

**UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
BACHARELADO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

LISANDRA NERI BUENO

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE CATALISADOR HETEROGÊNEO
PARA PRODUÇÃO DE BIODIESEL**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

PONTA GROSSA

2019

LISANDRA NERI BUENO

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE CATALISADOR HETEROGÊNEO
PARA PRODUÇÃO DE BIODIESEL**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentada como requisito parcial à obtenção do título de Bacharel em Engenharia Química, do Departamento de Engenharia Química, da Universidade Tecnológica Federal do Paraná.

Orientador: Prof.^a Dr.^a Giane Gonçalves Lenzi

PONTA GROSSA

2019



TERMO DE APROVAÇÃO

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE CATALISADOR HETEROGÊNEO PARA PRODUÇÃO DE BIODIESEL

por

LISANDRA NERI BUENO

Monografia apresentada no dia 18 de junho de 2019 ao Curso de Engenharia Química da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Câmpus Ponta Grossa. O candidato foi arguido pela Banca Examinadora composta pelos professores abaixo assinados. Após deliberação, a Banca Examinadora considerou o trabalho aprovado.

Prof. Dra. Erica Roberta Lovo da Rocha Watanabe
(UTFPR)

Doutorando Michel Zampieri Fidelis
(UEM)

Profa. Dra. Giane Gonçalves Lenzi
(UTFPR)
Orientadora

Profa. Dra. Juliana de Paula Martins
Responsável pelo TCC do Curso de Engenharia Química

*“Não foi o que você fez ontem que define quem você será amanhã, mas sim o que
você faz hoje.”*

RESUMO

BUENO, Lisandra Neri. **SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE CATALISADOR HETEROGÊNEO PARA PRODUÇÃO DE BIODIESEL**. 2019. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Engenharia Química) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná – Campus Ponta Grossa.

O objetivo deste trabalho foi a produção de biodiesel por meio da síntese de catalisador heterogêneo, utilizando nióbio impregnado com hidróxido de sódio. O biodiesel é um biocombustível que apresenta como principal vantagem não liberar enxofre em sua queima, e a catálise heterogênea aparece como uma alternativa ambientalmente mais viável, visto que promove a economia de alguns recursos que são desperdiçados no processo da catálise homogênea, amplamente utilizada atualmente. Alguns materiais sólidos são utilizados na catálise heterogênea, dentre eles está o óxido de nióbio, que apresenta estabilidade quando exposto ao ar e é insolúvel em água, propriedades que o torna um bom catalisador. Devido a sua acidez, o óxido de nióbio é geralmente usado em pesquisas de reação de transesterificação ácida ou esterificação. Neste trabalho a reação utilizada foi a de transesterificação em meio alcalino. De acordo com cromatogramas obtidos no experimento e comparado com alguns da literatura, o catalisador sintetizado mostrou-se uma alternativa viável, podendo ainda, ser reutilizado no processo de síntese do biodiesel.

Palavras-chave: Biodiesel. Catalisador. Catálise heterogênea. Nióbio.

ABSTRACT

BUENO, Lisandra Neri. **Synthesis and Characterization of Heterogeneous Catalyst for Biodiesel Production**. 2019. Final Paper (Bachelor Degree in Chemical Engineering) – Technological Federal University of Parana – Campus Ponta Grossa.

The objective of this work was the production of biodiesel by means of heterogeneous catalyst synthesis, using niobium impregnated with sodium hydroxide. Biodiesel is a biofuel that has as main advantage not to release sulfur in its burning, and heterogeneous catalysis appears as an environmentally more viable alternative, since it promotes the economy of some resources that are wasted in the process of homogeneous catalysis, widely used today. Some solid materials are used in heterogeneous catalysis, among them is niobium oxide, which presents stability when exposed to air and is insoluble in water, properties that makes it a good catalyst. Due to its acidity, niobium oxide is generally used in acid transesterification or esterification reaction research. In this work the reaction used was that of transesterification in alkaline medium. According to the chromatograms obtained in the experiment and compared with some of the literature, the synthesized catalyst proved to be a viable alternative and could be reused in the biodiesel synthesis process.

Key words: Biodiesel. Catalyst. Heterogeneous catalysis. Niobium.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Redução da emissão de gases de efeito estufa do biodiesel em relação ao óleo diesel	13
Figura 2 - Esquema da reação de transesterificação de triglicerídeos (superior) e esterificação de ácidos graxos (inferior)	17
Figura 3 - Reações envolvidas na transesterificação de triacilglicerídeos	18
Figura 4 - Fluxograma de uma planta comercial para de produção de biodiesel por trasesterificação	19
Figura 5 - Mecanismo de transesterificação alcalina	20
Figura 6 - Transesterificação de triacilglicerídeo com metanol em meio ácido.....	21
Figura 7 - Mecanismo de esterificação de ácidos graxos	23
Figura 8 - Pentóxido de Nióbio antes da impregnação	31
Figura 9 - Pentóxido de nióbio impregnado com hidróxido de sódio	32
Figura 10 - Catalisador recuperado e lavado com hexano	32
Figura 11 - Cromatograma sobreposto das amostras de biodiesel	35
Figura 12 - Cromatograma da literatura.....	35

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Dados de titulação do óleo de soja	33
Tabela 2 – Índice de acidez e conversão das amostras	34

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	9
2	OBJETIVOS	11
2.1	OBJETIVO GERAL.....	11
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	11
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	12
3.1	BIODIESEL	12
3.2	BIODIESEL NO BRASIL	14
3.3	MATÉRIA-PRIMA	15
3.4	TÉCNICAS DE OBTENÇÃO DO BIODIESEL	16
3.4.1	Transesterificação	17
3.4.2	Esterificação	22
3.4.3	Catálise Heterogênea.....	23
3.5	TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO.....	26
3.5.1	Titulação Alcalina.....	26
3.5.2	Cromatografia Gasosa	26
4	METODOLOGIA	28
4.1	PREPARO DO CATALISADOR.....	28
4.2	SÍNTESE DO BIODIESEL.....	28
4.3	SEPARAÇÃO DO CATALISADOR E PURIFICAÇÃO DO BIODIESEL	29
4.4	CARACTERIZAÇÃO DO BIODIESEL	29
4.4.1	Titulação Alcalina para Determinar o Índice de Acidez – IA	29
4.4.2	Cromatografia Gasosa	30
4.5	RECUPERAÇÃO DO CATALISADOR	30
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	31
5.1	SÍNTESE DO CATALISADOR	31
5.2	ÍNDICE DE ACIDEZ E CONVERSÃO	32
5.3	CROMATOGRAFIA GASOSA	34
6	CONCLUSÃO	37
	REFERÊNCIAS	38

1 INTRODUÇÃO

A busca por combustíveis renováveis que reduzam a emissão de gases poluentes vem se tornando de grande interesse social e político, principalmente podem ser integrados às tecnologias atuais sem exigir grandes alterações, como nos atuais motores de combustão.

Os estudos envolvendo combustíveis sustentáveis citam muitas fontes de biomassa, mas o destaque se dá a óleos e gorduras de origem animal ou vegetal, que quando modificados pelas reações de transesterificação ou esterificação, resultam no biodiesel. A utilização das matérias-primas citadas é uma boa opção pois é capaz de reduzir o impacto ambiental causada pelo descarte inadequado de gordura no meio ambiente e proporciona o desenvolvimento de um novo nicho socioeconômico. No Brasil, a matéria-prima mais utilizada para produção de biodiesel é o óleo de soja, devido à grande disponibilidade do grão, cultivado em larga escala no país, podendo suprir o mercado alimentício e o de combustível.

A rota de produção mais utilizada para conversão de óleo em biodiesel é a transesterificação por catálise homogênea alcalina, por ser rápida e apresentar menor custo em comparação a outras rotas. Porém, o processo por catálise homogênea apresenta algumas desvantagens, como a necessidade de processos para separação e decomposição do catalisador, saponificação e corrosão de materiais, no caso do uso de catalisadores homogêneos de caráter ácido.

Deste modo, pesquisadores estão sempre buscando alternativas para aumentar a qualidade e aprimorar o processo de produção do biodiesel. Uma dessas alternativas é a catálise heterogênea, o objetivo dessa técnica é utilizar catalisadores sólidos que possam ser recuperados e reutilizados, diminuindo, principalmente, os custos de processos de separação, aquisição de reagentes novos a cada reação de conversão e gastos com técnicas de descarte. A literatura reporta o emprego de diferentes catalisadores heterogêneos para a produção de biodiesel: resinas aniônicas, óxidos inorgânicos, sais inorgânicos, materiais mesoporosos, zeólitas, entre outros.

