



Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP

Faculdade de Engenharia Química – FEQ

Juliane Fontana

Desempenho catalítico de catalisadores a base de nióbio na esterificação
de glicerol com ácido octanóico

Campinas

2016

Juliane Fontana

Desempenho catalítico de catalisadores a base de nióbio na esterificação
de glicerol com ácidos octanóico

*Tese apresentada à Faculdade de
Engenharia Química da Universidade Estadual
de Campinas como parte dos requisitos exigidos
par a obtenção do título de Doutora em
Engenharia Química.*

Orientadora: Prof.^a Dr.^a Elizabete Jordão

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE A
VERSÃO FINAL DA TESE DEFENDIDA
PELA ALUNA JULIANE FONTANA, E
ORIENTADA PELA PROF.^a DR.^a.
ELIZABETE JORDÃO

Campinas
2016

Agência(s) de fomento e nº(s) de processo(s): CNPq, 143558/2009-9

Ficha catalográfica

Universidade Estadual de Campinas
Biblioteca da Área de Engenharia e Arquitetura
Luciana Pietrosanto Milla - CRB 8/8129

F734d Fontana, Juliane, 1983-
Desempenho catalítico de catalisadores a base de nióbio na esterificação de glicerol com ácido octanóico / Juliane Fontana. – Campinas, SP : [s.n.], 2016.

Orientador: Elizabete Jordão.

Tese (doutorado) – Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Nióbio. 2. Glicerol. 3. Esterificação (Química). I. Jordão, Elizabete, 1956-. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. III. Título.

Informações para Biblioteca Digital

Título em outro idioma: Evaluations of niobium based catalysts in glycerol esterification with octanoic acid

Palavras-chave em inglês:

Niobium

Glycerol

Esterification (Chemistry)

Área de concentração: Sistemas de Processos Químicos e Informática

Titulação: Doutora em Engenharia Química

Banca examinadora:

Elizabete Jordão [Orientador]

Ana Paula Brescancini Rabelo

Luiz Carlos Bertevello

Raphael Soeiro Suppino

Gustavo Doubek

Data de defesa: 07-12-2016

Programa de Pós-Graduação: Engenharia Química

FOLHA DE APROVAÇÃO

Tese de Doutorado defendida por Juliane Fontana e aprovada em 07 de Dezembro de 2016 pela banca examinadora constituída pelos doutores:

Prof. Dra. Elizabete Jordão

Prof. Dra. Ana Paula Brescancini Rabelo

Prof. Dr. Luiz Carlos Bertevello

Prof.Dr. Raphael Soeiro Suppino

Prof. Dr. Gustavo Doubek

A ata da defesa, assinada pelos membros da comissão examinadora, consta no processo de vida acadêmica do aluno.

DEDICATÓRIA

Aos meus pais, pelo amor, apoio e incentivos contínuos aos meus estudos, e por mais uma vez não pouparem esforços para mais essa conquista.

AGRADECIMENTOS

A Deus!

Aos meus pais e irmão, por acreditarem sempre em mim e pela compreensão diante da minha dedicação a este trabalho.

Ao meu amigo e companheiro, Seikiti Koba, pelo incentivo constante e por não poupar esforços para me fazer feliz.

À Prof^ª. Dra. Elizabete Jordão pela orientação deste trabalho e, sobretudo pela confiança, incentivo e amizade durante o desenvolvimento deste trabalho.

A Anderson Bonon, pela imprescindível colaboração científica para realização deste trabalho, mas sobretudo pela amizade.

A Adriano Henrique Braga e a UFSCAR pela colaboração no preparo dos catalisadores com PTA.

Ao Prof. Dr. Lindoval Domiciano Fernandes e ao técnico Guilherme Sá pelas análises de TPD.

Aos membros da banca examinadora e também ao Prof. Dr. Elias Basile Tambourgi pelo incentivo.

À amiga Carolina Vignado por ter iniciado essa caminhada comigo.

Aos amigos do Laboratório de Desenvolvimento de Processos Catalíticos LDPC pelas ajudas valiosas e amigáveis ao longo deste trabalho.

À Faculdade de Engenharia Química da Unicamp pela possibilidade de realização desta tese.

À Embrapa agrobiologia pelo apoio para a realização desse trabalho.

Aos Laboratórios de Bioprocessos e Genética e Bioquímica da Embrapa Agrobiologia por disponibilizar as dependências de seus laboratórios.

Ao CNPq pela bolsa de estudo concedida.

Às amigas da Embrapa agrobiologia Marlei Vicente, Natália Camacho, Fernanda Dourado, Karine Freitas e Carolina Nachi pela disposição em ajudar sempre e pela agradável companhia nas horas de descontração.

Enfim, a todos que de alguma maneira colaboraram para a realização deste projeto, agradeço.

RESUMO

A esterificação do glicerol com ácido octanóico leva à formação de mono, di e triglicerídeos desse ácido. Esses produtos tem uma importante aplicação nas indústrias farmacêutica e alimentícia, em especial os monoglicerídeos, principalmente utilizados como emulsificantes. Logo, a disponibilidade de um catalisador heterogêneo seletivo a formação de monoglicerídeo consiste não só em uma grande contribuição para a área de catálise, mas também um importante avanço para o mercado. Neste trabalho foram preparados catalisadores à base de óxido de nióbio tratado com os ácidos inorgânicos HNO_3 , H_2SO_4 e H_3PO_4 e com o heteropoliácido 12-tungstenofosfórico em diferentes concentrações: 20, 40 e 60%. Esses catalisadores e mais o fosfato de nióbio foram investigados na esterificação do glicerol com ácido octanóico na ausência de solvente. Foram realizadas análises B.E.T, TGA, DRX, MEV e TPD- NH_3 para caracterização dos materiais e testes catalíticos para avaliação da influência da razão glicerol/ácido e da temperatura do meio reacional no desempenho dos catalisadores. Para os catalisadores tratados com ácidos inorgânicos foi realizado um planejamento experimental DCCR 2² para avaliação da influência das variáveis: quantidade de catalisador e razão molar glicerol/ácido na atividade catalítica. Observou-se que o tratamento ácido leva a mudanças nas características estruturais da nióbia, principalmente no que se refere a área superficial, diâmetro de poro e aumento da acidez total dos catalisadores refletindo em forte influência sobre a atividade catalítica que foi evidenciada pela comparação com reações de esterificação conduzidas sem o uso de catalisador e com o uso da nióbia sem tratamento. Conversões de mais de 90% do ácido e rendimento de 83% ao monoglicerídeo foram alcançadas. O fosfato de nióbia apresentou elevada acidez e mostrou-se bastante promissor, quando adequadamente preparado, para uso como catalisador na esterificação do glicerol alcançando conversão de mais de 70% do ácido.

ABSTRACT

The glycerol esterification reaction with n-octanoic acid leads to mono-octanoyl glycerol, dioctanoyl glycerol and trioctanoyl glycerol. These products have great industrial applications, especially monoglycerides, that are important pharmaceutical and food additives which find uses as emulsifiers and many other applications. The availability of a heterogeneous catalyst with acid sites suitable for the selective synthesis of monoglycerides provide an important advance to catalysts studies and industries. In this paper we present a study of the behavior of the catalyst Nb_2O_5 treated with inorganic acids HNO_3 , H_2SO_4 and H_3PO_4 and the heteropolyacid 12-tungstophosphoric acid in different concentrations 20, 40 and 60% in the esterification of glycerol with n-octanoic acid in the absence of solvent. It was also tested the niobium phosphate. B.E.T, TGA, DRX and TPD- NH_3 analysis for material characterization and catalytic tests to evaluate the influence of the molar ratio glycerol/acid and reaction medium temperature on the catalytic activity were performed. Catalysts treated with inorganic acids were evaluated through an experimental design to investigate the influence of the variables amount of catalyst and molar ratio glycerol/acid in the catalytic activity. It was observed that the use of inorganic acid on niobia changes their structural characteristics especially regarding to the surface area, pore diameter and a considerable increase in total catalysts acidity that caused a strong influence on catalytic activity that was evidenced comparing the results with esterification reactions conducted without the use of catalyst and with the use of untreated niobia. Acid conversion and monoglyceride yields higher than 90% and 83%, respectively, have been achieved. The niobium phosphate had high acidity and proved to be very promising, when suitably prepared for use as catalyst in glycerol esterification reactions, where acid conversion can reach more than 70% acid.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 3.1: Reação de transesterificação de óleos vegetais.	19
Figura 3.2: Aplicações industriais do glicerol	20
Figura 3.3: Produtos derivados de reações do glicerol	21
Figura 3.4: Glicerólise de triglicerídeos.....	25
Figura 3.5: Esterificação do glicerol com ácido octanóico.....	28
Figura 3.6: Rendimento de etiloleato (%) obtido para diferentes sólidos ácidos	36
Figura 3.7: Efeito da concentração de água (%) versus formação de éster do ácido graxo (FAME - <i>Fatty acid methyl esters</i>) na esterificação do ácido oléico com metanol 1:3 (6 h)	39
Figura 4.1: Esquema do sistema utilizado nas reações de esterificação do glicerol com ácido octanóico.....	48
Figura 4.2: Cromatograma obtido por CG da esterificação do glicerol com ácido octanóico.....	52
Figura 5.1: Difratoograma de raios X do catalisador Nb200.	55
Figura 5.2: Difratoograma de raios X do catalisador Nb-N.....	56
Figura 5.3: Difratoograma de raios X do catalisador Nb-P.....	56
Figura 5.4: Difratoograma de raios X do catalisador Nb-S.....	57
Figura 5.5: Difratoograma de raios X do catalisador Nb-PTA20.	58
Figura 5.6: Difratoograma de raios X do catalisador Nb-PTA40.	58
Figura 5.7: Difratoograma de raios X do catalisador Nb-PTA60.	59
Figura 5.8: Difratoograma de raios X do catalisador NbPO200.	59
Figura 5.9: Difratoograma de raios X do catalisador NbPO300.	60
Figura 5.10: Curva de análise térmica (TG/DTG) do catalisador Nb200.....	61
Figura 5.11: Curva de análise térmica (TG/DTG) do catalisador Nb-N.....	61
Figura 5.12: Curva de análise térmica (TG/DTG) do catalisador Nb-S.	62
Figura 5.13: Curva de análise térmica (TG/DTG) do catalisador Nb-P.	63
Figura 5.14: Estrutura secundária do $H_3PW_{12}O_{40} \cdot 6H_2O$	64
Figura 5.15: Curva de análise térmica (TG/DTG) do catalisador Nb-PTA20.....	64

Figura 5.16: Curva de análise térmica (TG/DTG) do catalisador Nb-PTA40.65	
Figura 5.17: Curva de análise térmica (TG/DTG) do catalisador Nb-PTA60.65	
Figura 5.18: Curva de análise térmica (TG/DTG) do catalisador NbPO200..66	
Figura 5.19: Microscopia eletrônica de varredura da Nióbia (Ampliações de 5.000 e 10.000 vezes).....	67
Figura 5.20: Microscopia eletrônica de varredura do catalisador Nb-N (Ampliações de 5.000 e 10.000 vezes).....	68
Figura 5.21: Microscopia eletrônica de varredura do catalisador Nb-S (Ampliações de 5.000 e 10.000 vezes).....	68
Figura 5.22: Microscopia eletrônica de varredura do catalisador Nb-P (Ampliações de 2.000 e 10.000 vezes).....	68
Figura 5.23: Microscopia eletrônica de varredura do catalisador PTA-20 (Ampliações de 5.000 e 10.000 vezes).....	69
Figura 5.24: Microscopia eletrônica de varredura do catalisador PTA-40 (Ampliações de 2.000 e 5.000 vezes).....	69
Figura 5.25: Microscopia eletrônica de varredura do catalisador PTA-60 (Ampliações de 2.000 e 5.000 vezes).....	70
Figura 5.26: Microscopia eletrônica de varredura do catalisador NbPO-200 (Ampliações de 2.000 e 5.000 vezes).....	70
Figura 5.27: Curvas de dessorção de amônia dos catalisadores de nióbia tratada com ácidos inorgânicos (TPD-NH₃).....	72
Figura 5.28: Curvas de dessorção de amônia dos catalisadores de nióbia tratada com heteropolíácidos (TPD-NH₃).....	73
Figura 5.29: Curvas de dessorção de amônia do fosfato de nióbio calcinado a 200 e 300°C (TPD-NH₃).....	73
Figura 5.30: Diagrama de pareto para as respostas Rendimento de monoglicerídeo (a) e Conversão do ácido octanóico (b) - catalisador Nb-N.	76
Figura 5.31: Curva de contorno para o rendimento de monoglicerídeo em reações catalisadas pelo catalisador Nb-N.	77

Figura 5.32: Curva de contorno para a conversão de ácido octanóico em reações catalisadas pelo catalisador Nb-N.	78
Figura 5.33: Diagrama de Pareto para as respostas Rendimento de monoglicerídeo (a) e Conversão do ácido octanóico (b) - catalisador Nb-S.	79
Figura 5.34: Curva de contorno para o rendimento de monoglicerídeo em reações catalisadas pelo catalisador Nb-S.	80
Figura 5.35: Curva de contorno para a conversão de ácido octanóico em reações catalisadas pelo catalisador Nb-S.	81
Figura 5.36: Diagrama de Pareto para as respostas Rendimento de monoglicerídeo (a) e Conversão do ácido octanóico (b) - catalisador Nb-P.	82
Figura 5.37: Curva de contorno para o rendimento de monoglicerídeo em reações catalisadas pelo catalisador Nb-P.	84
Figura 5.38: Curva de contorno para a conversão de ácido octanóico em reações catalisadas pelo catalisador Nb-P.	84
Figura 5.39: Conversão do ácido octanóico em reações de esterificação do glicerol catalisadas por nióbio tratado com ácidos inorgânicos.	87
Figura 5.40: Rendimento de mono (a) e diglicerídeo (a) em reações de esterificação do glicerol catalisadas por nióbio tratado com ácidos inorgânicos.	87
Figura 5.41: Cinética da conversão do ácido octanóico em reações de esterificação do glicerol catalisadas por nióbio tratado com ácidos inorgânicos.	88
Figura 5.42: Conversão do ácido octanóico em reações de esterificação do glicerol catalisadas por nióbio modificado com heteropoliácido em diferentes concentrações.	91
Figura 5.43: Rendimento de mono (a) e diglicerídeo (b) em reações de esterificação do glicerol catalisadas por nióbio modificado com heteropoliácido em diferentes concentrações.....	92

