Oil Chemists' Society**. 4th ed. Champaign, USA, 1990.

BIODIESELBR.COM. **História do Biodiesel**, disponível em: <http://www.biodieselbr.com/biodiesel/historia/biodiesel-historia.htm> Acesso em 15 jan. 2015.

BRANDÃO, R. F.; QUIRINO, R. L.; MELLO, M. V.; TAVARES, A. P.; PERES, A. C.; GUINHOS, F.; RUBIM, J. C.; SUAREZ, P. A. Z. **Synthesis, Characterization and use of Nb₂O₅ based Catalysts in Producing Biofuels by Transesterification, Esterification and Pyrolysis**. Journal of the Brazilian Chemical Society, São Paulo-SP, Brazil, n. 5, v. 20, p. 954-966, 2009.

CARDIN, D. J. **Dictionary of Organometallic Compounds: Niobium**. 2nd ed., v. 3. Chapman and Hall, 1995;.

DA SILVA, C. L. T. **Síntese e Caracterização de Óxido de Nióbio Acorado Sobre Alumina e Avaliação de suas Propriedades como Suporte de Catalisadores de HDT**. 1997. Tese de Mestrado, UFRJ, Rio de Janeiro (orientador: Prof. Dr. Arnaldo C. Faro Jr.).

DEMIRBAS, A. **Biodiesel from vegetable oils via transesterification in supercritical methanol**. Energy Conversion and Management, n. 17, v.43, p. 2349–2356, nov., 2002.

Departamento Nacional de Produção Mineral (DNPM). Disponível em: <http://www.dnpm.gov.br/> Acesso em: 15 jan. 2015.

DUPONT, J., SUAREZ, P. A. Z., MENEGHETTI, M. R., SIMONI M. P. MENEGHETTI, S. M. P. **Catalytic production of biodiesel and diesel-like hydrocarbons from triglycerides**. Energy & Environmental Science, n. 12, v. 2, p. 1258-1265, ago., 2009.

ECKERT, J.; STARCK, H. C. **Niobium and Niobium Compounds**. Ed. 5, Vol. A17, p. 251. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 1996.

FAIRBROTHER, F. **The Chemistry of Niobium and Tantalum**. Elsevier Publishing Company. p. 122-133, Amsterdam, London, New York, 1967.

FRIEDLI, A. E. **Modified saponification procedure described**. Sherex Chemical Co. n. 6, v. 1, Dublin, Ohio. Disponível em: <http://aocs.files.cms-plus.com/inform/1990/06/543.pdf> Acesso em 15 jan. 2016.

FUKUDA, H.; KONDO, A.; NODA H. **Biodiesel fuel production by transesterification of oils**. Journal of Bioscience and Bioengineering, n. 5, v. 92, p. 405–416, 2001.

GONZALEZ, W. A.; NUNES, P. P.; FERREIRA, M. S.; MARTINS, E. P.; REGUERA, F. M.; PASTURA, N. M. R.; **Encontro de Energia no Meio Rural**, Campinas, Brazil, 2000. Disponível em : http://www.proceedings.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=MSC0000000022000000200047&lng=en&nrm=iso Acesso em 15 jan. 2016.

GREENWOOD, N. N. **Vanadium to dubnium: from confusion through clarity to complexity**. Catalyst Today, n. 1-4, v. 78, p. 5–11, 2003.

GUO, C.; QIAN, Z. **Acidic and catalytic properties of niobic acid crystallized at low temperature**. Catalysis Today, n. 3-4, v. 16, p. 379-385, mai.,1993.

HATCHETT, C. PHIL. **An Analysis of a Mineral Substance from North America, Containing a Metal Hitherto Unknown Trans**. Philosophical Transactions of the Royal Society of London, v. 92, p. 49-66, 1802.

HIRAO, T. **Vanadium in Modern Organic Synthesis**. Chemical Review, n.8, v. 97, p. 2707, 1997.

HUBERT-PFALZGRAF, L. G. **Niobium and Tantalum: Inorganic and Coordination Chemistry**. Encyclopedia of Inorganic Chemistry, v. 3, p. 2444, 1996.

KNOTHE, G., GERPEN, J. V., KRAHL, J., RAMOS, L. P. **Manual de Biodiesel**. São Paulo, Edgard Blucher, 2006.

KRAWCZYK, T., **Biodiesel-alternative fuel makes inroads but hurdles remain**. Inform, n. 7, p-801-829, 1996.

LACERDA, JR., 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, n. 1, v. 45, p. 19-27, 2012.

LIMA, C. G. S.; SILVA, S.; GONÇALVES, R. H.; LEITE, E. R.; SCHWAB, R. S.; CORRÊA, A. G.; PAIXÃO, M. W. **Highly Efficient and Magnetically Recoverable Niobium Nanocatalyst for the Multicomponent Biginelli Reaction**. Heterogeneous

& Homogeneous & Bio- & Nano- ChemCatChem Catalysis, n. 12, v. 6, p. 3455-3463, 2014.

LUBRIZOL TEST PROCEDURE TP-TM-006C. **Determination of Saponification Value**. Edition: June 17, 2015. Disponível em: https://www.lubrizol.com/Personal-Care/Documents/Test-Procedures/Schercemol%E2%84%A2-and-Hydramol%E2%84%A2-Esters-Test-Procedures/TP-SCHER_TM-006C_Saponification_Value.pdf Acesso em 15 jan. 2016.