O presente estudo tem por finalidade estudar as atividades catalíticas do óxido de nióbio, impregnado com hidróxido de sódio, e avaliar se o mesmo apresenta propriedades necessárias para atuar como agente catalítico na reação de

transesterificação do óleo de soja. Segundo a literatura o componente apresenta características que o favorece como um bom agente catalítico, sendo algumas delas: elevada acidez e a capacidade de permanecer vinculado à superfície do suporte, mesmo na presença de água.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Sintetizar um catalisador heterogêneo para ser utilizado na reação de transesterificação do óleo de soja, produzindo biodiesel para que seja caracterizado e haja o reaproveitamento do catalisador.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Impregnar pentóxido de nióbio (Nb_2O_5) calcinado com hidróxido de sódio (NaOH);
- Avaliar a atividade catalítica do catalisador na reação de transesterificação;
- Recuperar o catalisador;
- Reutilizar o catalisador;
- Avaliar o caráter heterogêneo do catalisador recuperado.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 BIODIESEL

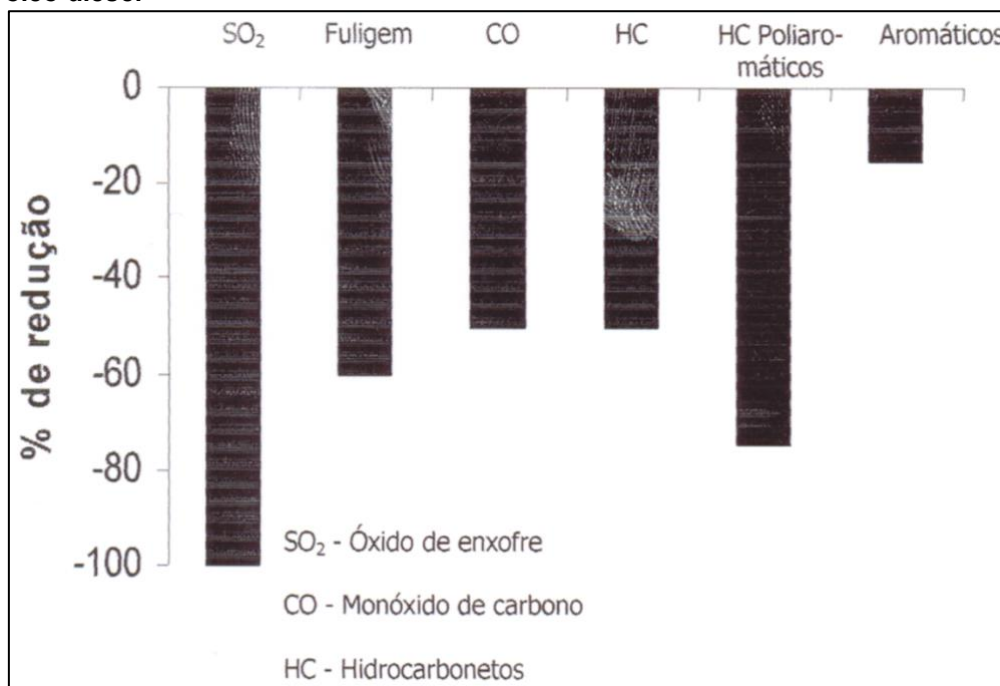
No início do século XX, um inventor alemão chamado Rudolph Diesel, foi a uma exposição em Paris e apresentou um motor com novo sistema de funcionamento, chamado de “ciclo Diesel”. Em sua primeira versão, o motor era movido com óleo de amendoim e, nas décadas seguintes várias outras espécies de vegetais capazes de produzir óleo eram utilizados como fonte. Porém, o alto custo de produção de sementes naquela época dificultou a utilização do novo motor, até a abundância do petróleo, quando o combustível de óleo vegetal foi substituído pelo óleo refinado de petróleo, que por sua vez apresentou baixo custo de obtenção. Assim, os óleos vegetais passaram a ser usados apenas em casos emergenciais (MA e HANNA, 1999).

Sabe-se que combustíveis fósseis são grandes poluidores, tanto pela emissão de gases que causam e agravam o efeito estufa, durante a combustão, quanto pelo descarte e derramamentos que ocorrem em águas e solos. Conseqüentemente, surge a necessidade de combustíveis alternativos que reduzam o consumo de petróleo como os obtidos a partir de óleos vegetais.

O biodiesel é o derivado monoalquil éster de ácidos graxos de cadeia longa, biodegradável, atóxico, praticamente livre de enxofre e aromáticos, com um ponto de ebulição superior ao do diesel. É proveniente de fontes renováveis de material graxo, como óleos e gorduras de origem vegetal ou animal, virgens ou usados, e pode ser obtido tanto por reações de transesterificação de triglicerídeos quanto a partir de reações de esterificação de ácidos graxos catalisada por ácidos ou bases fortes. Sua utilização está associada à substituição de combustíveis fósseis em motores caracterizados como o de ciclo Diesel (PARK et al., 2010).

A redução na emissão de gases poluentes é uma das principais vantagens do uso de biodiesel. Barnwal e Sharma (2005) estudaram a emissão dos gases no processo de queima do biodiesel e do óleo diesel. Conforme exposto na Figura 1, os resultados para o combustível alternativo foram favoráveis.

Figura 1 - Redução da emissão de gases de efeito estufa do biodiesel em relação ao óleo diesel



Fonte: Barnwal & Sharma (2005)

Pode-se notar que a emissão de dióxido de enxofre (SO₂) é eliminada, a fuligem diminui 60%, a emissão de monóxido de carbono (CO) e outros hidrocarbonetos diminui em 50%, hidrocarbonetos poliaromáticos reduzem mais que 70% e os gases aromáticos diminuem em 15%.

Mesmo com a diminuição da emissão dos gases, Costa Neto et al. (2000) afirmam em seu trabalho que o odor proveniente da queima do biodiesel não difere muito da queima do diesel. A grande vantagem do biocombustível é a ausência de enxofre e, conseqüentemente, a não emissão de seus gases.

Apesar dos benefícios do combustível alternativo, alguns estudos acusam a degradação do meio ambiente pelo aumento da área agrícola e o plantio intensivo dos grãos utilizados. Silva e Freitas (2008) abordam que vários autores consideram a agricultura, utilizadora do sistema de plantio direto da palha, uma fonte de sequestro de carbono e afirmam “o ônus ou o bônus da produção de biodiesel para o ambiente está na dependência das práticas agrícolas que serão utilizadas” (SILVA e FREITAS, 2008). Portanto, com as práticas atuais, pode-se dizer que o biodiesel não é substituto, mas sim uma alternativa para que se diminua o uso de petróleo.

De acordo com Wörgetter et al. (2006), a produção de biocombustíveis dos países europeus não será suficiente para a demanda e importar biodiesel será inevitável. Assim, o Brasil pode ser beneficiado, visto que o país tem algumas vantagens em relação à Europa na produção de biodiesel. Uma dessas vantagens é a disponibilidade de áreas que podem ser destinadas para a produção agrícola para fins energéticos, o que não é muito comum na maioria dos países produtores de grãos, especialmente nos europeus (FRONDEL e PETERS, 2007).

3.2 BIODIESEL NO BRASIL

Com a crise do petróleo e a variação no preço de seus combustíveis derivados, em 1970, junto com o programa de incentivo ao uso de etanol como combustível (Proálcool), o governo federal criou o programa Plano de Produção de Óleos Vegetais para Fins Energéticos (Pró-Óleo), visando a adição de óleos vegetais e seus derivados ao óleo diesel em 30%. Mas, diferente do Proálcool, o Pró-Óleo foi completamente abandonado em 1986 devido a normalização dos preços do petróleo (MANZONI e BARROS, ano desconhecido).

No âmbito do programa, estudou-se tanto o uso dos óleos vegetais em seu estado natural quanto modificados e transformados em biodiesel. Apesar dos resultados dos estudos apontarem viabilidade técnica, o biodiesel foi barrado pelos custos de produção. Entretanto, na década de 90, devido à preocupação com os efeitos climáticos pela queima de combustíveis fósseis, com a real possibilidade de esgotamento do petróleo e a crise mundial instalada no oriente médio, o biodiesel voltou a se tornar uma alternativa.

Em 2004, foi criado o Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel (PNPB), com objetivo de integrar a produção de biodiesel com a diminuição de desigualdades regionais e desenvolvimento socioeconômico dos agricultores familiares. Em 2005, o biodiesel foi inserido da matriz energética do Brasil, afim de diminuir a dependência de combustíveis fósseis. Desde a criação do PNPB pode-se observar o crescimento constante da indústria do biodiesel (PINHO e SUAREZ, 2017).

Há importantes aspectos envolvendo a cadeia do biodiesel no Brasil, onde as questões relacionadas às matérias-primas e ao processo de produção industrial são destacadas. Segundo o órgão responsável pela regulamentação dos combustíveis no

Brasil, a Agência Nacional do Petróleo Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), a produção de biodiesel no país em 2017 foi de 4,291 bilhões de litros. Nos 4 primeiros meses de 2018, o Brasil já acumula 1,574 bilhões de litros produzidos, aproximadamente 30% a mais em relação ao acumulado no ano de 2017.

3.3 MATÉRIA-PRIMA

Como citado anteriormente, o biodiesel pode ser produzido a partir de óleos e gorduras de origem vegetal ou animal, além de resíduos comerciais ou residenciais do material graxo. A vantagem dos óleos vegetais é a fonte renovável para obtenção da matéria prima, além do alto poder calorífico. Assim, aproveitando sua vantagem na produção agrícola, o Brasil tem priorizado as oleaginosas nas discussões sobre o biodiesel (SARTORI et al., 2009).

Moretto e Fett (1998); Solomons e Fryhle (2000) e Lehninger et al. (2006) explicam óleos e gorduras como substâncias insolúveis em água, formados predominantemente por triacilglicerídeos ou triacilglíderóis, produtos da condensação entre glicerol e ácidos graxos. Por serem altamente viscosos em temperatura ambiente, os óleos e gorduras não apresentam as propriedades necessárias para utilização nos motores de combustão interna de ciclo diesel, precisando de tratamento químico para conversão em combustível adequado (KNOTHE et al., 2006).