Figura 5.44: Cinética da conversão do ácido octanóico em reações de esterificação do glicerol catalisadas por nióbio modificado com heteropoliácido em diferentes concentrações (Razão Gl/Ác = 6).	93
Figura 5.45: Conversão do ácido octanóico em reações de esterificação do glicerol catalisadas por fosfato de nióbio calcinados a 200 e 300°C.....	95
Figura 5.46: Rendimento de mono (a) e diglicerídeo (b) em reações de esterificação do glicerol catalisadas por fosfato de nióbio calcinados a 200 e 300°C.....	96
Figura 5.47: Cinética da conversão do ácido octanóico em reações de esterificação do glicerol catalisadas por fosfato de nióbio calcinado a 200 e 300°C (Razão Gl/Ác = 6).	97

LISTA DE TABELAS

Tabela 4.1: Denominação dos catalisadores.....	40
Tabela 4.2: Valores pré-estabelecidos para o DCCR	49
Tabela 4.3: Coeficientes angulares e de correlação obtidos pelas curvas de calibração da reação de esterrificação do glicerol com ácido octanóico. ..	51
Tabela 5.1: Área superficial, volume e diâmetro de poro dos catalisadores de nióbio codificado com ácidos inorgânicos.	53
Tabela 5.2: Acidez total dos catalisadores em $\mu\text{mol NH}_3 \text{ g}^{-1}$	71
Tabela 5.3: Matriz do delineamento experimental para o catalisador Nb-N.	75
Tabela 5.4: ANOVA para o rendimento de monoglicerídeo pelo catalisador Nb-N.	76
Tabela 5.5: ANOVA para a conversão de ácido octanóico pelo catalisador Nb-N.	77
Tabela 5.6: Matriz do delineamento experimental para o catalisador Nb-S (24 horas de reação).	79
Tabela 5.7: ANOVA para o rendimento de monoglicerídeo pelo catalisador Nb-S.	80
Tabela 5.8: ANOVA para a conversão de ácido octanóico pelo catalisador Nb-S.	80
Tabela 5.9: Matriz do delineamento experimental para o catalisador Nb-P (24 horas de reação).	82
Tabela 5.10: ANOVA para o rendimento de monoglicerídeo pelo catalisador Nb-P.	83
Tabela 5.11: ANOVA para a conversão de ácido octanóico pelo catalisador Nb-P.	83
Tabela 5.12: Rendimento, seletividade e conversão em 24 horas de reação com os catalisadores de nióbia após tratamento com ácidos inorgânicos.	85
Tabela 5.13: Rendimento, seletividade e conversão em 24 horas de reação com os catalisadores de nióbia tratada com heteropoliácidos.	90

Tabela 5.14: Rendimento, seletividade e conversão em 24 horas de reação com o catalisador fosfato de nióbia.....	94
---	-----------

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1	16
1. Introdução.....	16
CAPÍTULO 2	18
2. Objetivo.....	18
2.1. Objetivo Geral.....	18
2.2. Objetivos Específicos.....	18
CAPÍTULO 3	19
3. Revisão Bibliográfica.....	19
3.1. Características gerais e obtenção do glicerol	19
3.1. Mono e diglicerídeos	22
3.2. Obtenção de ésteres de ácidos graxos.....	24
3.2.1. Glicerólise	25
3.2.2. Esterificação do glicerol	27
3.3. Catalisadores sólidos ácidos.....	30
3.3.1. Resinas de troca iônica.....	31
3.3.2. Heteropoliácidos.....	32
3.3.3. Compostos de nióbio	34
3.4. Influência do solvente	37
3.5. Efeito da presença da água.....	38
CAPÍTULO 4	40
4. Metodologia.....	40
4.1. Preparação dos catalisadores.....	40
4.1.1. Calcinação: Nb_2O_5 e $NbOPO_4$	41
4.1.2. Nb_2O_5 : Tratamento ácido.....	41
4.1.3. $H_3PW_{12}O_{40}$ suportado em Nb_2O_5	41
4.2. Caracterização dos catalisadores	42
4.2.1. Determinação da área superficial específica e volume de poros	42
4.2.2. Difração de raios X (DRX)	43

4.2.3. Análise termogravimétrica (TG).....	45
4.2.4. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	45
4.2.5. Dessorção a temperatura programada (TPD-NH ₃)	46
4.3. Testes catalíticos	47
4.4. Metodologia analítica de quantificação	50
CAPÍTULO 5	53
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	53
5.1. Análise de área superficial e volume de poros (B.E.T.).....	53
5.2. Difração de raios X (DRX).....	55
5.3. Análise termogravimétrica - TG.....	60
5.4. Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	67
5.5. Dessorção a temperatura programada de amônia TPD-NH ₃	70
5.6. Planejamento experimental.....	74
5.6.1. DCCR para o catalisador Nb-N	74
5.6.2. DCCR para o catalisador Nb-S.....	78
5.6.3. DCCR para o catalisador Nb-P.....	81
5.7. Catalisadores de nióbio modificados com ácidos inorgânicos.....	85
5.8. Catalisadores de nióbio modificados com H ₃ PW ₁₂ O ₄₀	89
5.9. Fosfato de nióbio – NbOPO ₄	93
CAPÍTULO 6	98
6. Conclusão.....	98
CAPÍTULO 7	100
7. Sugestões para trabalhos futuros	100
CAPÍTULO 8	101
8. Referências Bibliográficas	101

CAPÍTULO 1

1. Introdução

Nos últimos anos, o biodiesel tem sido introduzido como um substituto “verde” para o diesel obtido por meio de fontes fósseis, devido à sua proeminente superioridade em relação ao diesel de petróleo tais como: ausência de enxofre e aromáticos; reduzida emissão de CO, SO_x e material particulado; ser renovável e apresentar melhor ciclo de vida do CO₂; além de poder melhorar o desempenho de motores.

No Brasil, a implantação do “Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel” em 2004 e algumas ações tomadas desde então, colocam o país na vanguarda do uso de combustíveis alternativos, constituindo-se em uma excelente oportunidade de desenvolvimento científico e tecnológico. Desde 2008, determinou-se que o biodiesel fosse obrigatoriamente adicionado ao diesel de petróleo num percentual de 2%. Em 2009 chegou a 4%. De janeiro de 2010 a Junho de 2014 esse percentual passou para 5%, o chamado B5. Entre Julho e Outubro o teor da mistura de biodiesel ao óleo diesel foi de 6% e a partir de Novembro de 2014 passou a ser de 7%, em volume, conforme Lei 13.033/2014 (MOTA, *et al.*, 2009).

Atualmente existem 56 plantas produtoras de biodiesel autorizadas pela ANP – Agência Nacional do Petróleo, Gás natural e Biocombustíveis, correspondendo a uma capacidade de quase 23.000 m³/dia com estimativa de crescimento de 5% dessa capacidade ainda no ano de 2015, mantendo o Brasil na 4^a posição no ranking de produtores de Biodiesel, perdendo apenas para os Estados Unidos, Alemanha e Argentina (Disponível em <http://www.aprobio.com.br/ANP-Boletim-Biodiesel-2015-07.pdf>. Acesso em 13/08/2015).

O rápido desenvolvimento e comercialização do biodiesel trazem também um grande desafio: o consequente aumento da produção de glicerol como

subproduto, uma vez que para cada 1 tonelada de biodiesel produzida, cerca de 100 kg de glicerol são formado.

Em 2013, no Brasil, a produção de glicerol proveniente de biodiesel atingiu cerca de 260 mil toneladas, volume quase oito vezes superior à sua demanda, estimada em cerca de 40 mil toneladas, o que vem resultando na constante depreciação desse produto além dos impactos ambientais. Estima-se que 1,5 milhões de toneladas de glicerol são provenientes apenas das usinas de biodiesel instaladas no planeta (<http://biodieselbr.com/noticias/usinas/glicerina-residuo-biodiesel-pesquisas-040712.htm>. Acesso em: 22/05/2014).

Assim como no Brasil, diversos outros países produtores de biodiesel apresentam o mesmo cenário. Com o massivo incremento de glicerina, houve uma súbita queda nos preços e desestabilização do mercado deste produto.

Dessa forma, pesquisas sobre a produção e novas aplicações de derivados do glicerol, com abertura de novos mercados, são necessárias para a viabilização comercial do biodiesel, agregando valor à cadeia produtiva, e aumentando também a rede de energia e sustentabilidade do mesmo.

Dentre as várias possibilidades de transformação do glicerol está a produção de mono e diglicerídeos a partir da esterificação do glicerol com ácidos graxos. Esses produtos são de grande interesse para os setores farmacêutico e alimentício.

Neste trabalho são avaliados catalisadores sólidos ácidos à base de nióbia na esterificação do glicerol com ácido octanóico, buscando identificar a influência de parâmetros como a razão molar entre os reagentes, quantidade de catalisador e temperatura do meio reacional na conversão dos reagentes, rendimento e seletividade a monoglicerídeos e ou diglicerídeos, na ausência de solvente, considerando a destinação final dos produtos e sua crescente demanda de mercado devido às suas excelentes propriedades emulsificantes e nutricionais.

CAPÍTULO 2

2. Objetivo

2.1. Objetivo Geral

Estudar o emprego dos catalisadores de caráter ácido à base de nióbio nas reações de esterificação do glicerol com ácido octanóico, observando efeitos na cinética da reação, conversão dos produtos, seletividade dos catalisadores e rendimento a mono e diglicerídeos.

2.2. Objetivos Específicos

- Preparar dos catalisadores: óxido de nióbio tratados com os ácidos inorgânicos HNO_3 , H_2SO_4 ou H_3PO_4 e com o heteropoliácido $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ e o fosfato de nióbio;
- Avaliar a possibilidade de condução da reação sem uso de solvente.
- Caracterizar dos catalisadores por diversas técnicas analíticas;
- Realizar o planejamento experimental para determinação da influência das variáveis “razão molar glicerol/ácido” e “quantidade de catalisador” em reações catalisadas pela nióbia após tratamento com ácidos inorgânicos;
- Avaliar a influência da razão glicerol/ácido e temperatura na conversão do ácido octanóico;
- Avaliar a influência da razão glicerol/ácido e temperatura no rendimento a mono e diglicerídeos;
- Avaliar a cinética de reação;
- Relação das propriedades físicas e químicas dos catalisadores estudados com a atividade catalítica dos mesmos.

CAPÍTULO 3

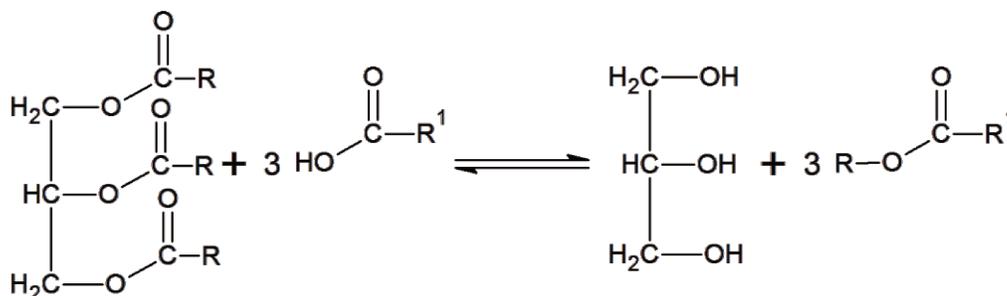
3. Revisão Bibliográfica

3.1. Características gerais e obtenção do glicerol

O glicerol (1,2,3-propanotriol) possui três grupos hidroxilas responsáveis por sua solubilidade em água e natureza higroscópica. O termo glicerol usualmente é utilizado ao composto químico puro, já o nome comercial glicerina aplica-se aos produtos comerciais contendo pelo menos 95% de glicerol (PERRY, *et al.* 1997; BRADY, 2007).

O glicerol é obtido pela transesterificação e esterificação de óleos vegetais ou gordura animal na presença de metanol ou etanol e de um catalisador básico ou ácido (Figura 3.1), atuando como coproduto no processo de produção de biodiesel. Do volume total de biodiesel produzido, cerca de 10% correspondem ao glicerol.

Figura 3.1: Reação de transesterificação de óleos vegetais.

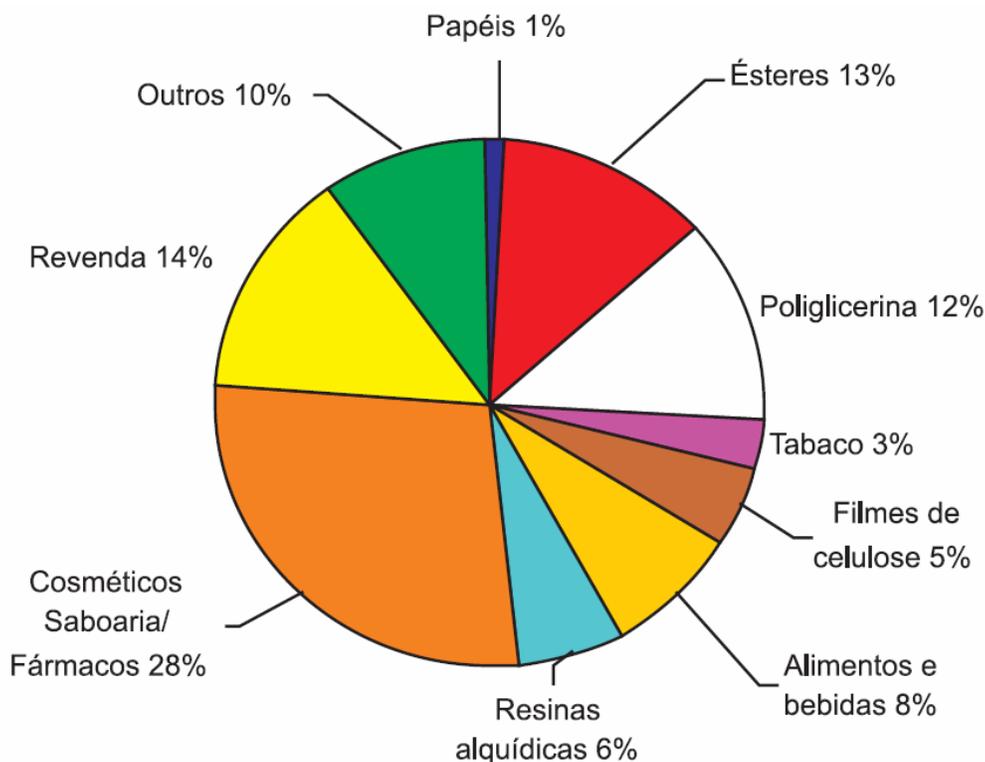


Em 2011, o Brasil assumiu a terceira posição no mundo em produção de glicerol (2,4 bilhões de litros) atrás apenas da Argentina (3,3 bilhões de litros) e dos Estados Unidos (3,1 bilhões de litros). Esse aumento da produtividade brasileira de glicerol deve-se pela transesterificação de glicerídeos para a

produção de biodiesel (<http://biodieselbr.com/noticias/usinas/glicerina-residuo-biodiesel-pesquisas-040712.htm>. Acesso em: 22/05/2014).