MA, F., MILFORD A. H., **Biodiesel production: a review**. Bioresource Technology, n. 1, v. 70, p.1–15.

MACEDO, C. C. S.; ABREU, F. R.; TAVARES, A. P.; ALVES, M. B.; ZARA, L. F.; RUBIM J. C.; SUAREZ, P. A. Z. **New Heterogeneous Metal-Oxides Based Catalyst for Vegetable Oil Trans-esterification**. Journal of the Brazilian Chemical Society, n. 7, v. 17, p. 1291-1296, nov./dez., 2006.

MANE, R. B.; HENGNE, A. M.; GHALWADKAR, A. A.; VIJAYANAND, S.; MOHITE, P. H.; POTDAR, H. S.; RODE, C. V. **Cu:Al Nano Catalyst for Selective Hydrogenolysis of Glycerol to 1,2-Propanediol**. Catalysis Letters, n. 1-2, v. 135, p. 141-147, 2010.

MENEZES, M. L.; LOPES, L. F. S.; PASSARETTI FILHO, J. **Síntese de biodiesel empregando óleo de abacate**. Analytica, São Paulo, v. 8, p. 68, 2010.

MORETTO, E.; FETT, R. **Tecnologia de Óleos e Gorduras Vegetais**, 1a. ed., São Paulo, Livraria Varela, 1998.

NOWAK, I.; ZIOLEK, M. **Niobium Compounds: Preparation, Characterization, and Application in Heterogeneous Catalysis**. Chemical Reviews, v. 99, p. 3603–3624, nov., 1999.

PAYTON, P. H. **Kirk Othmer Encyclopedia**. Ed. 3, Vol. 15 (Wiley-Interscience), p. 820-840, Chemical Technology, New York, 1981.

POLSHETTIWAR, V, VARMA, R.S. **Green chemistry by nano-catalysis**. Green Chemistry, v. 12, p. 743-754, mar., 2010.

POUR, A. N.; HOUSAINDOKHT, M. R.; TAYYARI, S. F.; ZARKESH, J. **Fischer-Tropsch synthesis by nano-structured iron catalyst**. Journal of Natural Gas Chemistry, n. 3, v. 19, 3, p. 284-292, mai, 2010.

RANI, R. A.; ZOOLFAKAR, A. S.; O'MULLANE, A. P.; AUSTIN, M. W.; KALANTAR-ZADEH, K. **Thin films and nanostructures of niobium pentoxide: fundamental properties, synthesis methods and applications**. Journal Of Materials Chemistry A, p. 15683-15703, 2014.

ROSE, H. P. **Ueber die Zusammensetzung der Tantalite und ein im Tantalite von Baiern enthaltenes neues**. Annalen der Physik, v. 63, p. 317-341, 1844.

SCHLEWTIZ, J. H. **Niobium and Niobium Compounds**. Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 2009.

SCHMITT, M., HEUSING, S., AEGERTER, M. A., PAWLICK, A., AVELLANED, C. **Electrochromic properties of Nb₂O₅ sol-gel coatings**. Solar Energy Materials and Solar Cells, n. 1-4, v. 54, p. 9-17, 1998.

SHAY, E.G. **Diesel fuel from vegetable oils: Status and opportunities**. Biomass and Bioenergy, n. 4, v. 4, p. 227-242, 1993.

SILVA, M. J.; CARDOSO, A. L. J. **Heterogeneous Tin Catalysts Applied to the Esterification and Transesterification Reactions**. Journal of Catalysts, v. 2013. P. 11, set., 2013. Disponível em <<http://dx.doi.org/10.1155/2013/510509>> Acesso em: 15 jan. 2016.

SINGH, D., BHOI, R., GANESH, A., MAHAJANI, S. **Synthesis of Biodiesel from Vegetable Oil Using Supported Metal Oxide Catalysts**. Energy Fuels, v. 28, p. 2743-2753, 2014.

Sítio do Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel. Disponível em: <<http://www.mme.gov.br/programas/biodiesel/menu/programa/historico.html>> Acesso em: 15 jan. 2016.

SUAREZ, P. A. Z.; MENEGHETTI, S. M. P.; MENEGHETTI, M. R.; WOLF, C. R. **Transformação de triglicerídeos em combustíveis, materiais poliméricos e insumos químicos: algumas aplicações da catálise na oleoquímica**. Química Nova, n. 3, v. 30, p. 667-673, 2007.

SUAREZ, P., A., Z., MENEGHETTI, S., P. **70º Aniversário do Biodiesel em 2007: Evolução Histórica e Situação Atual no Brasil**. Química Nova, n. 8, v. 30, p. 2068-2071, 2007.

TANABE, K.; OKAZAKI, S. **Various reactions catalyzed by niobium compounds and materials**. Applied Catalysis, n. 2, v. 133, p. 191-218, dez., 1995.

WIGLEY, D. E. **Niobium and Tantalum: Organometallic Chemistry**. In Encyclopedia of Inorganic Chemistry, King, R. B., Ed.; Wiley, 1996.

WRIGHT, H.J., SEGUR, J.B., CLARK, H.V., COBURN, S.K., LANGDON, E.E., DUPUIS, R.N. **A report on ester interchange**. Oil and Soap, n. 5, v. 21, p. 145-148, 1944.