Estudos são realizados afim de analisar óleos vegetais de diferentes composições químicas e grau de instauração, os principais óleos testados são derivados de macaúba, mamona, soja, babaçu, dendê, amendoim, canola e girassol. Por serem considerados óleos nobres e trazerem benefícios para a alimentação humana, o uso de canola e o girassol para produção de biodiesel acaba se tornando incoerente. A mamona, por não ser utilizada para consumo humano, seria a melhor opção para a produção do biocombustível, além de sua rusticidade a tornar pouco consumidora de água, quando se diz respeito a irrigação. Porém, o florescimento dessincronizado, a toxicidade e a viscosidade de seu biodiesel maior que a do biodiesel feito a partir de outros óleos, podem prejudicar o mecanismo de atomização do jato de combustível e o funcionamento do sistema de ingestão tornam a produção pouco viável (COSTA NETO et al., 2000; SILVA e FREITAS, 2008; PINHO e SUAREZ, 2017).

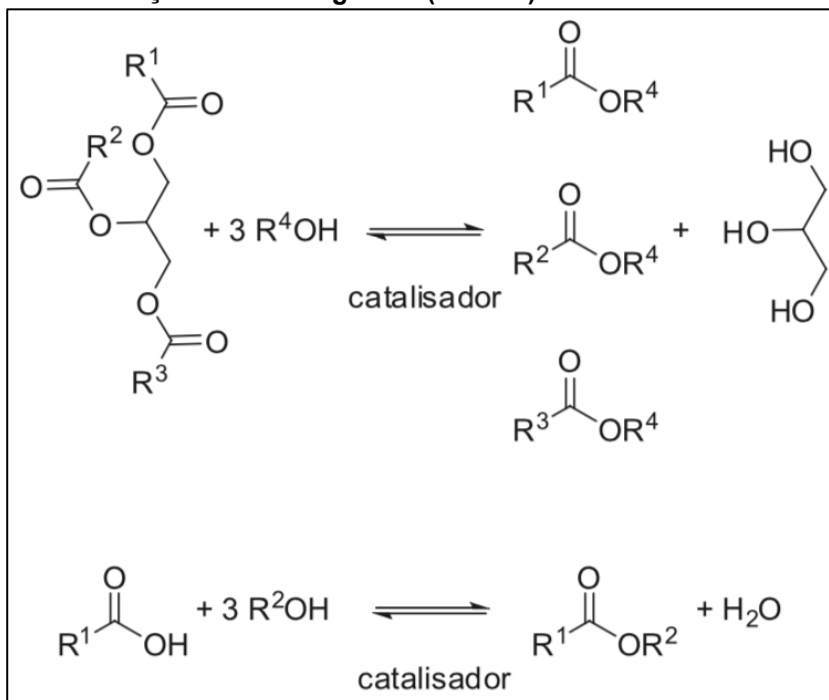
Apesar da grande biodiversidade brasileira e de suas fontes de biomassa, a indústria de biodiesel vem utilizando predominantemente o óleo de soja como matéria prima, que apresenta a vantagem de ser fixadora de nitrogênio, favorecendo o balanço energético. Em seu trabalho, Sampaio e Bonacelli (2018) escrevem sobre a importância do seguimento de soja para a produção de biodiesel, onde o grão faz parte de 70% desse biocombustível. Por ser madura e já estabelecida na agricultura brasileira, a agroindústria de soja é capaz de suprir o avanço na produção de biodiesel. Portanto, a matéria prima escolhida para conversão de biodiesel no projeto será o óleo de soja, visto que tem-se como objetivo a sintetização de catalisador heterogêneo para indústrias.

3.4 TÉCNICAS DE OBTENÇÃO DO BIODIESEL

Para a obtenção do biodiesel aceito pelos padrões da ANP, utiliza-se os processos de transesterificação de triglicerídeos, esterificação de ácidos graxos ou interesterificação, sendo os dois primeiros os mais utilizados. Ainda é possível o uso de processos híbridos, destinados a matérias primas mais complexas (RAMOS et al., 2011).

A Figura 2 apresenta a reação que ocorre na transesterificação de triglicerídeos com álcool na presença de catalisador básico ou ácido, produzindo ésteres alquílicos dos ácidos graxos e glicerol. Enquanto que na esterificação a reação ocorre entre ácidos carboxílicos e álcool na presença de um catalisador ácido, produzindo ésteres e água. Portanto, a reação de transesterificação é preferível quando comparada à uma esterificação pois triglicerídeos são mais abundantes do que ácidos graxos livres (DANTAS, 2017; PINTO, 2005).

Figura 2 - Esquema da reação de transesterificação de triglicerídeos (superior) e esterificação de ácidos graxos (inferior)



Fonte: Oliveira et al. (2013)

O processo de interesterificação é utilizado quando se deseja obter o biodiesel e o glicerol, já quimicamente modificado, não precisando assim, de processos complementares. Nesta reação, triacilglicerídeos reagem com acetato de metila ou acetato de etila formando biodiesel e triacetina, um líquido oleoso utilizado como plastificante em filtro de cigarros, acelerador para resinas, fixador em perfumaria, solvente, fungicida, em cosméticos e fármacos (SUSTERE; MURNIEKS e KAMPARS, 2016; CASAS; RAMOS e PÉREZ, 2011; CASAS et al., 2010).

Tanto na reação de transesterificação quanto na de esterificação, parâmetros como temperatura, razão óleo:álcool, tipo e quantidade de catalisador, tempo de reação, qualidade da matéria prima e o tipo de álcool utilizado controlam e influenciam o produto final. Os álcoois utilizados nas reações são o metanol, etanol, propanol, butanol e álcool amílico (DANTAS, 2017).

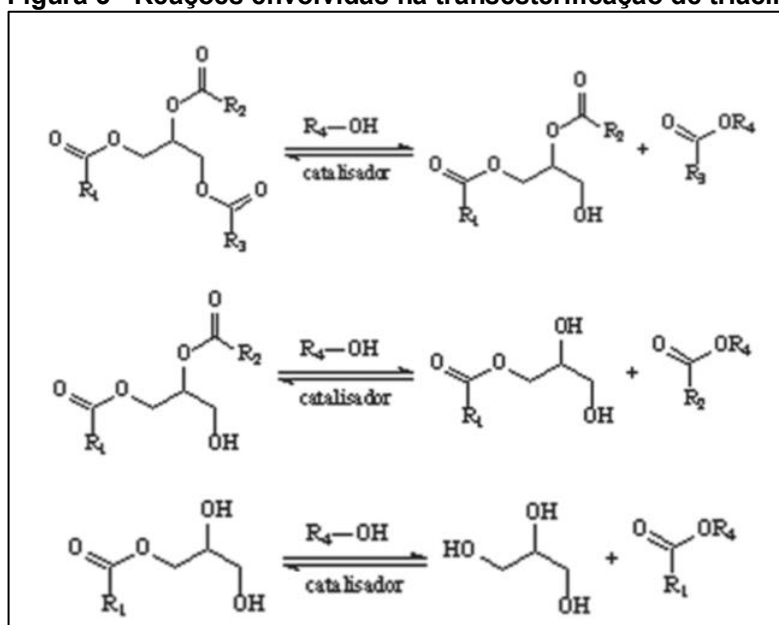
3.4.1 Transesterificação

Transesterificação é o método de obtenção mais utilizado na atualidade, podendo ser por meio de catálise homogênea ou heterogênea com caráter ácido ou

básico. Este processo, quando transforma os triacilglicerídeos em ésteres de ácidos graxos, reduz em um terço a massa molecular, reduzindo a viscosidade e aumentando a volatilidade, o que deixa o material com características físicas próximas àquelas do diesel (PINTO, 2005).

A reação de transesterificação é, na verdade uma sequência de três reações reversíveis onde ocorre a interação entre os triacilglicerídeos com um álcool de cadeia curta (alcoólise), na presença de catalisador, que tem como produtos intermediários di e monoacilglicerídeos (Figura 3). Os produtos finais da reação são os ésteres metílicos ou etílicos, dependendo do álcool utilizado (metanol ou etanol). Apesar da reação precisar de três mols de monoálcool para cada mol de triacilglicerídeo, é sempre adicionado álcool em excesso, para que ocorra o deslocamento do equilíbrio de reação na direção dos produtos e assim um maior rendimento será garantido (OLIVEIRA; SUAREZ E SANTOS, 2008).

Figura 3 - Reações envolvidas na transesterificação de triacilglicerídeos



Fonte: Oliveira; Suarez e Santos (2008)