Suas propriedades físicas e químicas o tornam uma matéria prima chave da indústria química, com potencial de uso nos mais diversos setores industriais como de combustíveis, química fina, automotivo, farmacêutico e ainda na construção, como aditivo para concreto (PEGLIARO *et al.*, 2007). No Brasil, sua distribuição está compreendida basicamente na indústria de cosméticos, saboaria e fármacos (28%), revenda (14%), produção de ésteres (13%), poliglicerina (12%), alimentícia (8%), resinas alquídicas (6%), filmes de celulose (5%), tabaco (3%), papel (1%) e outros (10%) (MOTA *et al.*, 2009). No entanto, esses setores não são capazes de absorver o grande excedente de glicerina que vem sendo gerado a partir da produção do biodiesel, levando à desestabilização do mercado do glicerol (Figura 3.2).

Figura 3.2: Aplicações industriais do glicerol (MOTA *et al.*, 2009).

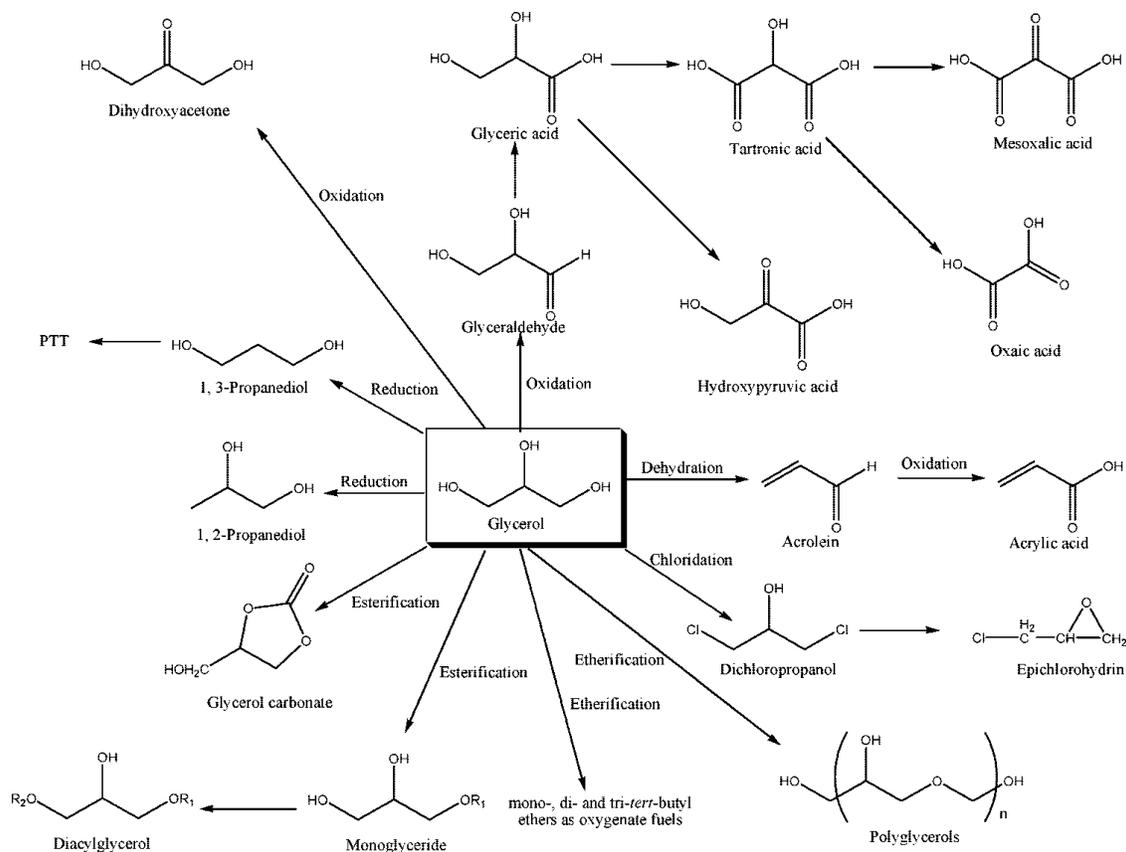


Deste modo a gliceroquímica, que estuda as diversas rotas químicas pelas quais o glicerol pode ser convertido em produtos com maior valor agregado, mostra-se como uma alternativa para o problema.

A quantidade de reações em que o glicerol é o precursor de compostos de alto interesse científico e elevado valor econômico é alta. A Figura 3.3 apresenta as diversas possibilidades de transformação do glicerol.

Na gliceroquímica são utilizados catalisadores heterogêneos e catalisadores homogêneos, para que a conversão do glicerol seja eficiente e seletiva aos produtos de interesse. Portanto os catalisadores têm uma grande importância na conversão do glicerol.

Figura 3.3: Produtos derivados de reações do glicerol [ZHENG *et al*, 2008].



3.1. Mono e diglicerídeos

Glicerídeos são ésteres de ácidos graxos do glicerol. São basicamente formados por ácidos graxos e glicerol, ou seja, por uma parte apolar lipofílica, formada pela cadeia carbônica, em geral composta pelos ácidos esteárico, palmítico, oleico, linoleico ou uma combinação deles, e uma parte polar hidrofílica, formada pelo grupo hidroxila. Os monoglicerídeos e diglicerídeos também chamados de monoacilglicerídeos (MAG) e diacilglicerídeos (DAG) possuem, respectivamente, um e dois grupos hidroxila esterificados por ácidos graxos de cadeias carbônicas com diferentes estruturas: curtas, longas, saturadas ou insaturadas. As moléculas destes compostos podem apresentar diferentes formas isoméricas, dependendo da orientação das moléculas nas formas estereoquímicas: sn-1(3)-MAG (α - isômero) ou sn-2-MAG (β - isômero) e sn-1,2(2,3)-DAG (α , β - isômero), sn-1,3-DAG (α , α' - isômero) (BOYLE, 1997; FREITAS *et al*, 2008).

As moléculas de mono e diglicerídeos apresentam dois e um grupos hidroxila livres em suas estruturas (OH), respectivamente, que lhes conferem propriedades hidrofílicas, e cadeias acil (RCO), que lhes conferem propriedades lipofílicas e assim permitem que sejam utilizados como surfactantes (Yang *et al*, 2005) .

As propriedades emulsificantes desses ésteres dependem basicamente do balanço entre as partes hidrofílicas e lipofílicas, conhecido como HLB (*hydrophilic-lipophilic balance*). Quanto maior o valor de HLB, maior a hidrofiliabilidade do surfactante.

Uma larga faixa de HLB pode ser obtida pela combinação da natureza e número do hidrocarboneto que irá caracterizar a parte hidrofóbica e o número de grupos hidroxilas livres, que constituem a parte polar. O número de grupos hidroxilas livres pode variar de duas, nos monoglicerídeos, até cinco para alguns ésteres de poliglicerois (PGE). De forma geral, considerando o forte caráter hidrofóbico da cadeia carbônica dos ácidos graxos, ésteres contendo uma razão OH/ácido graxo igual ou maior que dois, em geral, são tidos preferencialmente

como emulsificantes. Dessa forma, desconsiderando os poligliceróis, a partir do glicerol, apenas os monoglicerídeos seriam bons agentes emulsificantes (MÁRQUEZ-ALVAREZ *et al*, 2004).

Além disso, mono e diglicerídeos são surfactantes não iônicos amplamente utilizados nas indústrias farmacêuticas, de alimentos e de cosméticos. Possuem o status GRAS (*Generally Recognized as Safe*) pela FDA (*Food and Drugs Administration-USA*). Essa designação é a indicação de que o produto pode ser ingerido por humanos sem apresentar efeitos colaterais e irritações na pele devido à sua biocompatibilidade, ao contrário de tensoativos iônicos (MACHADO *et al*, 2000; FREITAS *et al*, 2009). Efeitos benéficos e propriedades nutricionais são também algumas das vantagens de seu uso, entre as quais estão: atividade antimicrobiana da monolaurina, monomiristina e monolinoléina e função de redução de peso do 1,3-diglicerídeo.

O 1,3-diglicerídeo ocorre como componente natural de glicerídeos em vários óleos e gorduras em níveis superiores a 10% e tem atraído um interesse particular devido à sua grande importância e propriedades benéficas à saúde humana (MOQUIN *et al*, 2006; ZHAO *et al*, 2011; GONÇALVES, 2012). O Ministério da Saúde, Trabalho e Bem Estar do Japão definiu como alimentos específicos para saúde ("*Food for Specified Health Use - FOSHU*") os que contenham no mínimo 80% de diglicerídeos, em especial o 1,3-diglicerídeo (YAMAMOTO *et al*, 2001).

Estudos recentes demonstram que a ingestão de diglicerídeos pode diminuir tanto o peso corporal quanto a massa de gordura visceral em humanos, em comparação com a ingestão de triglicerídeos ou triacilgliceróis (TAG). Os diglicerídeos podem ser quebrados em moléculas menores com maior facilidade que os triglicerídeos e por isso são consumidas como fonte de energia mais facilmente, e assim não são acumulados em forma de gordura localizada (KONDO *et al*, 2003; LO *et al*, 2008).

Deste modo, na indústria de alimentos o campo de aplicação dos mono e diglicerídeos é variado, e estes podem desempenhar a função de emulsificantes, estabilizantes e umectantes em produtos de panificação, confeitaria, margarinas,

produtos lácteos, molhos, maioneses, chocolates e sorvetes, onde normalmente são utilizadas misturas de pelo menos 90% de pureza de mono e diglicerídeos com quantidades mínimas de triglicerídeo. No entanto, quanto menor for o grau de mistura, maior a propriedade emulsificante (BOYLE, 1997; LO *et al*, 2008).

Além disso, a estabilidade destes compostos tanto em meio básico quanto ácido favorece a sua aplicabilidade também em outros setores da indústria como a farmacêutica e de cosméticos. A indústria farmacêutica utiliza os monoglicerídeos na síntese de medicamentos como emolientes para emplastos, liberando lentamente a medicação; como agentes aglutinantes em comprimidos, que podem ser empregados em micro emulsões lipídicas (óleo/água) atuando como sistemas de liberação de fármacos, aumentando sua solubilidade, absorção e controle da biodisponibilidade (BOSSAERT *et al*, 1999; FORMARIZ *et al*, 2003). Já na indústria de cosméticos, são empregados como agentes texturizantes e para melhorar a consistência de cremes e loções (FREITAS *et al*, 2009).

Devido às suas excelentes propriedades lubrificantes e plastificantes, os monoglicerídeos são também utilizados na indústria têxtil, na produção de materiais plásticos e na formulação de óleo para diferentes tipos de máquinas. Em sínteses orgânicas são utilizados como intermediários sintéticos e como blocos de construção para obtenção de compostos quirais (KAEWTHONG *et al*, 2005; PAWONGRAT *et al*, 2007).

A produção mundial de monoglicerídeos é estimada em cerca de 180 mil t/ano, das quais aproximadamente 85 mil são consumidas nos EUA, sendo 70% do total de emulsificantes usados em produtos alimentícios (FREITAS *et al*, 2009). Outro potencial mercado desses ésteres de glicerol é o europeu com consumo superior a 50% da produção mundial (PÉREZ-PARIENTE *et al*, 2003).

3.2. Obtenção de ésteres de ácidos graxos

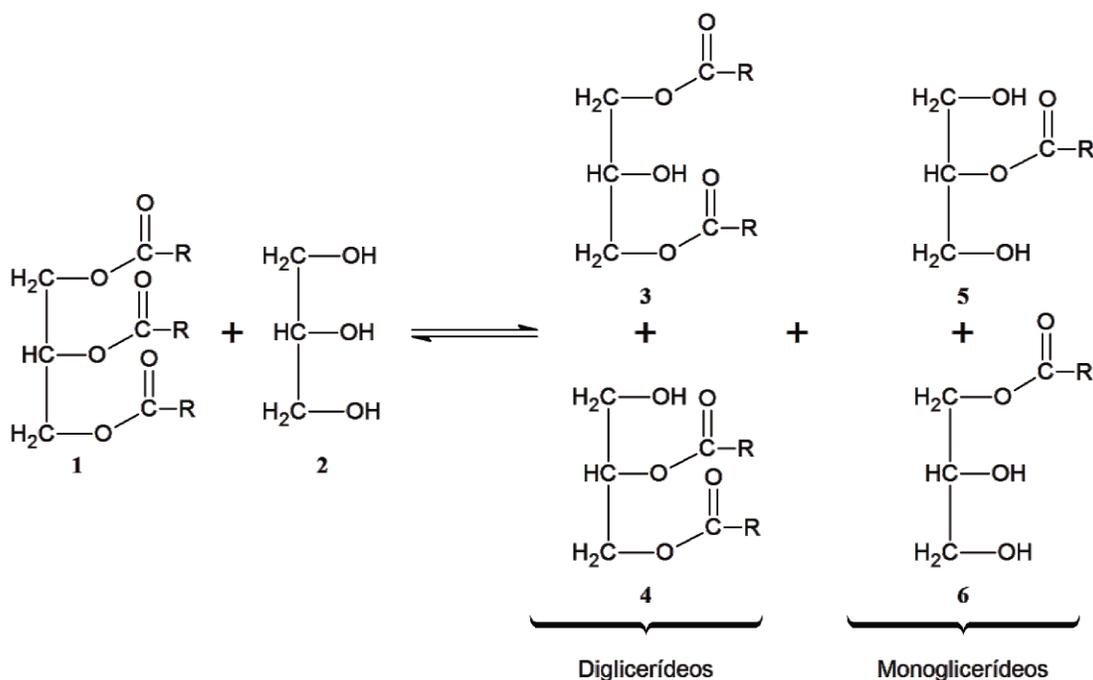
Comercialmente, ésteres de ácidos graxos do glicerol são obtidos por três rotas distintas: glicerólise, esterificação direta do glicerol com ácidos graxos e

hidrólise de triglicerídeos. Esta última apresenta baixo rendimento, além de ser de difícil controle com grande possibilidade de hidrólise total liberando ácidos graxos livres e glicerol.

3.2.1. Glicerólise

A glicerólise ocorre pela reação de uma molécula de triglicerídeo e uma de glicerol produzindo uma molécula de mono e outra de diglicerídeo (Figura 3.4).