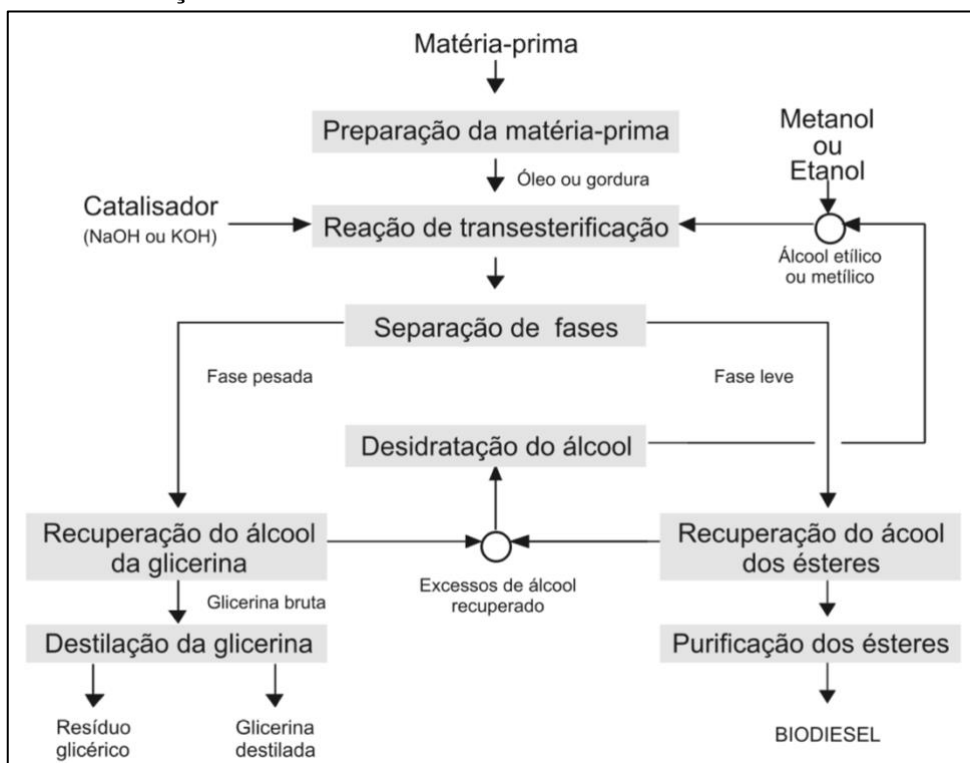
Na etanólise (alcoólise por etanol) ocorre a formação de emulsão estável e indesejável durante as reações, enquanto que na metanólise, as emulsões podem ser facilmente separadas. Isso, atrelado ao baixo custo em vários países e fácil obtenção do metanol faz muitos autores incentivarem a metanólise. Porém, o uso de etanol e

butanol pode ser incentivado por outros autores, alegando que esses álcoois são gerados a partir da fermentação de biomassa, tornando o processo totalmente renovável (JEE e LEE, 2014; DANTAS, 2017; MAPA, 2006).

No Brasil, o etanol é o principal álcool utilizado no processo, pois o país é um dos maiores produtores e exportadores do bioálcool, devido à alta produção de cana-de-açúcar, o que resulta em um preço menor do que o preço do metanol. Além disso, o etanol apresenta baixa toxicidade. Segundo Freedman; Butterfield e Pryde (1986), utilizar etanol anidro minimiza o retardo da reação que este composto tem em comparação ao metanol, mas não implica na solução ao problema da separação da glicerina do meio de reação.

A obtenção do biodiesel por transesterificação é, também, o mais incentivado pelo governo brasileiro. Em 2006, a técnica deixou de ser experimental e passou para a fase de comercialização (Figura 4). O produto secundário da reação, o glicerol, depois de purificado, é um subproduto valioso, e sua venda agrega valor a receita econômica total do processo (MAPA, 2006).

Figura 4 - Fluxograma de uma planta comercial para de produção de biodiesel por transesterificação



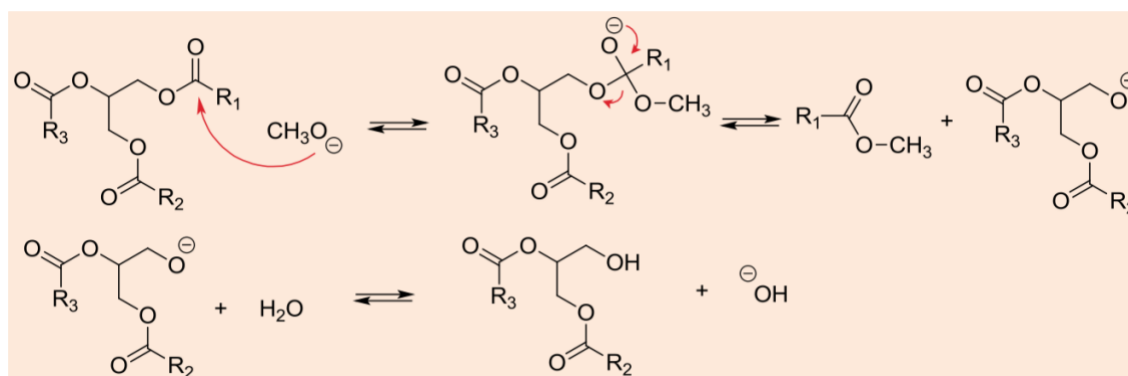
Fonte: MAPA (2006)

3.4.1.1 Transesterificação básica

A reação de transesterificação em óleos vegetais por meio alcalino homogêneo é o processo mais utilizado na produção de biodiesel. Nesta rota reacional, o catalisador é uma base forte como hidróxido de sódio ou potássio. A alcoólise em meio alcalino é muito sensível a presença de ácidos graxos livres pois estes reagem com a base utilizada e forma sabões que inibem a reação ou diminuem o rendimento do processo.

Conforme a Figura 5, percebe-se que na reação de transesterificação em meio alcalino os íons alcóxicos, que foram formados pela interação entre o álcool e a base, fazem o ataque nucleofílico no carbono da carbonila do triacilglicerol, levando a formação do intermediário tetraédrico. Este intermediário elimina um mol de éster metílico e forma outra molécula com íon alcóxico que dá origem a um diacilglicerol. Repetindo mais duas vezes esse ciclo ocorre a formação de mais dois ésteres e uma molécula de glicerol (RAMOS et al., 2011).

Figura 5 - Mecanismo de transesterificação alcalina



Fonte: Ramos et al. (2011)

Como a presença de ácidos graxos livres na matéria utilizada para transesterificação em meio alcalino influencia na conversão final da reação, conhecer previamente a acidez da matéria prima é importante para que as condições de reação possam ser estabelecidas. Ramos et al. (2011) também cita como um fator importante na reação de transesterificação por catálise básica homogênea a temperatura em que ela ocorre, pois uma temperatura elevada deveria fornecer maior rendimento,

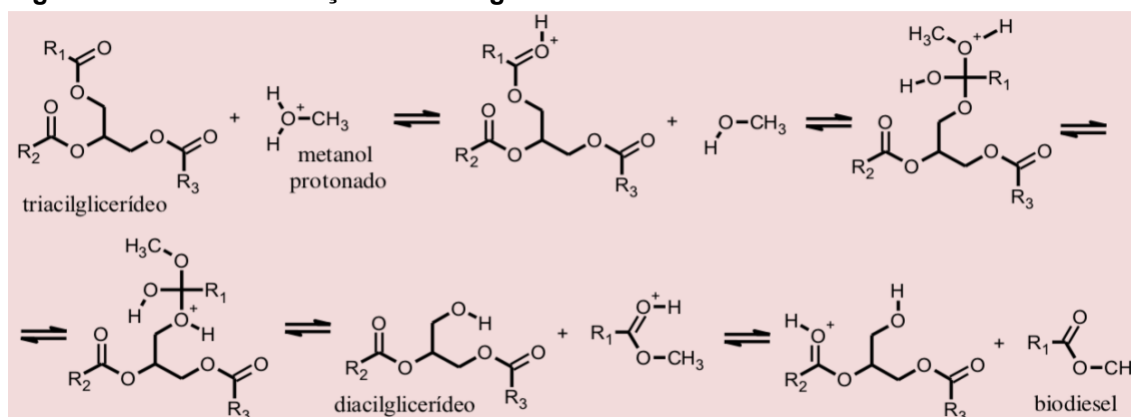
entretanto, a reação conduzida em temperaturas brandas, entre 30 ou 40 °C, apresenta mais eficiência. Uma possível explicação é que além de favorecer a transesterificação, a elevação de temperatura também favorece reações não desejáveis no processo.

3.4.1.2 Transesterificação ácida

Quando comparada ao meio alcalino, a transesterificação em meio ácido requer condições mais severas, elevadas razões molares, temperaturas maiores e o tempo de reação é mais lento, além da corrosão que o ácido pode causar nos equipamentos. Os catalisadores mais comuns são ácidos fortes como o sulfúrico e o sulfônico, alguns usam, também, o ácido fosfórico e clorídrico.

Na Figura 6 é mostrado o processo de transesterificação em meio ácido, onde ocorre a protonação do grupo carbonila do triacilglicerol, levando a formação de um carbocátion que sofre ataque nucleofílico do álcool. Um intermediário tetraédrico é formado. Após a transferência do próton, forma-se um diacilglicerol e uma molécula de éster graxo. Mais duas repetições dessas reações levam a formação de mais duas moléculas de ésteres graxos e uma molécula de glicerol (RAMOS et al., 2011; RAMOS et al., 2016).

Figura 6 - Transesterificação de triacilglicerídeo com metanol em meio ácido



Fonte: Ramos et al. (2016)

A transesterificação em meio ácido é mais vantajosa que a transesterificação alcalina quando a matéria usada para efetuar a conversão apresenta um teor maior

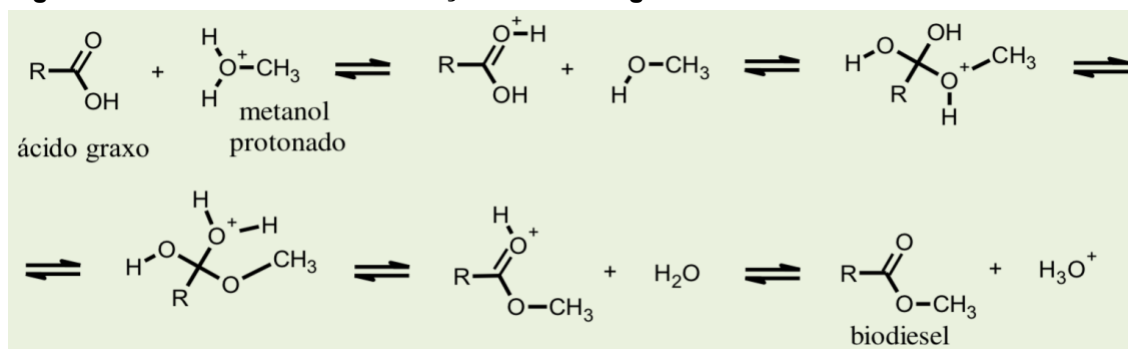
de ácidos graxos livres (AGL), como óleos usados em frituras e materiais graxos captados em caixas de gorduras. Pois caso a reação ocorra em meio alcalino, os AGL reagem com a água e levam a formação de sais de ácidos graxos que dificultam a separação, lavagem e purificação do biodiesel. Pode-se dizer, então, que essa reação tem o mesmo princípio da esterificação, onde, na presença do catalisador ácido, os ácidos graxos livres são esterificados e convertidos em ésteres, enquanto ocorre a transesterificação dos triglicerídeos, no mesmo vaso reacional (RAMOS et al., 2011).

3.4.2 Esterificação

A reação de esterificação é reversível e dela obtém-se como produto um éster específico. Diferente da transesterificação, que pode ocorrer em meio ácido ou alcalino, a esterificação ocorre apenas em meio ácido. Esses ácidos são os mesmos utilizados na reação de transesterificação via catálise ácida.

O processo de obtenção do biodiesel por esterificação consiste na reação de um ácido graxo com um álcool, na presença de um catalisador ácido, para formar ésteres de ácidos graxos. As principais vantagens desse processo são a produção de combustível a partir de matérias primas menos valiosas, como resíduos que apresentam alto teor de ácidos graxos livres, e a formação apenas de água como subproduto (OLIVEIRA; SUAREZ e SANTOS, 2008).

A Figura 7 explica o mecanismo de esterificação de ácidos graxos usando metanol: quando ácido é adicionado ao meio de reação o oxigênio carboxílico é protonado, isso aumenta o caráter eletrofílico do carbono carbonílico e facilita o ataque nucleofílico do álcool, formando uma molécula de estrutura tetraédrica como intermediário. Após a transferência do próton uma molécula de água se separa e então acontece a formação do éster (RAMOS et al., 2016).

Figura 7 - Mecanismo de esterificação de ácidos graxos

Fonte: Ramos et al. (2016)

Em ambas as reações, de transesterificação e de esterificação, o uso de catalisadores sólidos tem se tornado cada vez mais promissor diante da possibilidade de recuperação e reuso. Desta maneira, empresas de pesquisas vêm buscando o desenvolvimento desses catalisadores para a produção de biodiesel (DANTAS, 2017).

3.4.3 Catálise Heterogênea

A rota por catálise heterogênea, se mais estudada e desenvolvida como a homogênea, pode produzir biodiesel de uma forma econômica muito mais viável, pois o emprego de um sólido como catalisador heterogêneo oferece vantagens como: facilidade de separação e purificação do biocombustível, recuperação do catalisador, recuperação do excesso de álcool por destilação, separação da glicerina do biocombustível por decantação, ausência de reações paralelas como, por exemplo, a de produção de sabão, possibilidade de reutilização do catalisador em novas reações (RAMOS et al., 2016).

Os catalisadores heterogêneos podem ser agrupados em caráter ácido e caráter básico. Dantas (2017) afirma que os catalisadores heterogêneos apresentam características físicas e químicas, como sítios ácidos e básicos, de Lewis e Brønsted e área superficial favorável para a execução das reações de conversão em biodiesel.

Segundo Ramos et al. (2016) um catalisador heterogêneo ácido apresenta a vantagem de poder ser utilizado tanto para reação de transesterificação quanto de esterificação. Os catalisadores ácidos de Brønsted são mais ativos em reações de

esterificação, enquanto que ácidos de Lewis são mais ativos em reações de transesterificação.

Os sólidos usados para o desenvolvimento de catalisadores heterogêneos de acordo com a literatura são: resinas aniônicas, óxidos inorgânicos, sais inorgânicos, materiais mesoporosos, zeólitas, entre outros. Ramos et al. (2011) explica que a transesterificação por catálise heterogênea necessita de elevadas razões molares e temperaturas próximas a de ebulição do álcool, o tempo de reação também é superior ao da reação por catálise homogênea.

Frequentemente pode-se ver estudos mostrando a atividade catalítica heterogênea inferior à homogênea, esse fato pode ser atribuído a dificuldades no contato entre os reagentes e o catalisador, transferência de massa, formação de fases, entre outros. Neris et al. (2015) citou que para melhorar a atividade catalítica dos sólidos utilizados como catalisadores, algumas modificações estão sendo estudadas: pilarização, ataque ácido e a impregnação, que consiste em utilizar a superfície de um material para a dispersão de outro, o objetivo desse tratamento é melhorar a atividade e seletividade do catalisador, combinando dois, ou mais, materiais que apresentem propriedades catalíticas relevantes.

“Sólidos que possuem sítios ácidos e/ou básicos de Lewis estão entre os mais testados como catalisadores em potencial para a produção de biodiesel” (CORDEIRO et al, 2011). O nióbio está presente nesses estudos e apresenta atividade catalítica em vários tipos de reações orgânicas. Aranda et al. (2009) utilizaram óxido de nióbio como catalisador heterogêneo para a esterificação de ácidos graxos derivados do refino de palma, os rendimentos ficaram entre 20 e 80%, dependendo das variáveis utilizadas no processo.

3.4.3.1 Pentóxido de nióbio (Nb_2O_5)

Os compostos a base de nióbio exibem propriedades especiais que o difere dos demais elementos químicos vizinhos na tabela periódica. Uma dessas propriedades é a de estabilidade e interação forte com outros metais, justificando a sua utilização como catalisador. Arpini et al., (2015) explica o pentóxido de nióbio como um pó branco, estável quando exposto ao ar e insolúvel em água. Muito mais estável e difícil de reduzir do que o vanádio, por exemplo. Outro aspecto que incentiva

o estudo desse composto é abundância de nióbio na crosta terrestre, tornando-o um material de baixo custo. Ainda, as maiores reservas mundiais de nióbio estão localizadas no Brasil. De acordo com o Serviço Geológico do Brasil, o país é responsável por cerca de 90% de toda a comercialização de nióbio no planeta, seguido com larga distância por Canadá e Austrália. Apesar de ser o maior detentor mundial das reservas do metal, pouco ainda é explorado. Por isso é importante diversas pesquisas envolvendo o material, incentivando assim, a comercialização do nióbio.

No Brasil existem apenas 4 minas exploradas e 3 usinas que operam o minério. Segundo informações da CBMM (Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração), maior produtora de nióbio no mundo, a principal mina explorada no Brasil, localizada em Araxá, Minas Gerais, possui mineral suficiente para 200 anos de exploração, pois o mercado global de nióbio ainda é muito pequeno. O custo de operação é um dos vilões para o baixo comércio do metal. Diferente de outros elementos químicos, o nióbio não é comercializado em sua forma bruta. As empresas que trabalham com o material exploram, nas minas, minerais que contêm nióbio. No caso do Brasil são o pirocloro, o mais popular, achado em Minas Gerais e Goiás, e o columbita-tantalita, achado em Rondônia e no Amazonas. Assim, depois de extraído, o nióbio misturado a outro elemento é separado para, então, ser comercializado (TEIXEIRA, 2019).

O óxido de nióbio hidratado possui elevada acidez, ele permanece vinculado à superfície do suporte mesmo na presença de água, agindo como um bom catalisador para reações em que moléculas de água participam ou são liberadas, como a transesterificação ácida ou esterificação (ARPINI, 2016). Sítios de Lewis são encontrados em todos os óxidos de nióbio suportados, enquanto sítios de Brønsted somente em suportes de alumina e de sílica (DE LA CRUZ, 2004).

Reguera et al. (2004) estudaram a atividade do óxido de nióbio impregnado com ácido fosfórico como catalisador na produção de biodiesel a partir de ácido oleico. Eles concluíram que a adição de ácido fosfórico ao pentóxido de nióbio causou aumento da acidez e um bloqueio parcial dos poros. A comparação entre o catalisador impregnado e o puro sugeriu que a impregnação melhorou a eficiência da reação.

Pode-se notar que, na maioria dos estudos, este composto é utilizado na esterificação, por possuir caráter ácido, mas com este projeto, pretende-se estudar o

comportamento do óxido de nióbio impregnado com hidróxido de sódio para a reação de transesterificação do óleo de soja com etanol.

3.5 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

3.5.1 Titulação Alcalina

Comumente utilizada na avaliação de estado de conservação de alimentos, a titulação alcalina fornece o Índice de Acidez (IA) da amostra que quantifica o teor de ácidos graxo livres presentes. O método é um processo físico que permite determinar a concentração da substância de caráter ácido presente na solução analisada. Portanto, as hidroxilas de uma solução alcalina com concentração conhecida, chamada de solução titulante, se combinam com os hidrogênios ionizáveis do ácido aumentando o valor do pH da solução até que se atinja o ponto de viragem (neutro). Sabe-se que o ponto de viragem foi atingido quando ocorre a mudança de cor da solução, causada por um indicador (fenolftaleína), ou quando se acompanha o pH da solução por um pHmetro, ao atingir pH igual a 7 (MARCONDES, ano desconhecido).

Na Resolução nº 45, de 25 de agosto de 2014, pode-se encontrar as especificações exigidas pela ANP para o biodiesel. De acordo com os parâmetros listados, o índice de acidez do biocombustível não deve ultrapassar o limite máximo de 0,500 mg KOH/g.