Figura 3.4: Glicerólise de triglicerídeos.



Nesse processo, uma molécula de diglicerídeo formada pode reagir com outra molécula de glicerol e formar duas novas moléculas de monoglicerídeo. Entre as formas de obtenção de monoglicerídeos, a glicerólise é a que apresenta melhor rendimento. A composição final do meio reacional dependerá dos valores das constantes de equilíbrio das reações, sendo que os produtos

são dependentes da temperatura e da proporção inicial de glicerol em relação à concentração do triglicerídeo de partida (CORMA *et al*, 1989; FREGOLENTE *et al*, 2009). Normalmente obtém-se, no equilíbrio químico, uma mistura que contém em torno de 50% de monoglicerídeos, 40% de diglicerídeos e 10% de triglicerídeos (SONNTAG, 1982). Para que o equilíbrio seja direcionado à produção de diglicerídeos, emprega-se triglicerídeos em excesso no meio reacional e assim, um triglicerídeo reage com um monoglicerídeo formando dois diglicerídeos (NOUREDDINI *et al*, 2004).

Essa reação é conduzida na presença de catalisadores homogêneos alcalinos como NaOH e Ca(OH)_2 em elevadas temperaturas de 220 até 260 °C.

Catalisadores básicos podem limitar reações secundárias que levariam à degradação dos produtos por oxidação, normalmente favorecida pelo uso de catalisadores ácidos. Por outro lado, catalisadores básicos favorecem a formação de sabão (POUILLoux *et al*, 2000) e elevada temperatura é requerida para aumentar a solubilidade do glicerol na fase hidrofóbica contendo o ácido graxo.

Entre os problemas encontrados pelo uso de altas temperaturas de operação, está a inviabilidade da produção de monoglicerídeos insaturados, já que não são estáveis em altas temperaturas, e a formação de produtos indesejáveis, fazendo-se necessária uma etapa de purificação. Industrialmente, são utilizados óleos parcialmente ou completamente hidrogenados para minimizar reações de polimerização e conseqüente formação de produtos indesejáveis, evitando conferir cor escura e odor desagradável à mistura reacional. Por outro lado, ocorre a formação de triglicerídeos e diglicerídeos residuais dessas gorduras que apresentam um alto ponto de fusão, comprometendo a sensação de derretimento de determinados alimentos na boca (CORMA *et al*, 1998; SUKIYAMA *et al*, 2001; ZHU *et al*, 2011). O uso de elevadas temperaturas também provoca a coloração e sabor de queimado ao produto, o que inviabiliza seu uso na indústria alimentícia.

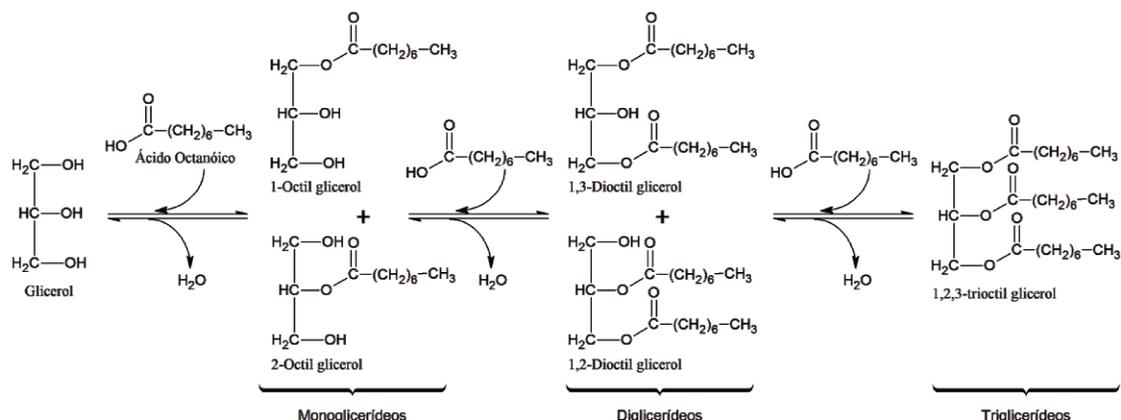
3.2.2. Esterificação do glicerol

O processo de esterificação dá-se a partir da substituição de uma hidroxila (-OH) de um ácido por um radical alcoxila (-OR). O método mais comum é a reação reversível de um ácido carboxílico com um álcool, havendo eliminação de água. Reações de esterificação são exemplos clássicos de reações reversíveis; a reação inversa é conhecida como hidrólise. Já quando ésteres reagem com álcoois, ácidos orgânicos ou com outros ésteres ocorre a transferência dos grupos álcool ou ácido entre eles, levando à formação de outros ésteres, cujo processo é chamado de transesterificação.

Normalmente, reações de esterificação são facilitadas através do aumento da temperatura do meio reacional e pela presença de catalisador. Além disso, a velocidade de formação do éster depende do ácido orgânico e álcool utilizados.

Nos últimos anos, a esterificação do glicerol tem sido uma importante área de pesquisa, uma vez que utiliza dois subprodutos industriais para a produção de compostos de maior valor agregado. Os ácidos graxos podem ser obtidos pelo processo de desodorização de óleos alimentícios por destilação, enquanto o glicerol apresenta alta disponibilidade como subproduto da produção de biodiesel. Os glicerídeos obtidos quando o glicerol é esterificado com ácidos de cadeia alifática longa são de grande interesse na produção de materiais nas indústrias como citado anteriormente (NAKAMURA *et al*, 2008). A produção desses ésteres do glicerol (glicerídeos) está representada pela Figura 3.5. Em geral, no final da reação é obtida uma mistura de glicerol, ácidos carboxílicos, monoglicerídeos (35 a 40%), diglicerídeos (40 a 50%), triglicerídeos (10 a 15%) e produtos secundários (acroleína, poliéters ou poliésteres de glicerol).

Figura 3.5: Esterificação do glicerol com ácido octanóico.



Para sistemas reacionais com temperaturas baixas, a tendência de formação dos diglicérides pode cair para 10%, mas essa proporção aumenta com o aumento da temperatura reacional (MÁRQUEZ-ALVAREZ *et al*, 2004). O uso de excesso de glicerol no começo da reação pode aumentar o rendimento ao monoglicéride. No entanto, esse efeito é limitado devido à baixa solubilidade do glicerol na fase apolar contendo o ácido graxo, sendo necessário o uso de temperaturas mais elevadas (~230°C). Além disso, uma alta razão glicerol/ácido graxo ou triglicéride resulta em um baixo aproveitamento da capacidade do reator (PÉREZ-PARIENTE *et al*, 2003).

Em casos específicos de aplicação que demandam monoglicérides de alta concentração, normalmente com teor acima de 90%, emulsificantes conhecidos como monoglicérides destilados devem ser utilizados, os quais são obtidos através do processo de destilação molecular ou também chamada de destilação de percurso curto, caracterizada por uma curta exposição do líquido destilado à elevada temperatura e vácuo. Tipicamente, uma mistura contendo 40% de monoglicérides é sujeita a destilação molecular para render 90% de pureza (CVENGROS, 1995; FREGOLENTE *et al*, 2005).

Nas reações de esterificação comumente faz-se o uso da catálise homogênea, com emprego de ácidos ou bases fortes. Convencionalmente, o ácido sulfúrico (H₂SO₄), ácido fosfórico (H₂PO₄) e ácidos orgânicos sulfônicos são usados como catalisadores. Algumas desvantagens desses processos estão

relacionadas a aspectos ambientais como uso de reagentes altamente corrosivos e perda do catalisador (MÁRQUEZ-ALVAREZ *et al*, 2004).

O desenvolvimento de novas alternativas de catalisadores para esterificação de glicerol, tendo como características elevada atividade e seletividade, com facilidade de recuperação desse catalisador é de grande interesse industrial, notadamente para processos envolvendo a química verde.

A maioria dos estudos é direcionada para o desenvolvimento de catalisadores termicamente estáveis no qual a força e o tipo dos sítios ácidos sejam adequados à reação.

Nakamura *et al* (2008) utilizaram sais multivalentes ($ZrOCl_2$, $AlCl_3$, $Fe(SO_4)_3$ e $Zr(SO_4)_2$) como catalisadores na esterificação da glicerina com ácido láurico sem solvente. Ambos os sais de cloreto apresentaram elevada seletividade ao monolaurin, já os sais sulfatados levaram à formação do dilaurin, com rendimento entre 70 e 80% mesmo na presença de excesso de glicerol. Os autores afirmam que a formação do dilaurin se dá primariamente e não pela transesterificação do trilaurin.

Aracil *et al* (1995) descrevem um processo de síntese de monoéster a partir da hidrogenação de glicerol com rendimento de cerca de 70%, a baixa pressão e temperatura entre 100 e 190°C. Neste caso, o efeito da natureza da zeólita não é claramente evidenciado.

Alguns trabalhos tem mostrado que materiais mesoestruturados podem ser utilizados como catalisadores ativos para esterificação seletiva do glicerol com ácidos graxos. Esses materiais podem ser modificados com agentes funcionalizantes conferindo ao sólido, propriedades catalíticas favoráveis à reação de esterificação. Um balanço lipofílico-hidrofílico adequado é necessário para alcançar elevadas atividade e seletividade ao monoglicerídeo. Outro parâmetro importante, que deve ser considerado é o tamanho de poro do catalisador, que deve ser adequado aos monoésteres de diferentes ácidos graxos (PÉREZ-PARIENTE *et al*, 2003). Há estudos envolvendo resinas de troca iônica (Abro *et al*, 1997; POUILLOUX *et al*, 1999), zeólitas (ARACIL *et al*, 1995)

e alguns materiais silicatos mesoporosos modificados como MCM-41 (CAUVEL *et al*, 1997; LIN *et al*, 1999).

Van Rhijin *et al* (1998) obtiveram um catalisador mais ativo que zeólitas na esterificação do d-sorbitol com ácido láurico, modificando sílica mesoporosa com grupos sulfônicos. Na esterificação do glicerol com o mesmo ácido observaram que o catalisador foi mais seletivo ao monoglicerídeo (52%) em relação ao uso de PTSA (ácido p-toluenosulfônico) ou da zeólita HUSY.

Embora menos estudados, catalisadores básicos como carbonatos e hidróxidos apresentam certa atividade em reações de esterificação. Sais alcalinos de ácidos graxos também são utilizados, mas são pouco eficientes (POUILLoux *et al*, 2000).

3.3. Catalisadores sólidos ácidos

Catalisadores sólidos apresentam diversas aplicações industriais, sobretudo no refino de petróleo. O desenvolvimento de catalisadores sólidos para a produção de biodiesel é relativamente recente. A necessidade de desenvolvimento desses catalisadores surgiu para substituição dos catalisadores homogêneos ácidos convencionais utilizados na produção de biodiesel, assim como de diversos outros processos, uma vez que apresentam alguns inconvenientes e são tipicamente associados com problemas de alta toxicidade, corrosão, uso de grandes quantidades de catalisador, e dificuldade de separação e recuperação (DABDOUB *et al*, 2009).

Entre as vantagens de uso de catalisadores sólidos estão a facilidade de manipulação, regeneração, diminuição de problemas de corrosão no reator e estabilidade térmica tornando seu uso desejável na indústria química. Também diferem em acidez, área superficial, resistência mecânica, térmica, estabilidade hidrotérmica e custo de produção. Assim, um catalisador pode ser escolhido a partir dos requisitos necessários para a síntese de um composto em detrimento

de seu processo, e pesquisas mostram resultados promissores para substituição de catalisadores homogêneos.

A atividade catalítica que estes materiais apresentam não está só relacionada com a quantidade de sítios ácidos e sua natureza; se doadores de prótons (tipo Brønsted) ou receptores de elétrons (tipo Lewis), mas também com a força ácida destes sítios. A aplicação em importantes processos industriais motivou o estudo das propriedades ácidas desses materiais. Ou seja, o número, a força e a natureza (Brønsted ou Lewis) dos sítios ácidos presentes na estrutura. Há um grande número de técnicas e métodos, principalmente direcionados para medir a quantidade e o tipo dos sítios ácidos. Entretanto, não existe uma técnica universalmente aceita para a medida da força ácida dos sítios de Brønsted em sólidos ácidos, e sua consequente relação na atividade catalítica (SHARMA e SINGH, 2011; OKUHARA, 2002).

3.3.1. Resinas de troca iônica

Resinas de troca catiônica têm sido estudadas como catalisadores de reações de esterificação por serem ativas a baixas temperaturas e apresentar seletividade a determinados materiais. As resinas distinguem-se em macroporosas e tipo gel (não porosas) e apresentam grupos de troca catiônica carboxílicos (COOH) ou sulfônicos (SO₃H), sendo que este último apresenta maior acidez. Em específico, as resinas tipo Amberlyst são co-polímeros de estireno-divinilbenzeno reticulado, desenvolvidas pela Rohm & Haas Co, que por apresentarem elevada acidez tem substituído alguns processos de catálise homogênea tanto em laboratório quando na indústria, apresentando melhor pureza dos produtos, além das diversas vantagens de um processo de catálise heterogênea (ABRO *et al*, 1997).

Em uma comparação feita por Pouilloux *et al* (1999) na esterificação do glicerol com ácido oléico, verificou-se que as propriedades catalíticas dependem da estrutura das resinas. Os resultados indicaram que sítios ativos localizados na superfície de micropartículas (resina K1481) ou nos macroporos (Amberlyst

16) são facilmente acessíveis aos reagentes. No entanto, a resina Amberlyst 31 apresentou os melhores resultados de seletividade ao monoglicerídeo (90%) sob condições brandas de reação em uma conversão do ácido oléico de 50%.

Um dos empecilhos no uso dessas resinas comerciais do tipo Amberlyst é sua desativação na presença de água. No entanto, a resina comercial do tipo Amberlyst BD-20 mostrou boa atividade na produção de biodiesel e não apresentou perda de atividade após reuso. O material em questão não apresenta estrutura porosa. Embora a presença de poros no catalisador aumente a quantidade de sítios ativos e logo a taxa da reação, a ausência desses reduz o efeito inibidor da água durante a reação de esterificação dos triglicerídeos (PARK *et al*, 2010).

3.3.2. Heteropoliácidos

Heteropoliácidos (HPA) são uma importante classe de catalisadores que apresentam elevada acidez tanto em sistemas heterogêneos como homogêneos comparados aos catalisadores ácidos convencionais H_2SO_4 , Sílica-Alumina e resinas de troca iônica. Em sua forma natural (não suportados) podem ser utilizados em catálise homogênea devido à sua elevada solubilidade em meios polares. Já em meios apolares a acessibilidade aos sítios ácidos é pequena devido à sua baixa área superficial ($< 5 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) (PIZZIO *et al*, 2001).