3.5.2 Cromatografia Gasosa

A cromatografia gasosa permite analisar diversos compostos em uma só amostra. O princípio da técnica é o seguinte: uma solução de amostra é inserida no injetor do equipamento e transportada, dentro da coluna de separação, pelo chamado gás de arraste. Os gases utilizados no arraste são hélio ou nitrogênio e eles separam os diversos componentes presentes na amostra (SHIMADZU, 2018).

Para quantificação de uma amostra de concentração desconhecida, um padrão conhecido é injetado no equipamento. O tempo de retenção do padrão e sua área serão comparados com os da amostra e utilizados para o cálculo da

concentração. Para ficar de acordo com os padrões exigidos pela ANP na Resolução nº 45, o teor de ésteres no biodiesel produzido não deve ser inferior a 96% em massa.

4 METODOLOGIA

A metodologia utilizada nesse projeto foi baseada nos trabalhos de Carvalho (2011) e Batista et al. (2015).

4.1 PREPARO DO CATALISADOR

O óxido de nióbio penta-hidratado foi calcinado em mufla, sem circulação de ar, numa temperatura de 450°C durante 5 horas, por meio de rampa de aquecimento a uma taxa de 5°C/min. Após a calcinação, o composto permaneceu em um dessecador para ser resfriado até temperatura ambiente.

Em um balão de fundo redondo, contendo uma solução saturada de hidróxido de sódio, adicionou-se a amostra calcinada, na razão mássica Nb/Na igual a 1. Essa razão foi calculada por meio da equação (1).

$$m_{NaOH} = \left(\frac{MM_{Nb} \cdot MM_{NaOH}}{MM_{Na} \cdot MM_{Nb_2O_5}} \right) \cdot m_{Nb_2O_5} \quad (1)$$

A reação foi realizada em evaporador rotativo sob vácuo, a uma temperatura de 90°C, até que toda a parte líquida evaporasse. Posteriormente, a amostra foi deixada em estufa a 110°C por 24h para terminar o processo de secagem. Depois de seco o composto foi triturado e então levado para ser ativado em mufla. A temperatura de ativação foi de 200°C e o catalisador permaneceu no equipamento durante 4 horas a partir do momento em que se terminou a rampa de aquecimento.

4.2 SÍNTESE DO BIODIESEL

As reações foram conduzidas em um reator esférico (500 mL) dotado de agitação magnética e um sistema de refluxo para o álcool que viria a ser evaporado. A quantidade de catalisador utilizado foi de 10% em massa em relação à massa de material graxo utilizado (óleo de soja). O ensaio foi efetuado na temperatura de ebulição do etanol, o álcool utilizado no processo, com razão molar etanol/óleo de 72, baseado na metodologia de Carvalho (2011).

Os reagentes e o catalisador foram transferidos para o reator aquecido na temperatura desejada, aproximadamente 75°C e o sistema mantido sob aquecimento e agitação por um período de 4h a partir do momento em que a temperatura se estabilizou. O produto permaneceu em temperatura ambiente para ser resfriado naturalmente.

4.3 SEPARAÇÃO DO CATALISADOR E PURIFICAÇÃO DO BIODIESEL

A separação do catalisador do meio foi efetuada por filtração a vácuo. O volume do filtrado recolhido foi medido e em seguida adicionou-se o mesmo volume de água destilada. Transferiu-se a mistura para um funil de decantação, onde foi agitado e posteriormente deixado para repouso até a separação das fases.

A fase superior da decantação, composta pelos ésteres de etila (biodiesel) foi aquecida em um evaporador rotativo à vácuo, para a retirada de etanol e água remanescentes. Posteriormente, adicionou-se pequenas quantidades de sulfato de sódio anidro no produto, para remoção da umidade restante, a solução permaneceu em repouso por um dia. Então, por meio de filtração a vácuo o biodiesel foi purificado.

4.4 CARACTERIZAÇÃO DO BIODIESEL

4.4.1 Titulação Alcalina para Determinar o Índice de Acidez – IA

Com uma solução padronizada de NaOH (Dinâmica – Química Contemporânea Ltda.) 0,1M como titulante, primeiramente foi analisado o índice de acidez do óleo de soja utilizado na reação. Duas amostras de aproximadamente 0,1500g de matéria prima foram pesadas, então dilui-se as mesmas em 25 mL de etanol em um elermeyer de 125 mL, adicionou-se duas gotas de indicador fenolftaleína 1% à solução e o titulante NaOH foi adicionado até o ponto de viragem, onde a cor rósea permaneceu por mais de 30 segundos. As massas exatas de amostras foram anotadas, bem como os volumes exatos do hidróxido de sódio, para posterior cálculo do IA.

Repetiu-se o procedimento com as amostras de biodiesel para determinação do seu IA, também em duplicata.

4.4.2 Cromatografia Gasosa

As amostras de biodiesel foram submetidas à análise por cromatografia em um Cromatógrafo a Gás (YL 6100 GC), afim de se verificar a presença de ésteres na solução, afirmando se houve conversão da gordura. A análise foi realizada com coluna de 30 m de comprimento e 0,25 mm de diâmetro, utilizando nitrogênio como gás de arraste no fluxo de 2,00 mL/min e gradiente de temperatura de 150°C a 225°C.

4.5 RECUPERAÇÃO DO CATALISADOR

Para recuperação do catalisador, após o processo de filtração, o composto foi lavado com hexano (Neon), depois separado por filtração a vácuo e seco em estufa. A ativação desse catalisador seguiu o mesmo procedimento descrito no item 4.1.

Depois de recuperado e ativado, foi realizada uma nova reação com esse catalisador, para determinar seu caráter heterogêneo, mostrando que o mesmo ainda possui atividade catalítica.

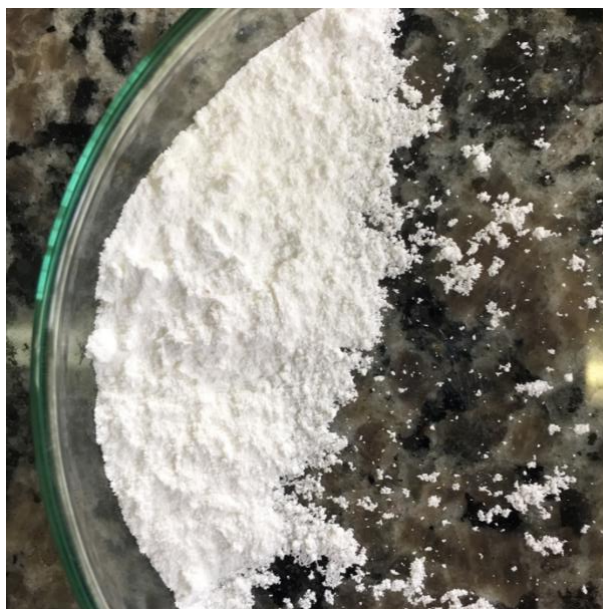
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

O catalisador foi preparado apenas uma vez, então foi utilizado em duas reações em períodos diferentes, Biodiesel A e Biodiesel B, sendo o último o produto mais recente. Além disso, com a amostra de catalisador recuperada da reação do Biodiesel A foi feita uma nova reação, e seu produto foi chamado de Biodiesel R.

5.1 SÍNTESE DO CATALISADOR

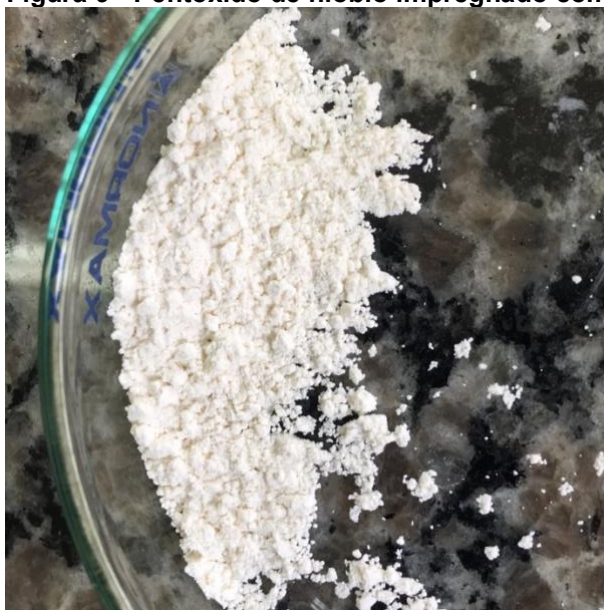
O pentóxido de nióbio impregnado com hidróxido de sódio foi preparado de acordo com a metodologia e o resultado exposto nas Figuras 8 à 10. Com elas, pode-se perceber a mudança de aspecto do nióbio antes e depois da impregnação, indicando um perfil de partículas maiores após o procedimento de combinação dos materiais. Isso é justificado pela literatura, que reporta como uma das vantagens do procedimento de impregnação o aumento da superfície de contato do catalisador.

Figura 8 - Pentóxido de Nióbio antes da impregnação



Fonte: Autoria própria (2018)

Figura 9 - Pentóxido de nióbio impregnado com hidróxido de sódio



Fonte: Autoria própria (2018)

Figura 10 - Catalisador recuperado e lavado com hexano



Fonte: Autoria própria (2018)

5.2 ÍNDICE DE ACIDEZ E CONVERSÃO

Os dados obtidos da titulação do óleo de soja, Biodiesel A, Biodiesel B e Biodiesel R estão descritos na Tabela 3.

Tabela 1 – Dados de titulação das amostras

AMOSTRA		MASSA DA AMOSTRA (g)	VOLUME DE TITULANTE (mL)
Óleo de Soja	1	0,1553	0,21
	2	0,1511	0,19
	MÉDIA	0,1532	0,20
Biodiesel A	1	0,2225	0,10
	2	0,2274	0,15
	MÉDIA	0,2249	0,125
Biodiesel R	1	0,2360	0,11
	2	0,2350	0,10
	MÉDIA	0,2355	0,105
Biodiesel B	1	0,2142	0,15
	2	0,2162	0,12
	MÉDIA	0,2152	0,135

Fonte: Autoria própria (2019)

A partir dos valores médios de massa e volume, pode-se calcular o índice de acidez das amostras adaptando o método de Gonçalves et al (2009) e utilizando a Equação 2.

$$IA = \frac{V_{NaOH} \cdot f \cdot 5,61}{m} \quad \text{Eq. 2}$$

Onde, IA é o índice de acidez, V_{NaOH} é o volume de NaOH utilizado na titulação, em litros, f é o fator de correção da solução de NaOH, 5,61 é o equivalente grama de KOH, a concentração da solução titulante padronizada (0,1018 mol/L) e m é a massa da amostra. Assim, o resultado será expresso em g KOH/g.

Por meio da Equação 3 é possível calcular a porcentagem de ácidos graxos convertidos em ésteres.

$$\%Conversão = \frac{IA_{\text{óleo}} - IA_{\text{biodiesel}}}{IA_{\text{óleo}}} \cdot 100 \quad \text{Eq. 3}$$

Sendo $IA_{\text{óleo}}$ o índice de acidez do óleo de soja, utilizado para comparar a porcentagem de ácidos graxos convertidos em ésteres, pela diferença com o índice de acidez do biodiesel ($IA_{\text{biodiesel}}$).

Tabela 2 – Índice de acidez e conversão das amostras

AMOSTRA	ÍNDICE DE ACIDEZ (mg KOH/g)	CONVERSÃO (%)
Óleo de soja	0,7455	0
Biodiesel A	0,3174	57,43
Biodiesel R	0,2546	65,84
Biodiesel B	0,3583	51,95

Fonte: Autoria própria (2019)

A partir dos resultados apresentados na Tabela 2, há indicativos de que houve conversão dos ácidos graxos presentes na matéria prima em ésteres. Mas, como citado anteriormente, os ácidos graxos são convertidos em ésteres quando ocorre a reação de esterificação a partir de um catalisador ácido. Dessa forma, é possível dizer que além do hidróxido de sódio agir na transesterificação, o caráter ácido do nióbio originou uma reação de esterificação.

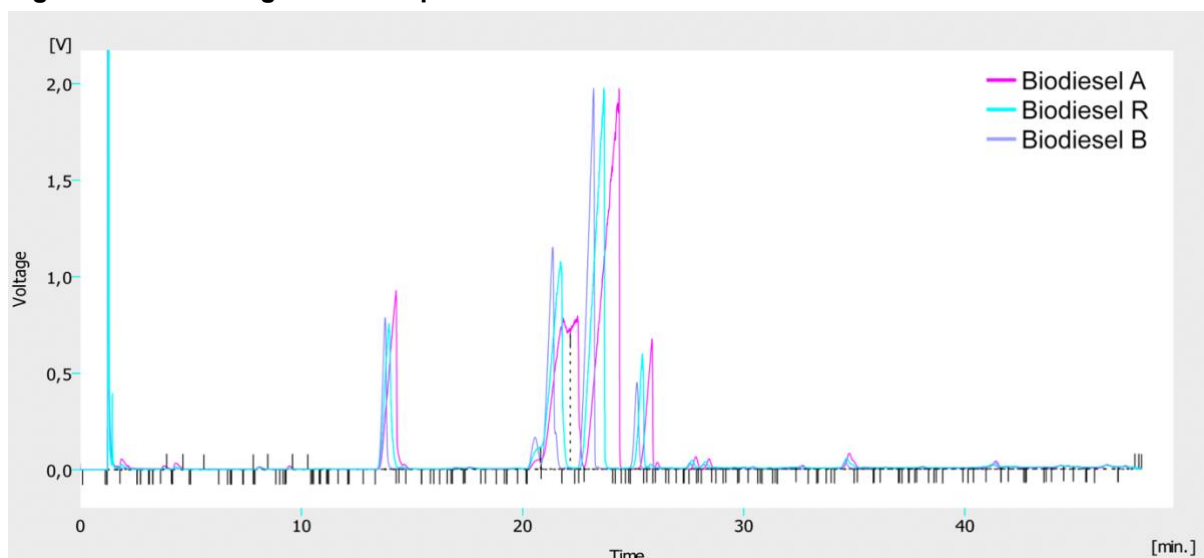
Ainda da Tabela 2, podemos comparar o índice de acidez encontrado no biodiesel produzido com o padrão exigido pela ANP, mostrado no item 3.5.1 desse trabalho. O padrão de IA exigido é de no máximo 0,500 mg KOH/g portanto, todas as amostras analisadas apresentam resultado dentro do limite estipulado pela agência reguladora de combustíveis.

Como apresentado, a amostra que mais converteu ácidos graxos foi a obtida pelo catalisador recuperado. Isso pode ter corrido devido ao fato do nióbio perder parte do NaOH impregnado, dando mais ênfase ao seu caráter ácido.

5.3 CROMATOGRAFIA GASOSA

As três amostras de biodiesel foram submetidas à cromatografia gasosa, mas não se pôde quantificar o resultado pela falta de um padrão de ésteres etílicos. Contudo, pôde-se comparar o cromatograma obtido com alguns encontrados na literatura. De acordo com Carvalho (2011), onde a metodologia de síntese do biodiesel foi semelhante, foram identificados cinco ésteres etílicos na amostra analisada, sendo eles: C16, C18, C18:1, C18:2, C18:3, apontando um rendimento de 94,6%.

Figura 11 - Cromatograma sobreposto das amostras de biodiesel

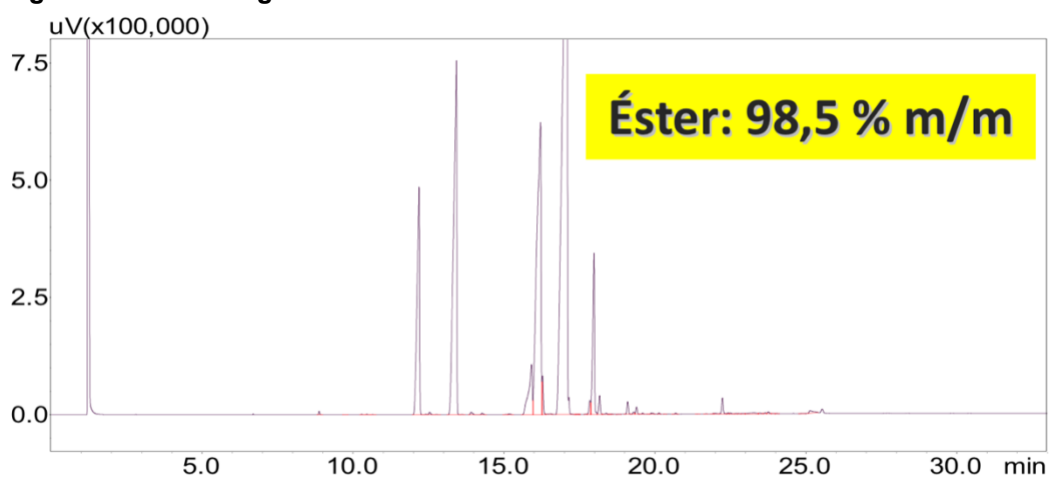


Fonte: Desenvolvido pelo autor (2019)

Observando a Figura 11 é possível contar 5 picos de maior área, coincidindo com o trabalho de Carvalho (2011). Além disso, nota-se a semelhança entre as 3 amostras, deixando claro que a reutilização do catalisador é viável, pois sua atividade catalítica após a recuperação permanece.

A Figura 12 mostra o cromatograma do trabalho realizado por Ribeiro e Flumignan (2017), por mais que o método de síntese e de análise cromatográfica tenham sido diferentes, é possível observar a semelhança entre os cromatogramas. Sendo assim, pode-se afirmar que o catalisador empregado neste cumpriu com o esperado.

Figura 12 - Cromatograma da literatura



Fonte: Ribeiro e Flumignan (2017)

Nos resultados da cromatografia gasosa observa-se que as curvas das amostras A e R exigiram um tempo de arraste maior, isso pode ser causado pelo fato dessas amostras possuírem mais de 2 meses de fabricação no dia em que foram realizadas as análises. Além disso, as curvas não estão localizadas exatamente no mesmo tempo pois a injeção foi manual, causando um pequeno retardo na leitura do equipamento. Contudo, foi possível tirar conclusões importantes desse ensaio.

6 CONCLUSÃO

A partir dos resultados apresentados, foi possível comprovar o poder catalítico do nióbio impregnado com hidróxido de sódio na reação de transesterificação do óleo de soja, pois, se houve reação entre os reagentes pode-se afirmar que o catalisador exerceu sua atividade catalítica. Ainda, de acordo com os resultados coletados do biodiesel obtido pelo catalisador recuperado da primeira reação, conclui-se que o pentóxido de nióbio impregnado com hidróxido de sódio pode ser reutilizado no processo, pois após o procedimento de recuperação, o mesmo exerceu sua atividade catalítica em uma nova reação de conversão produzindo novamente o produto de ésteres de etila.