O uso de compostos heteropoliácidos suportados melhora sua dispersão e acessibilidade aos sítios ácidos de superfície em meios apolares. A natureza do suporte tem fundamental importância na atividade e estabilidade do catalisador devido à possibilidade de diferentes interações que podem ser apresentadas entre o suporte e o heteropoliácido. Os suportes neutros ou ácidos utilizados para catalisadores heteropoliácidos são resinas de troca iônica, carvão ativo, SiO_2 e ZrO_2 . O uso de suportes com elevada área superficial pode melhorar o desempenho catalítico, no entanto, podem ocorrer mudanças na acidez, estrutura e possibilidade de decomposição. Além disso, mesmo quando

suportados, o uso de HPA pode ser limitado para reações em meios polares (PIZZIO *et al*, 2001).

Em meios não aquosos, a atividade catalítica é associada à acidez da solução do heteropoliácido e à força dos poliânions. Em meio aquoso, a força dos poliânions se torna mais importante, uma vez que os poliácidos estariam completamente dissociados. Dessa forma, um controle da acidez é fundamental para sua aplicação como catalisadores ácidos (NARASIMHARAO *et al*, 2007).

Entre as vantagens no uso de HPA como catalisadores estão sua facilidade de manuseio e separação do meio reacional, possibilidade de reuso do catalisador e diminuição de problemas relacionados à corrosão de equipamentos, além da possibilidade de aplicação em sistemas contínuos com outro catalisador heterogêneo.

Os heteropoliácidos têm sido usados como catalisadores em reações de desidrogenação, ciclização, alquilação, condensação, esterificação, eterificação entre outras (KOZHEVNIKOV, 1995).

Na produção de biodiesel, o uso de heteropoliácidos tem sido investigado. O heteropoliácido $Cs_{2,5}H_{0,5}PW_{12}O_{40}$ mostrou a mesma atividade sob condições reacionais otimizadas em relação aos catalisadores homogêneos: hidróxido de sódio e ácido sulfúrico, com a vantagem de poder ser facilmente separado e reutilizado. No entanto, as principais características do catalisador foram não ter sua atividade afetada pela quantidade de ácidos graxos livres nem pela água presente no óleo vegetal e atuar em baixas temperaturas, constituindo-se em uma excelente alternativa ambiental e tolerante à água para a catálise ácida (CHAI *et al*, 2007).

Já o $H_3PW_{12}O_{40}$ suportado em carbono mostrou-se eficiente na esterificação de ácido acrílico com butanol, apresentando maior atividade em relação a resinas ácidas, porém a atividade é menor quando comparada ao ácido não suportado (DUPONT *et al*, 1995).

3.3.3. Compostos de nióbio

O pentóxido de nióbio ou nióbia (Nb_2O_5) pode ser usado de várias maneiras em catálise: promotor, suporte, catalisador ácido e como material redutível. Uma das principais características que o torna interessante é a sua elevada acidez e, em especial para reações de esterificação, o fato de apresentar sítios ácidos tolerante à água (TANABE, 1990; NOWAK e ZIOLEK, 1999). O comportamento catalítico do óxido de nióbio tem sido estudado em vários processos como desidratação de álcoois, desidrogenação oxidativa, polimerização, esterificação, entre outros (NOWAK e ZIOLEK, 1999; WACHS *et al*, 1996).

Inúmeros materiais baseados em óxido de nióbio suportados em ZrO_2 , TiO_2 , SiO_2 e Al_2O_3 são investigados. Suas propriedades podem variar de acordo com o suporte, que controla características químicas e estruturais dos sítios ativos, influenciando diretamente na seletividade das reações. A interação do óxido de nióbio depende da natureza do suporte. Há estudos do efeito sinérgico quanto à acidez das espécies oxidadas com a presença de nióbio. Tipicamente, suportes ácidos reagem via grupos hidroxilas (sítios de Bronsted) e suportes básicos reagem preferencialmente em sítios de Lewis (BRAGA *et al*, 2008).

Óxidos de zircônio e titânio apresentam baixa acidez de Lewis e inexistência de sítios de Bronsted, porém com a adição de nióbia na superfície foi observado surgimento de sítios de Bronsted e diminuição da acidez de Lewis (JENHG e WACHS, 1990).

Outro importante composto de nióbio utilizado em catálise é o ácido nióbico ou ácido de nióbio hidratado ($\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$), também caracterizado por ser tolerante à água e exibir elevada acidez de Bronsted (SHISHIDO *et al*, 2010). Um empecilho no uso desse catalisador é a sua desidratação quando aquecido a temperaturas maiores que $400\text{ }^\circ\text{C}$ que leva à redução da acidez. Sendo a reação de esterificação tipicamente catalisada por sítios ácidos de Bronsted, as condições dos tratamentos térmicos são de fundamental importância para se manter a força ácida do material. A estabilização do ácido

nióbio em óxidos metálicos tem sido uma alternativa para expandir sua aplicação. Estudos de XAFS (*X-ray absorption fine structure*) evidenciaram a estabilização do ácido nióbio em Al_2O_3 mesmo após serem submetidos à calcinação em temperaturas superiores a $400\text{ }^\circ\text{C}$, sugerindo que o sólido formado $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_5$ possui sítios ácidos de Bronsted estáveis (TANAKA *et al*, 1996).

Estudos da esterificação de ácido acético com álcoois catalisada por Nb_2O_5 suportado em $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ mostraram bom desempenho catalítico após calcinação a 300°C , sendo que a sílica não apresenta sítios ácidos após tratamento térmico. Já na presença de nióbia podem ocorrer sítios ácidos de Bronsted, que podem ter levado aos resultados promissores (BRAGA *et al*, 2008).

A atividade catalítica da alumina está diretamente relacionada à presença de sítios ácidos em sua superfície, os quais estão associados a íons Al^{3+} isolados ou aglomerados em vacâncias da rede da alumina. Existem também em sua superfície íons hidroxila, porém estes apresentam fraca acidez de Bronsted após submetidos a elevadas temperaturas. Quando submetida a temperaturas superiores a 300°C ocorrem mudanças estruturais e a alumina passa a ter um forte caráter ácido de Lewis (JENHG e WACHS, 1990).

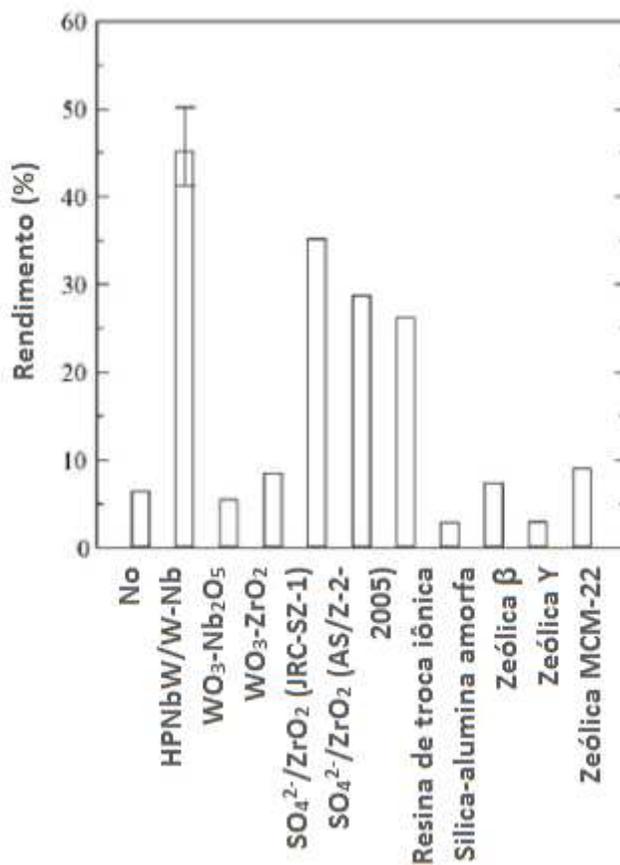
A presença de nióbia na superfície da alumina pode provocar mudanças consideráveis em suas propriedades, sendo que a formação do óxido de nióbio na alumina ocorre pela reação do precursor de nióbio com os diferentes íons hidroxilas presentes na alumina, sendo observada a formação de 4 diferentes tipos de nióbio. As espécies NbO_6 , NbO_7 e NbO_8 levemente distorcidas são observadas, as quais estão associadas aos sítios ácidos de Bronsted juntamente com a interação nióbia/alumina (Nb-OH-Al) seguida da diminuição dos sítios ácidos de Lewis (JENHG e WACHS, 1990; MENDES *et al*, 2003).

O tratamento do óxido de nióbio com ácidos inorgânicos, como ácido fosfórico e sulfúrico, pode levar a um aumento no grau de acidez e tem sido considerado adequado para uma série de reações de catálise ácida, transesterificação de óleos vegetais e esterificação de ácidos graxos livres

(NOWAK e ZIOLEK, 1999; BRAGA *et al*, 2008). No entanto, há poucos trabalhos envolvendo óxidos de nióbio e seus derivados em reações de esterificação do glicerol e ácidos graxos livres.

Um material contendo uma mistura de heteropoliácidos, oxalato de nióbio e tungstênio suportados em óxido de nióbio foi recentemente investigado por Katada *et al* (2009). O sólido obtido $H_4PNbW_{11}O_{40}/WO_3-Nb_2O_5$ mostrou elevada atividade para reações de catálise ácida (OKUMURA *et al*, 2005; OKUMURA *et al*, 2007), entre elas a transesterificação de ácidos graxos livres com etanol para a obtenção de monoésteres. O rendimento a etiloleato mostrou-se superior quando comparado aos demais catalisadores testados (Figura 3.6).

Figura 3.6: Rendimento a etiloleato (%) obtido para diferentes sólidos ácidos (Adaptado de KATADA, *et al*, 2009).



Sugere-se que a calcinação do catalisador a 500°C levou à criação de sítios ácidos de Bronsted, mais fracos em relação ao heteropoliácido não suportado, porém, mais fortes em relação aos sítios de Bronsted tipicamente encontrados em ácidos de Bronsted sólidos. Além disso, o catalisador $H_4PNbW_{11}O_{40}/WO_3-Nb_2O_5$ apresentou atividade mesmo na presença de água, mostrando-se uma alternativa promissora para aplicações em reações que requerem catálise ácida.

Assim como o óxido de nióbio, o fosfato de nióbio apresenta características atrativas para a utilização em catálise ácida, porém é extremamente sensível ao aumento de temperatura. A perda das propriedades texturais, da acidez e da atividade catalítica com o aumento da temperatura é atribuída a uma transformação dos sítios protonados em sítios de Lewis e a mudança da forma amorfa para a cristalina, de área superficial e volumes de poro extremamente pequenos (SILVA *et al*, 1999).

O nióbio quando misturado com outros materiais pode apresentar comportamento completamente diferente de quando puro, principalmente no que se refere à estabilidade térmica.

3.4. Influência do solvente

Pouilloux *et al* (2000) estudaram sistemas catalíticos para a esterificação do glicerol com ácido esteárico. Foram avaliadas as influências do solvente, das propriedades básicas dos catalisadores empregados (ZnO e MgO) e de catalisadores convencionais, geralmente utilizados em processos industriais.

Os autores testaram solventes com diferentes propriedades físico-químicas: tolueno, dimetilsulfóxido (DMSO), N,N-dimetilformaldeído (DMF) e bis(2-metoxietil)éter (Diglyme). Tanto o solvente DMSO quanto DMF foram preferencialmente adsorvidos na superfície de ZnO (ácido de Lewis) via átomos de oxigênio do sulfóxido S=O ou da carboníla C=O, diminuindo a atividade dos sistemas devido à possível solvatação dos sítios reacionais. Já no caso do uso de tolueno, no qual o glicerol é insolúvel, houve um aumento da atividade. A alta

miscibilidade do monoglicerídeo na fase tolueno contendo o ácido esteárico favorece a reação entre eles levando à formação do diglicerídeo.

Verificou-se que o solvente pode aumentar a seletividade do catalisador pela homogeneização da mistura reacional. Assim, tanto catalisador quanto a solubilidade, relacionada ao solvente utilizado, influenciam a taxa de esterificação.

A afinidade do catalisador por uma das duas fases formadas durante a reação (fases glicerol e lipídica) implica na modificação da taxa de adsorção dos reagentes (ácido graxo e glicerol) e dessorção dos produtos (monoglicerídeos), levando a importantes variações na atividade e seletividade da reação.

A presença de um solvente pode modificar significativamente as propriedades catalíticas, através de mudanças da miscibilidade dos reagentes e produtos. O solvente também é adsorvido na superfície do catalisador, modificando a taxa de dessorção dos produtos e de adsorção dos reagentes e logo, a taxa de esterificação.

3.5. Efeito da presença da água

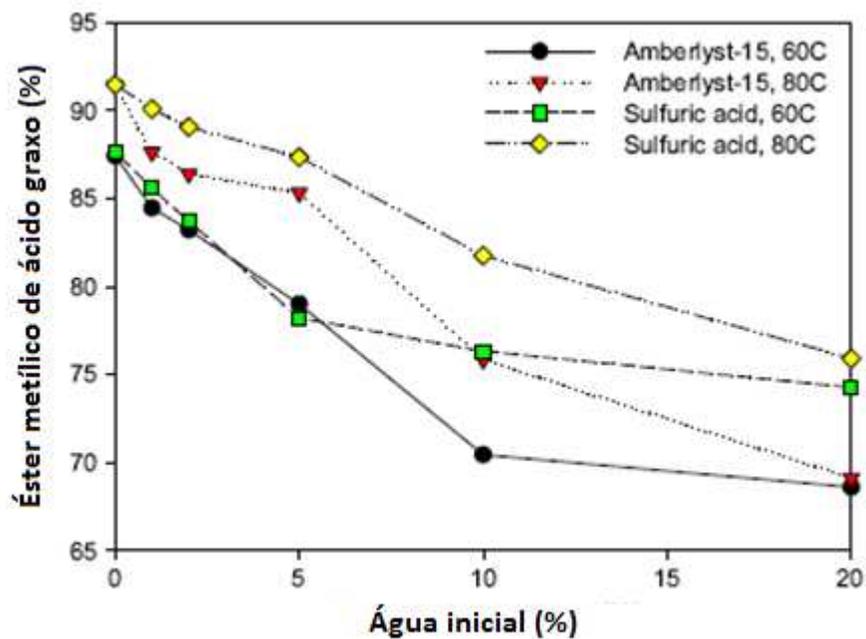
A esterificação do glicerol é uma reação reversível e um dos produtos dessa reação é a água. Logo, o equilíbrio pode ser deslocado no sentido dos reagentes pela presença de água no meio reacional. Além disso, catalisadores sólidos ácidos como a Amberlyst-15 tem seus sítios ativos ácidos desativados na presença de água, com queda significativa na taxa da reação (Figura 3.7) (PARK *et al*, 2010).

A presença de água pode diminuir em até 83% a conversão de ácido oléico, enquanto que a seletividade ao monoglicerídeo aumenta em cerca de 22% e a de diglicerídeo diminui 18% em 24 horas de reação (POUILLoux *et al*, 1999).

Liu *et al* (2006) estudaram o efeito da água na esterificação de ácidos carboxílicos com metanol por catalisadores ácidos e verificaram diminuição da taxa de reação com o aumento da quantidade de água no meio reacional.

Estudos de novas soluções para evitar a desativação de catalisadores ácidos pela água e o desenvolvimento de novos catalisadores resistentes à desativação de seus sítios pela ação da água são necessários.

Figura 3.7: Efeito da concentração de água (%) versus formação de éster do ácido graxo (FAME - *Fatty acid methyl esters*) na esterificação do ácido oléico com metanol 1:3 (6 h) (Adaptado de PARK *et al*, 2010).



CAPÍTULO 4

4. Metodologia

O trabalho foi realizado no Laboratório de Desenvolvimento de Processos Catalíticos (LPDC) no Departamento de Engenharia de Sistemas Químicos (DESQ) da Faculdade de Engenharia Química da UNICAMP (SP) e no Laboratório de Bioprocessos e Laboratório de Genética e Bioquímica da Embrapa Agrobiologia (RJ).

4.1. Preparação dos catalisadores

Os catalisadores empregados neste trabalho foram: óxido de nióbio tratados com HNO_3 , H_2SO_4 ou H_3PO_4 ; ácido 12-tungstofosfórico (PTA – $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$) suportado em óxido de nióbio e o fosfato de nióbio. Os catalisadores e suas respectivas denominações utilizadas nesse trabalho estão apresentados na Tabela 4.1.

Tabela 4.1: Denominação dos catalisadores.

Catalisadores	Denominação (Sigla)
Nb_2O_5 modificado com HNO_3	Nb-N
Nb_2O_5 modificado com H_2SO_4	Nb-S
Nb_2O_5 modificado com H_3PO_4	Nb-P
$\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ (20%) suportado em Nb_2O_5	Nb-PTA20
$\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ (40%) suportado em Nb_2O_5	Nb-PTA40
$\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ (60%) suportado em Nb_2O_5	Nb-PTA60
Nb_2O_5 calcinado a 200°C	Nb200
NbOPO_4 calcinado a 200°C	NbPO200
NbOPO_4 calcinado a 300°C	NbPO300

4.1.1. Calcinação: Nb_2O_5 e NbOPO_4

O óxido de nióbio 98,5% ($\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) e fosfato de nióbio (NbOPO_4) foram fornecidos pela Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração – CBMM. A pureza do fosfato de nióbio não foi fornecida pelo fabricante.

O óxido de nióbio foi calcinado a 200°C sob fluxo de ar sintético (80 mL min^{-1}) em um forno tubular horizontal com uma placa porosa de vidro sinterizado onde foram colocadas as amostras. A taxa de aquecimento foi de $10^\circ\text{C min}^{-1}$ e foi mantida por 4h. O fosfato de nióbio foi calcinado a 200 e 300°C nas mesmas condições.

4.1.2. Nb_2O_5 : Tratamento ácido

O óxido de nióbio foi tratado com os ácidos sulfúrico, fosfórico e nítrico.

$\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (3 g) foi adicionado a 6 mL de uma solução 12 mol L^{-1} de ácido sulfúrico em uma ampola, que foi fechada e mantida por 48 h na estufa a 110°C . A seguir, o sólido foi lavado com água destilada até não ser mais detectado o íon sulfato (utilizando solução $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ de cloreto de bário) e após mantido em estufa por 24 h a 110°C para secagem.

$\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (3g) foi adicionado a uma solução de 10 mL de ácido fosfórico (1 mol L^{-1}) e mantido por 48 h à temperatura ambiente. A seguir, a mistura foi seca em estufa por 48 h a 110°C .

$\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (3 g) foi adicionado a 10 mL de uma solução de ácido nítrico 1 mol L^{-1} e mantido em estufa por 24 h a 110°C para secagem.

4.1.3. $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ suportado em Nb_2O_5

Para a impregnação via úmida do ácido 12-tungstofosfórico ($\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$) no óxido de nióbio foram adicionados 20, 40 e 60% (m/m) do ácido em um balão contendo 10 mL de uma solução de HCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ por grama de nióbia. A

suspensão foi mantida a 80°C em um rotaevaporador até eliminação do solvente. O sólido resultante foi finamente triturado e calcinado a 200°C por 8h em um forno a vácuo.

4.2. Caracterização dos catalisadores

A caracterização dos catalisadores tem por finalidade o conhecimento de suas características físicas e químicas para melhor explicar seu desempenho catalítico nas reações de esterificação do glicerol.

4.2.1. Determinação da área superficial específica e volume de poros

A determinação da área superficial é uma análise importante na catálise, pois está relacionada à acessibilidade dos reagentes na superfície do catalisador.

A área superficial específica pode ser calculada utilizando o método com pontos múltiplos de Brunauer-Emmet-Teller (B.E.T.), enquanto o volume e tamanho médio de poros foram obtidos utilizando o método de Barrett-Joyner-Halenda (B.J.H.).

A área superficial específica de um sólido poroso é normalmente determinada pela fisissorção em multicamadas de gases sobre sua superfície. Esses gases são inertes, tais como N₂ e gases nobres e o fenômeno puramente físico, que envolve repulsões intermoleculares e forças de dispersão de London, consideradas de baixa intensidade.

A determinação da área superficial pelo método B.E.T. (Brunauer, Emmett e Teller) utiliza a Equação 4.1.

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{C \times V_m} + \frac{(C-1)P}{C \times V_m \times P_0} \quad (4.1)$$

Onde: P_0 = Pressão de saturação do gás adsorvido a temperatura do experimento;

P = Pressão do gás adsorvido à temperatura do experimento;

V = Volume de gás adsorvido à pressão P ;

V_m = Volume de gás adsorvido correspondente à monocamada;

C = Constante relacionada ao calor de adsorção da primeira camada adsorvida e ao calor de condensação do adsorbato.

A técnica consiste na passagem de um fluxo de uma mistura de N_2 diluído geralmente em um gás nobre como, por exemplo, He sobre o sólido. Essa mistura é resfriada à temperatura do nitrogênio líquido. O He empregado como diluente não sofre nenhum tipo de adsorção nas condições empregadas. Já o nitrogênio é adsorvido e uma alteração é detectada na composição do gás de saída. Quando cessa-se o resfriamento pelo nitrogênio líquido, o N_2 é desorvido da superfície do sólido, sendo também detectado por um detector de condutividade térmica gerando picos, tanto na adsorção quanto na desorção. A área desses picos é proporcional à quantidade de N_2 adsorvido. Assim, através da equação experimental descrita anteriormente é possível gerar isotermas de adsorção que fornecem dados como área superficial específica e distribuição do tamanho dos poros.

As análises foram realizadas no Laboratório de Recursos Analíticos e de Calibração (LRAC) da Faculdade de Engenharia Química (FEQ) da Unicamp, em um aparelho ASAP 2010 da Micrometrics. As medidas foram realizadas a 77K com pressões relativas de 10 a 925 mmHg e desorção à temperatura ambiente.

4.2.2. Difração de raios X (DRX)

A realização das análises de DRX tem como finalidade obter informações a respeito da composição e estrutura dos catalisadores.

Partindo do princípio de que os cristais são compostos de átomos regularmente espaçados que podem atuar como centros de difração, a técnica de difração de raios X envolve ondas eletromagnéticas com o comprimento de onda da mesma ordem de grandeza da distância interatômica nos cristais. Os átomos do cristal recebem a radiação incidente de um feixe monocromático de raios X de comprimento de onda λ , segundo um ângulo θ , e a reemite em todas as direções. Em algumas dessas direções, os feixes espalhados estarão completamente em fase, reforçando-se uns aos outros, enquanto nas demais direções os raios estarão fora de fase. Deste modo, uma espécie química pode ser caracterizada pelas distâncias interplanares de sua estrutura cristalina (GUIMARÃES, 1991).

O método de difração de raios X é fundamentado na lei de Bragg (Equação 4.2) que estabelece condições necessárias para que ocorra o fenômeno da difração.

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (4.2)$$

Onde: d = Distância interplanar em Å;

θ = Ângulo do plano cristalino;

n = Número de comprimento de onda;

λ = Comprimento de onda em Å.

Os difratogramas são obtidos variando-se continuamente o ângulo de incidência do feixe de raios X, fazendo-se uma varredura na amostra. Os difratogramas mostram a intensidade do sinal refletido pela amostra versus o ângulo de incidência dos raios X.

As análises foram realizadas no LRAC da FEQ Unicamp em um difratômetro de Raios X, marca Philips Analytical X Ray, modelo X'Pert-MPD. A radiação utilizada foi $K\alpha$ do Cobre com $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ (Almelo, Netherlands), Voltagem de 40 kV e corrente de 40 mA. A velocidade angular do goniômetro foi de 0,033 °/s, o intervalo usual de varredura de $2\theta = 10$ a 80° e o passo de $0,02^\circ$.

4.2.3. Análise termogravimétrica (TG)

A análise termogravimétrica é uma medida da perda de massa de um determinado composto em função do aumento da temperatura da amostra em condições de atmosfera controlada. Os dados obtidos permitem determinar condições de reação, compreendendo a faixa de e avaliar a influência dos processos de tratamento térmico sobre os catalisadores, realizando-se assim, uma importante avaliação da estabilidade térmica dos catalisadores.

A técnica consiste em acondicionar a amostra em um cadinho de alumina e mantê-la em uma câmara fechada por onde passa o gás de arraste N_2 ou ar sintético. Programa-se uma rampa de aquecimento durante a qual é registrada a perda de massa da amostra. Essa técnica pode ser utilizada para determinar também a degradação do material em temperaturas que podem chegar até $1000^\circ C$.

As análises termogravimétricas foram realizadas no LRAC da FEQ Unicamp em um analisador termogravimétrico, METTLER, modelo: TGA/DSC1 (Zürich, Suíça) e uma balança microanalítica da marca Mettler Toledo, modelo MX5 (Zürich, Suíça). A metodologia de análise empregada envolveu intervalos de temperaturas de 25 a $800^\circ C$, a uma taxa de aquecimento de $10^\circ C \text{ min}^{-1}$. O fluxo de nitrogênio foi mantido constante em 50 mL min^{-1} . Cerca de 10 mg da amostra foram utilizados para as análises feitas em cadinho de alumina.

4.2.4. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura foi utilizada para a análise da morfologia dos catalisadores.

A técnica consiste na dispersão de átomos de ouro sobre amostra sob vácuo e submetidas a uma corrente de cerca de 11,3 mA. Após esse processo chamado de metalização, as amostras são colocadas em um porta amostra, também sob vácuo onde são bombeados feixes de elétrons que interagem com os átomos da amostra. Os elétrons de baixa energia proporcionam o contraste

fotográfico, permitindo a visualização dos relevos da superfície, enquanto os elétrons de alta energia fazem referência à variação do peso atômico das espécies presentes na superfície.

As micrografias foram obtidas no LRAC da FEQ Unicamp. Para o recobrimento metálico foi utilizado o equipamento Sputter Coater POLARON, Modelo: SC7620, Marca: VG Microtech, (Uckfield, Inglaterra).

Para obtenção das micrografias foi utilizado um Microscópio Eletrônico de Varredura com Detector de Energia Dispersiva de raios X, Modelo MEV: Leo 440, (Cambridge, Inglaterra). Utilizou-se tensão de aceleração igual a 15 kV e corrente do feixe igual a 50 pA para obtenção das micrografias.

Tipicamente, as análises foram obtidas com ampliações de 2.000, 5.000 e 10.000 vezes.

4.2.5. Dessorção a temperatura programada (TPD-NH₃)

O TPD de amônia (NH₃) é uma técnica de dessorção por aumento de temperatura que permite calcular a acidez total dos catalisadores, além da determinação da quantidade e a força dos sítios ácidos pelos valores dos picos, posição e forma respectivamente. A técnica pode distinguir sítios somente pela força ácida, não podendo diferenciar entre sítios do tipo Lewis ou Brønsted.

A técnica de TPD está entre os métodos mais utilizados devido à sua simplicidade, e consiste em passar amônia em excesso sobre o sólido ácido neutralizando os sítios. Nesse processo, ocorrerá a adsorção física e química da amônia. A amônia fisicamente adsorvida é removida por um vácuo prolongado ou pela passagem de um gás inerte, restando apenas o que está quimicamente adsorvido, o que resultará na quantidade total de sítios ácidos do sólido.

Em seguida, a quantidade de base dessorvida é monitorada em função do aumento gradual de temperatura, obtendo-se um perfil da distribuição de força ácida, onde os sítios de maior força tendem a reter a base em uma temperatura maior.

A amônia é uma excelente molécula sonda para a determinação das propriedades ácidas de catalisadores sólidos por apresentar forte característica básica. Além disso, a molécula possui pequenas dimensões (2,6 Å), permitindo o acesso a sítios localizados em pequenos poros.

Para as análises, após a pré-ativação térmica do sólido a 200 °C para remoção de moléculas adsorvidas na superfície do material, a amostra foi resfriada a 100°C e iniciou-se a passagem de fluxo de gás hélio a 10 mL min⁻¹. Em seguida iniciou-se a etapa de adsorção de NH₃ que era injetada no reator de leito fixo em quartzo com uma vazão de 30 mL min⁻¹ até que não fosse mais observada sua adsorção. A amostra foi então submetida a uma nova passagem do gás inerte pela amostra (He) para a eliminação de NH₃ fracamente adsorvida. Para a dessorção da amônia quimissorvida, o sólido foi aquecido a 600 °C a uma taxa de 10 °C min⁻¹, enquanto a saída da base adsorvida era acompanhada em função da temperatura em um espectrômetro de massas quadrupolo Prisma Plus modelo QMG220.