Enfim, o trabalho cumpriu com seu objetivo, deixando à mostra a capacidade que o nióbio tem como agente catalítico em uma reação de transesterificação, bem como seu caráter heterogêneo da reação. Podendo ajudar na redução do desperdício de reagentes e outros compostos utilizados na separação e purificação do produto, quanto o mesmo é produzido via catálise homogênea.

REFERÊNCIAS

ANP. Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Dados Estatísticos. Produção de biodiesel (metros cúbicos). Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/dados-estatisticos>>. Acesso em: 14 jun. 2018.

ANP. Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. **Resolução ANP Nº 45**. Disponível em: <<http://legislacao.anp.gov.br/?path=legislacao-anp/resol-anp/2014/agosto&item=ranp-45--2014>>. Acesso em: 14 jun. 2018.

ARANDA, D. A. G.; et al. The use of acids, niobium oxide, and zeolite catalysts for esterification reactions. **J. Phys. Org. Chem**, v. 22, n. 7, p. 709-716, jul. 2009.

ARPINI, B. H. Estudo da Preparação de Biodiesel Utilizando Diferentes Compostos de Nióbio Como Catalisadores na Transesterificação de Óleos Vegetais e Álcoois de Cadeia Curta. **Universidade Federal do Espírito Santo**. Mar. 2016. Disponível em <<http://repositorio.ufes.br/handle/10/4750>>. Acesso em 18 jun. 2018.

ARPINI, B. H.; et al. Recent Advances in Using Niobium Compounds as Catalysts in Organic Chemistry. **Current Organi Synthesis**, v. 12, n. 5, pp. 570-583, 2015.

BARNWAL, B. K.; SHARMA, M. P. Prospects of biodiesel production from vegetable oils in India. **Renewable & Sustainable Energy Reviews**, v. 9, n. 4, p. 368-378, ago. 2005.

BATISTA, P. S.; et al. Produção de Biodiesel a partir de óleo de soja empregando catalisadores heterogêneos contendo potássio. In: ANAIS DO XX CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA - COBEQ 2014. **Blucher Chemical Engineering Proceedings**, v. 1, n. 2. São Paulo: Blucher, 2015. p. 10368-10375.

CARVALHO, A. K. F., **Síntese de biodiesel por transesterificação pela rota etílica: Comparação do desempenho de catalisadores homogêneos**. Dissertação (Mestrado) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena – SP, 2011

CASAS, A.; et al. Effects of triacetin on biodiesel quality. **Energy & Fuels**, v. 24, n. 8, p. 4481-4489, jul. 2010.

CASAS, A.; RAMOS, M.J.; PÉREZ, A. New trends in biodiesel production: Chemical interesterification of sunflower oil with methyl acetate. **Biomass & Bioenergy**, v. 35, n. 5, p. 1702-1709, mai. 2011.

COSTA NETO, P. R.; et al. Produção de biocombustível alternativo ao óleo diesel através da transesterificação de óleo de soja usado em frituras. **Quím. Nova**, v. 23, n. 4, p. 531-537, jul/ago. 2000.

DANTAS, J. Síntese, caracterização e performance catalítica de nanoferritas mistas submetidas a reação de transesterificação e esterificação via rota metílica e etílica para biodiesel. *Revista Matéria*, v. 21, n. 4, p. 1080-1093, jun. 2017.

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

FREEDMAN, B.; BUTTERFIELD, R. O.; PRYDE, E. H.; Transesterification kinetics of soybean oil 1. **J. Am. Oil Chem. Soc.**, v. 63, n. 10, p. 1375-1380, out. 1986.

FRONDEL, M.; PETER, J. Biodiesel: a new oilorado? **Energy Policy**, v. 35, n. 3, p. 1675-1684, mar. 2007.

GONÇALVES, A. et al. Determinação Do Índice De Acidez De Óleos e Gorduras Residuais Para Produção De Biodiesel. IN: Congresso da rede brasileira de tecnologia de biodiesel. Anais. In: **Congresso da rede brasileira de tecnologia de biodiesel**. 2009.

JEE, K. Y.; LEE, Y. T.; Preparation and characterization of siloxane composite membranes for n-butanol concentration from ABE solution by pervaporation. **J. Membr. Sci.**, v. 456, p. 1-10, abr. 2014.

KNOTHE, G. et al. **Manual de Biodiesel**. 1. ed. Curitiba: Edgard Blücher, 2006.

LEHNINGER, A.L. et al. **Princípios de bioquímica**. 3. ed. São Paulo: Sarvier, 2002.

MA, F.; HANNA, M. A. Biodiesel production: a review. **Bioresource Technology**, v. 70, n. 1, p. 1-15, out. 1999.

MARCONDES, R. Info Escola Navegando e Aprendendo. **Titulação**. Disponível em: <<https://www.infoescola.com/quimica/titulacao/>>. Acesso em: 14 jun. 2018.

MAPA. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. **Plano Nacional de Agroenergia 2006-2011**. 2. ed. Brasília: Embrapa Informação Tecnológica, 2006.

MAZONI, L. P.; BARROS, T. D. Agência Embrapa de Informação Tecnológica. **Biodiesel**. Disponível em: <<http://www.agencia.cnptia.embrapa.br/gestor/agroenergia/arvore/CONT000fbl290nv02wx5eo0sawqe3ho6o476.html>>. Acesso em: 13 jun. 2018.

MORETTO, E.; FETT, R. **Tecnologia de óleos e gorduras vegetais na indústria de alimentos**. 1. ed. São Paulo: Varela, 1998.

NERIS, A. M.; et al. Avaliação de argilas pura e impregnada com SnO₂ como catalisador para a produção de biodiesel. **Cerâmica**, São Paulo, v. 61, n. 359, p. 323-327, set. 2015.

OLIVEIRA, D. M. de; et al. Obtenção de biodiesel por transesterificação em dois estágios e sua caracterização por cromatografia gasosa: óleos e gorduras em laboratório de química orgânica. **Quím. Nova**, São Paulo, v. 36, n. 5, p. 734-737, 2013.

OLIVEIRA, F. C. C.; SUAREZ, P. A. Z. e SANTOS, W. L. P dos. Biodiesel: Possibilidades e Desafios. **Química e Sociedade**, v. 28, p. 3-8, mai. 2008.

PARK, J. Y.; et al. Effects of water on the esterification of free fatty acids by acid catalysts. **Renewable Energy**, v. 35, n. 11, p. 614-618, mar. 2010.

PINHO, D. M. M.; SUAREZ, P. A. Z. Do Óleo de Amendoim ao Biodiesel- Histórico e Política Brasileira para o Uso Energético de Óleos e Gorduras. **Rev. Virtual Quím.**, v. 9, n. 1, no prelo, 2017.

PINTO, A. C.; et al., Biodiesel: an overview. **J. Braz. Chem. Soc.**, São Paulo, v. 16, n. 6b, p. 1313-1330, nov. 2005.

RAMOS, L. P.; et al. Biodiesel: Matérias-Primas, Tecnologias de Produção e Propriedades Combustíveis. **Revista Virtual de Química**, v. 9, n. 1, p. 317-369, dez. 2016.

RAMOS, L. P.; et al. Tecnologias de Produção de Biodiesel. **Revista Virtual de Química**, v. 3, n. 5, p. 385-405, out. 2011.

REGUERA, F. M.; et al. The use of niobium based catalysts for liquid fuel production. **Mat. Res.**, São Carlos, v. 7, n. 2, p. 343-348, jun. 2004.

RIBEIRO, M. D.; FLUMIGNAN, D. L. Determinação e quantificação do teor de ésteres em biodiesel provenientes de matérias-primas de baixa qualidade por cromatografia gasosa. **Revista Brasileira de Energias Renováveis**, v. 6, n. 1, 2017.

SAMPAIO, R. M.; BONACELLI, M. B. M. Biodiesel in Brazil: Agricultural R&D at Petrobras Biocombustível. **Journal of Technology Management & Innovation**, Santiago, v. 13, n. 1, p. 66-74, mai. 2018.

SARTORI, M. A. et al. Análise de arranjos para extração de óleos vegetais e suprimento de usina de biodiesel. **Rev. Econ. Sociol. Rural**, Brasília, v. 47, n. 2, p. 419-434, jun. 2009.

SHIMADZU. Analytical and Measuring Instruments. **Cromatógrafo gasoso**. 2018. Disponível em: <<http://www.shimadzu.com.br/analitica/produtos/gc/index.shtml>>. Acesso em: 23 jun. 2018.

SILVA, P. R. F.; FREITAS, T. F. S. Biodiesel: o ônus e o bônus de produzir combustível. **Cienc. Rural**, Santa Maria, v. 38, n. 3, p. 843-851, jun. 2008.

SOLOMONS, G.; FRYHLE, C. **Organic chemistry**. 7. ed. New York: John Wiley & Sons, 2000.

SUSTERE, M.; MURNIEKS, R.; KAMPARS, V. Chemical interesterification of rapeseed oil with methyl, ethyl, propyl and isopropyl acetates and fuel properties of obtained mixtures. **Fuel Processing Technology**, v. 149, p. 320-325, ago. 2016.

TEIXEIRA, L. B. Quase 100% do nióbio é brasileiro, mas extração é cara e mercado, restrito. 2019. Disponível em: <<https://economia.uol.com.br/noticias/redacao/2019/06/28/niobio-comercio-limitado-monopolio.htm>>. Acesso em: 28 jun. 2019.

WÖRGETTER, M.; et al. **Local and Innovative Biodiesel**. Final report of the ALTENER project No. 4.1030/C/02-022. HBLFA Francisco Josephinum / BLT Biomass – Logistics – Technology. Mar. 2006.