4.3. Testes catalíticos

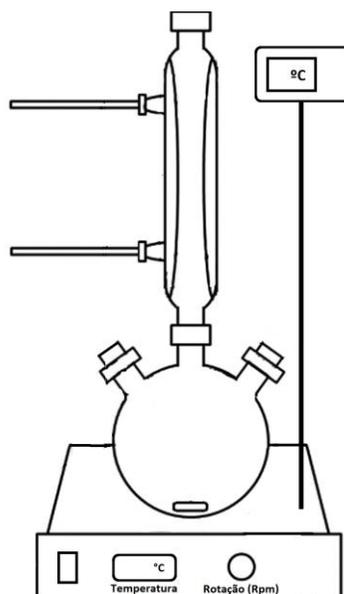
Os testes catalíticos foram realizados em reatores de vidro acoplados a um condensador a pressão atmosférica, com agitação magnética de aproximadamente 800 rpm, em banho de óleo em temperaturas preestabelecidas de 80°C e 110°C, como mostrado no esquema representado pela Figura 4.1.

Para a reação foram adicionados ao balão os reagentes: glicerol ≥99% (Acros) e ácido octanóico ≥98% (Sigma-Aldrich), o padrão interno: tetradecano ≥99% (IcnBiobedical) e o catalisador em suas devidas proporções de acordo com cada teste.

Após um período de tempo pré-determinado, todo o volume reacional foi solubilizado em etanol (J.T. Baker, grau HPLC) e as alíquotas foram filtradas em filtros de Nylon de 0,45 µm e separadas para posteriores análises de

quantificação dos produtos da reação por cromatografia gasosa (CG), cujo método de análise é apresentado posteriormente.

Figura 4.1: Esquema do sistema utilizado nas reações de esterificação do glicerol com ácido octanóico.



A fim de buscar condições nas quais fosse possível avaliar em detalhes o sistema de esterificação do glicerol com ácido octanóico, optou-se por realizar um delineamento composto central rotacional (DCCR), ou seja, um planejamento 2^2 , incluindo um ponto central definido pelas condições intermediárias de cada variável, o qual foi realizado em triplicata para avaliar a repetitividade dos experimentos, totalizando 11 ensaios, onde os experimentos foram conduzidos em ordem aleatória para evitar os erros sistemáticos.

Foram tomadas como variáveis independentes a razão glicerol/ácido octanóico e quantidade de catalisador. Os ensaios forneceram dados para os quais foram avaliadas as respostas: conversão do ácido octanóico e rendimento ao monoglicerídeo.

Os resultados experimentais obtidos permitem avaliar um modelo matemático para a esterificação do glicerol com ácido octanóico, seguido de uma interpretação e discussão estatística dos resultados.

Os valores previamente estabelecidos para serem usados no planejamento são apresentados na Tabela 4.2.

Tabela 4.2: Valores pré-estabelecidos para o DCCR [1].

Variáveis	Código	-1,41	-1	0	1	1,41
Razão GI/Ác	x_1	1,18	2,00	4,00	6,00	6,82
Catalisador (g)	x_2	0,06	0,10	0,20	0,30	0,34

A razão molar glicerol/ácido, proposta neste estudo, foi definida considerando-se a estequiometria da reação, a qual indica que é necessário um, dois e três mols de ácido para formar um mol de monoglicerol, diglicerol e triglicerol, respectivamente (Figura 3.5). Desta maneira, avaliou-se o efeito das razões molares entre glicerol e ácido de 1:1 a 6:1, garantindo a estequiometria da reação para o consumo total do ácido, e também em condições com excesso de glicerol no meio reacional com a intenção de elevar o rendimento ao monoglicerídeo.

A quantidade de catalisador avaliada variou de 0,06 a 0,34 g. Os baixos teores de catalisador foram definidos para que haja maior viabilidade na condução da reação.

O DCCR foi realizado apenas para avaliação dos catalisadores de nióbia tratados com ácidos inorgânicos. Para os demais catalisadores estudados foram realizados testes catalíticos pontuais com razão molar entre glicerol e ácido de 6:1 e 4:1 e temperaturas de 80°C e 100° C, mantendo-se em 7% em massa a quantidade de catalisador no meio reacional.

Após avaliação das melhores condições para todos catalisadores em termos de conversão e seletividade, foram realizados experimentos cinéticos, a fim de avaliar a velocidade de reação.

Para avaliação da cinética foram retiradas alíquotas tipicamente em 4, 6, 10, 12 e 24 horas.

A conversão do ácido octanóico é determinada pela Equação 4.3.

$$C = \frac{[C_8H_{15}OOH]_i - [C_8H_{15}OOH]_f}{[C_8H_{15}OOH]_i} \quad (4.3)$$

Para determinação da conversão seletividade e rendimento da reação foram utilizadas as Equações 4.4 e 4.5, respectivamente.

$$S = \frac{[monoglicerídeo] * 100}{\sum [produtos]} \quad \text{ou} \quad S = \frac{[diglicerídeo] * 100}{\sum [produtos]} \quad (4.4)$$

$$R = \frac{[monoglicerídeo]}{[C_8H_{15}OOH]_i} * 100 \quad \text{ou} \quad R = \frac{[diglicerídeo]}{[C_8H_{15}OOH]_i} * 100 \quad (4.5)$$

4.4. Metodologia analítica de quantificação

Para a determinação dos teores remanescentes de glicerol e ácido octanóico e dos produtos formados mono, di e trioctanoilglicerol nas reações de esterificação foram realizadas análises por cromatografia gasosa em um cromatógrafo Agilent 6890, equipado com uma coluna de polietilenoglicol (30 m x 250 μm x 0,25 μm), acoplada a detector de ionização em chamas. A quantificação dos produtos foi realizada construindo-se uma curva de calibração para cada um dos produtos e reagentes, utilizando-se padrões de concentrações conhecidas e tetradecano como padrão interno.

Os reagentes utilizados para construção da curva de calibração foram: glicerol $\geq 99\%$ (Acros), ácido octanóico $\geq 98\%$ (Sigma-Aldrich) e tetradecano $\geq 99\%$ (IcnBiomedical), 1-monoactanoato de glicerol $\geq 99\%$ (Sigma-Aldrich), 1,2-

dioctanoato de glicerol $\geq 95\%$ (Santa Cruz Biotechnology) e Trioctanoato de glicerol $\geq 99\%$ (Sigma-Aldrich).

As condições empregadas na análise cromatográfica foram: volume de injeção de 1 μL e vazão constante de H_2 ($4,0 \text{ mL min}^{-1}$). As temperaturas do detector e do injetor foram mantidas em $300 \text{ }^\circ\text{C}$. A temperatura inicial do forno de $70 \text{ }^\circ\text{C}$ mantida por 6 min, e aquecida até $240 \text{ }^\circ\text{C}$ a uma taxa de aquecimento até $35 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ mantida por 10 min, totalizando um tempo de corrida de 20,8min.

Os coeficientes angulares e de correlação obtidos pelas equações da reta (Equação 4.6) das curvas de calibração encontram-se na Tabela 4.3.

$$\frac{A_{prod}}{A_{PI}} = a \frac{n_{prod}}{n_{PI}} \quad (4.6)$$

onde:

a = coeficiente angular da reta;

A_{prod} = áreas do pico referente ao produto;

A_{PI} = áreas do pico referente ao padrão interno;

n_{prod} = número de mols do produto;

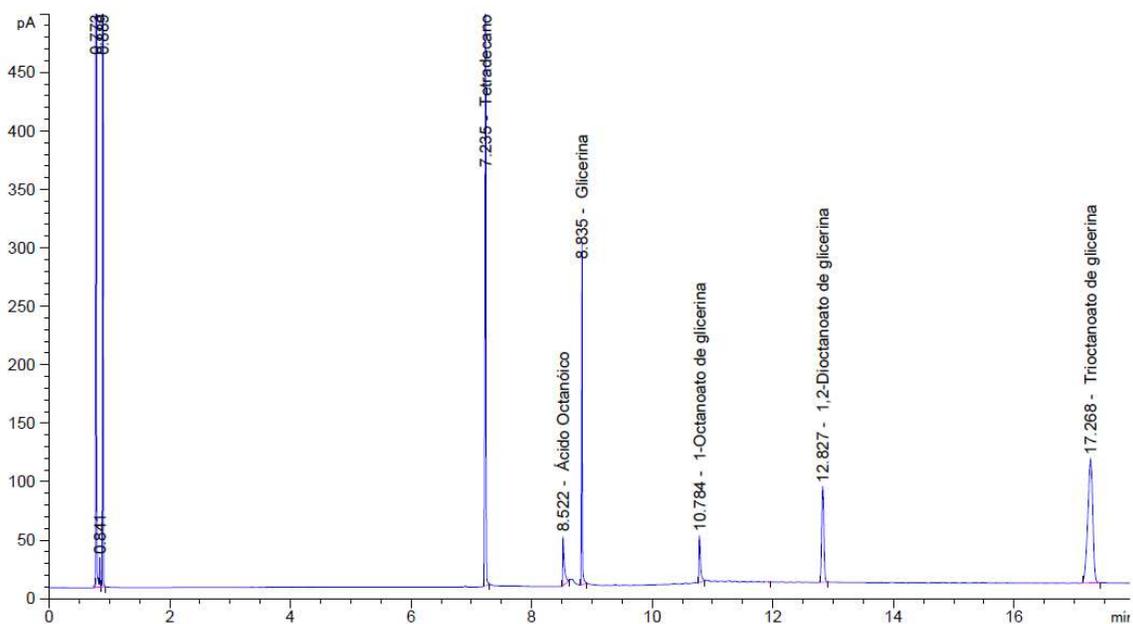
n_{PI} = número de mols do padrão interno.

Tabela 4.3: Coeficientes angulares e de correlação obtidos pelas curvas de calibração da reação de esterificação do glicerol com ácido octanóico.

Composto	Coef. Angular	Coef. Correlação
Glicerol	0,1518	0,9960
Ácido octanóico	0,4993	0,9750
1-octanoato de glicerol	0,5398	0,9858
1,2-octanoato de glicerol	1,7941	0,9948
Trioctanoato de glicerol	2,3269	0,9962

A Figura 4.2 apresenta um cromatograma característico, obtido por cromatografia gasosa dos produtos da esterificação do glicerol com ácido octanóico, com seus respectivos tempos de retenção.

Figura 4.2: Cromatograma obtido por CG da esterificação do glicerol com ácido octanóico.



CAPÍTULO 5

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Análise de área superficial e volume de poros (B.E.T.)

A atividade catalítica é fortemente dependente das propriedades texturais dos catalisadores, atuando diretamente em sua atividade catalítica. As análises de área superficial, volume de poros e distribuição do tamanho de poro forneceram informações estruturais e morfológicas dos catalisadores. Os valores experimentais de área superficial específica, volume e diâmetro de poro dos materiais produzidos estão apresentados na Tabela 5.1.

Tabela 5.1: Área superficial, volume e diâmetro de poro dos catalisadores de nióbio codificados com ácidos inorgânicos.

Catalisador	Área superficial específica m²/g	Volume de poro cm³/g	Diâmetro médio de poro (Å)
Nb-N	113,3	0,165	55,3
Nb-S	6,97	0,038	163,9
Nb-P	65,3	0,127	74,5
Nb-PTA20	71,9	0,140	77,5
Nb-PTA40	18,1	0,159	261,9
Nb-PTA60	21,1	0,107	168,9
Nb200	151,38	0,261	5,74
NbPO200	249,1	0,339	54,5
NbPO300	215,1	0,270	64,7

Nota-se que tratam-se de materiais classificados como mesoporosos uma vez que seus diâmetros de poro compreendem na faixa entre 2 e 50 nm (FIGUEIREDO e RIBEIRO, 1989), com exceção da nióbia sem tratamento calcinada a 200°C (Nb200) que apresentou diâmetro de poros de 0,574 nm. A estrutura e características químicas de materiais mesoporosos apresentam um enorme potencial como catalisadores para transformação de uma variedade de compostos de maior valor agregado. Especificamente os poros de maior diâmetro por se adequarem à transformação de moléculas maiores.

Sabe-se que as propriedades texturais e ácidas da nióbia são influenciadas pela temperatura de calcinação e por tratamentos térmicos em geral aplicados ao material. O uso de uma temperatura de calcinação maior para o óxido de nióbio poderia também ter aumentado o seu diâmetro de poro devido ao processo de desidratação e perda de água do interior da estrutura formando espaços vazios, no entanto, concomitantemente a esse processo pode ocorrer a sinterização de pequenas partículas provocando a perda de área superficial e mudanças nas características ácidas, levando à diminuição da atividade catalítica. A nióbia apresenta sítios ácidos de Bronsted quando calcinados a temperaturas até 400 °C, em temperatura acima disso torna-se presente a acidez de Lewis (PAULIS *et al*, 1999). Acidez de Brønsted é definida como grupos doadores de prótons, que são usualmente representados como grupos hidroxil (OH) em superfícies de óxidos, enquanto que sítios ácidos de Lewis estão relacionados a átomos metálicos com deficiência eletrônica (LOPEZ e RAJAGOPAL, 2009). Dessa forma, optou-se pela temperatura de calcinação da nióbia de 200°C.

O emprego de ácido inorgânico como modificador da nióbia, assim como as impregnações com o heteropoliácido também provocou mudanças nas características estruturais na nióbia. Verifica-se que houve diminuição da área superficial após os tratamentos ácidos da nióbia, quando comparado às áreas normalmente obtidas somente após tratamento térmico, provavelmente causado pela sinterização de pequenas partículas. Por outro lado, observou-se um aumento significativo no diâmetro de poro dos materiais, o que refletiu em forte

influência no desempenho desses catalisadores por favorecer processos com moléculas grandes, como é o caso dos produtos formados pela esterificação do glicerol com ácidos graxos, os glicerídeos.

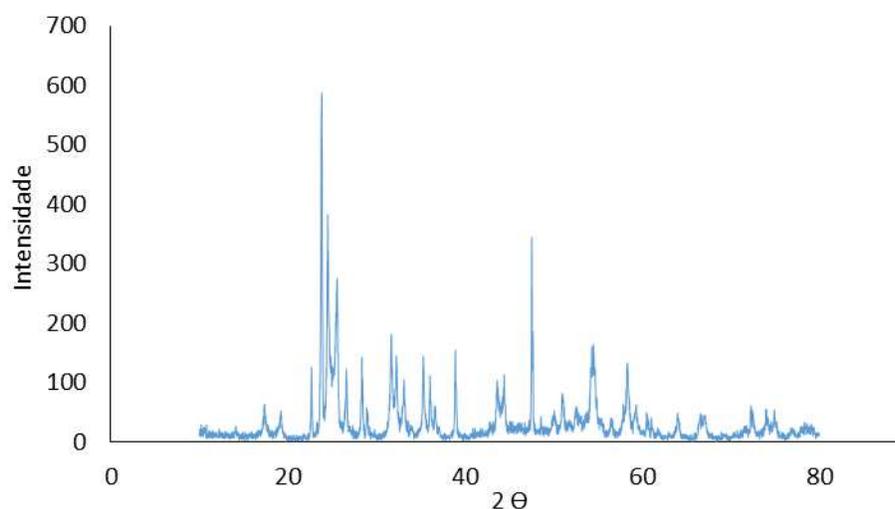
Em relação ao fosfato de nióbio, observou-se um comportamento típico de alguns óxidos. Após aumento da temperatura de calcinação de 200 para 300°C houve pequena redução da área superficial e pequeno aumento do diâmetro de poro.

5.2. Difração de raios X (DRX)

Análises de difração de Raios X foram realizadas a fim de avaliar a influência dos tratamentos ácidos na estrutura cristalina da nióbia.

O difratograma de raios X da nióbia calcinada a 200°C (Figura 5.1) apresentou picos de difração definidos, revelando o caráter cristalino do material mesmo após tratamento térmico.

Figura 5.1: Difratograma de raios X do catalisador Nb200.



De forma geral, os tratamentos com ácidos inorgânicos provocaram mudanças na estrutura cristalina da nióbia. A Figura 5.2 apresenta o

difratograma de raios X do catalisador Nb-N onde é observada diminuição das reflexões que correspondem à fase cristalina, indica a perda da cristalinidade em relação ao óxido sem tratamento, no entanto apresentando ainda alguns picos de reflexão referentes à nióbia cristalina. O mesmo comportamento é apresentado pelo catalisador Nb-P (Figura 5.3).

Figura 5.2: Difratograma de raios X do catalisador Nb-N.

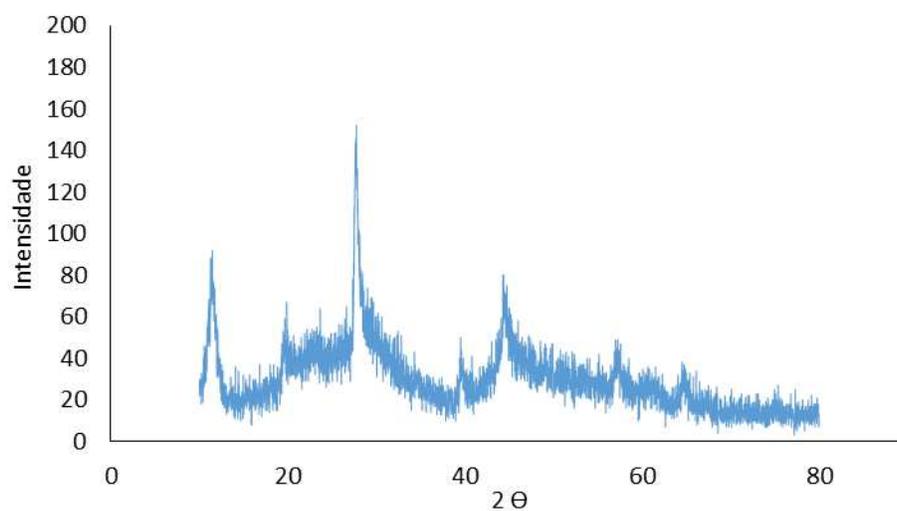
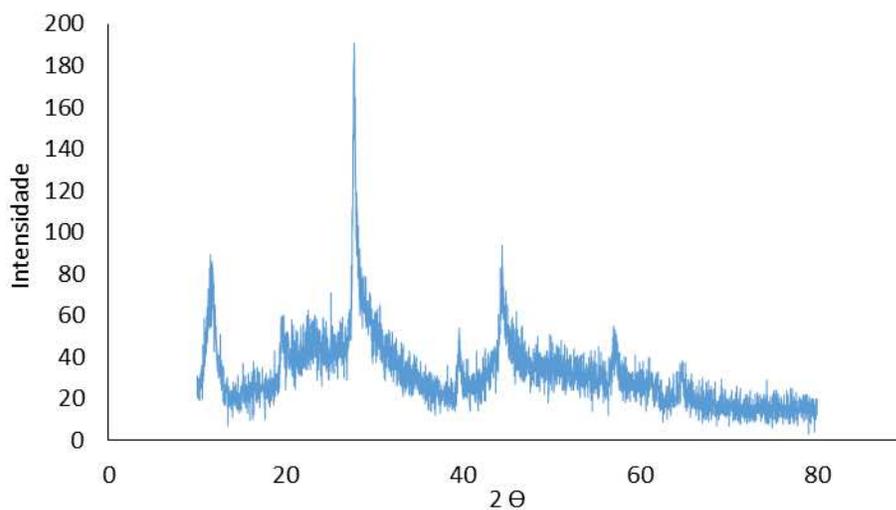
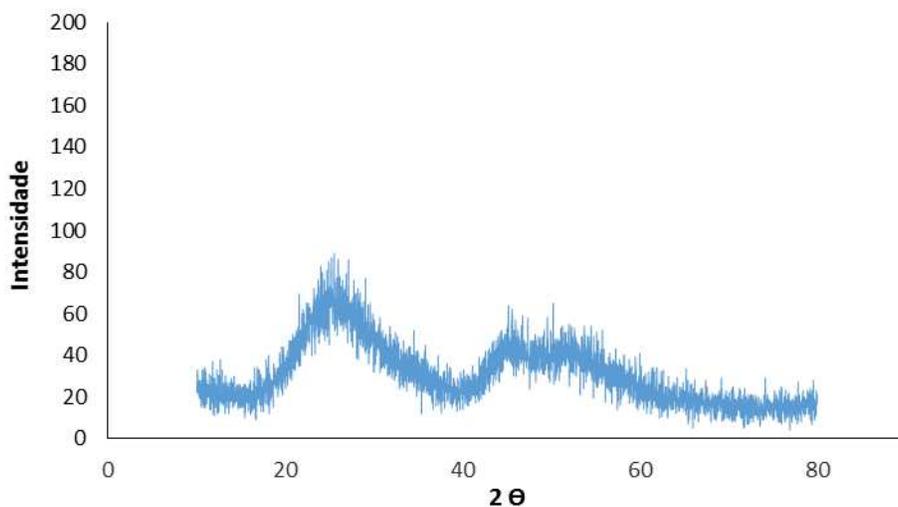


Figura 5.3: Difratograma de raios X do catalisador Nb-P.



Já para o catalisador Nb-S também houve perda da cristalinidade e o material passou a apresentar um difratograma característico de materiais amorfos como mostrada na Figura 5.4. Esse comportamento pode também ser evidenciado pelas análises da morfologia dos catalisadores pela técnica de microscopia eletrônica apresentada a seguir neste trabalho.

Figura 5.4: Difratograma de raios X do catalisador Nb-S.



Os difratogramas de raios X dos catalisadores Nb-PTA20 (Figura 5.5), Nb-PTA40 (Figura 5.6) e Nb-PTA60 (Figura 5.7) indicam a ausência de reflexões que corresponderia à presença de fases cristalinas da nióbia.

Por outro lado, ainda no difratograma do catalisador Nb-PTA20 observa-se um pico de reflexão característico da fase cristalina do heteropoliácido em 2θ igual a $10,3^\circ$ na fase monoclinica (OLIVEIRA, 2007). À medida que o teor do heteropoliácido aumenta, observa-se que esse pico torna-se mais intenso e surgem outros picos bem definidos também referentes à fase cristalina do heteropoliácido em 2θ igual a $25,3^\circ$ e $34,6^\circ$ que tornam-se mais intensos e melhor definidos com o aumento do teor de heteropoliácido suportado de 40 para 60%, porém um pouco mais deslocados, o que pode ser indicativo da interação com o suporte nióbia.

Figura 5.5: Difratoograma de raios X do catalisador Nb-PTA20.

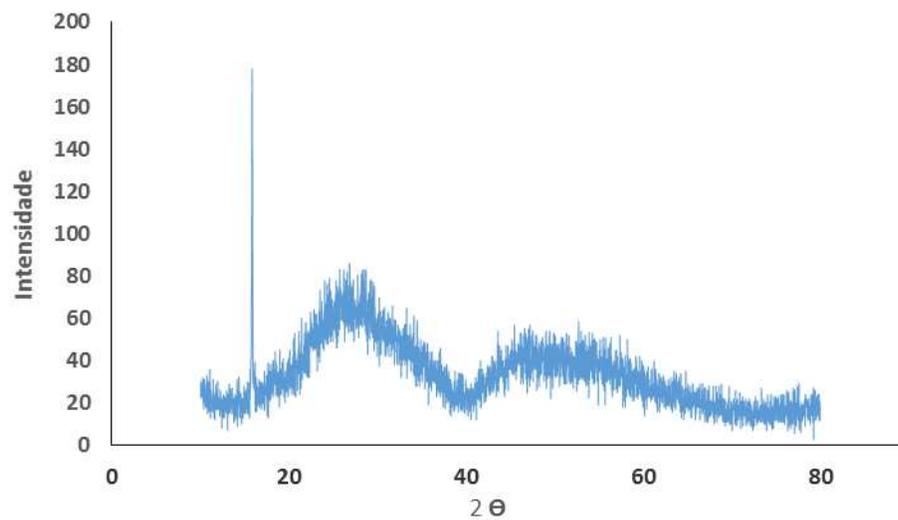


Figura 5.6: Difratoograma de raios X do catalisador Nb-PTA40.

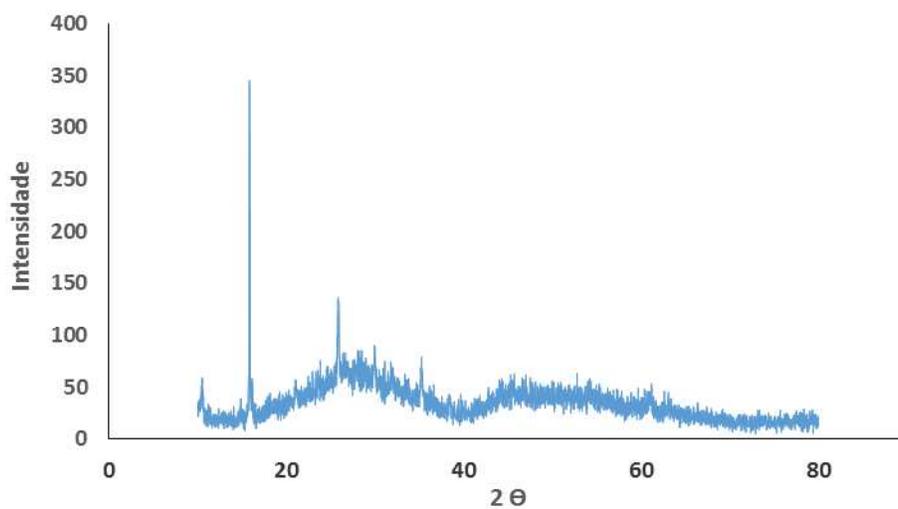
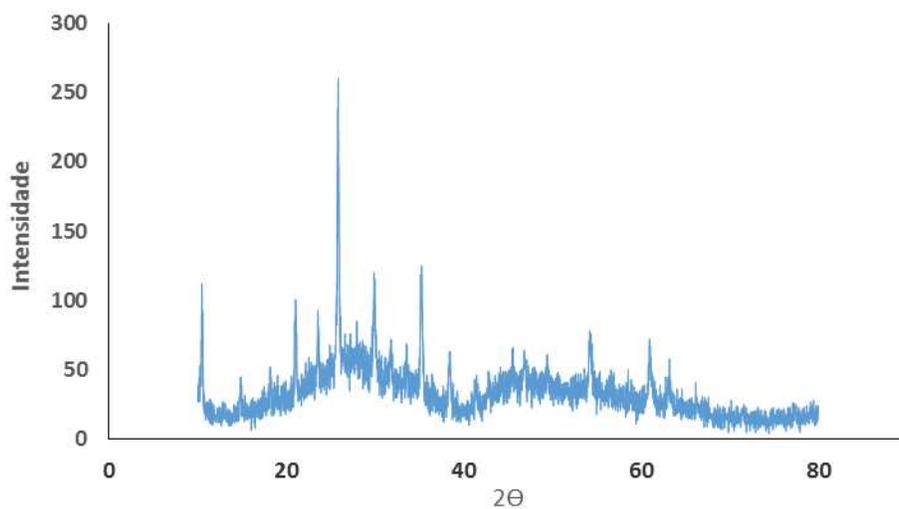


Figura 5.7: Difratoograma de raios X do catalisador Nb-PTA60.



As Figura 5.8 e

Figura 5.9 apresentam os difratogramas de raios X do fosfato de nióbio calcinados a 200°C e 300°C onde a ausência de picos de reflexão evidencia que a amostra encontra-se em seu estado amorfo nessas condições.

Figura 5.8: Difratoograma de raios X do catalisador NbPO200.

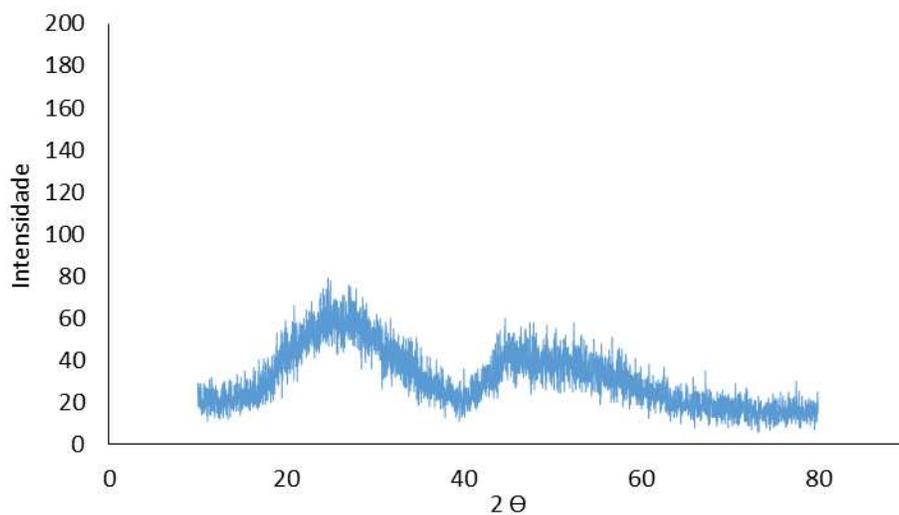
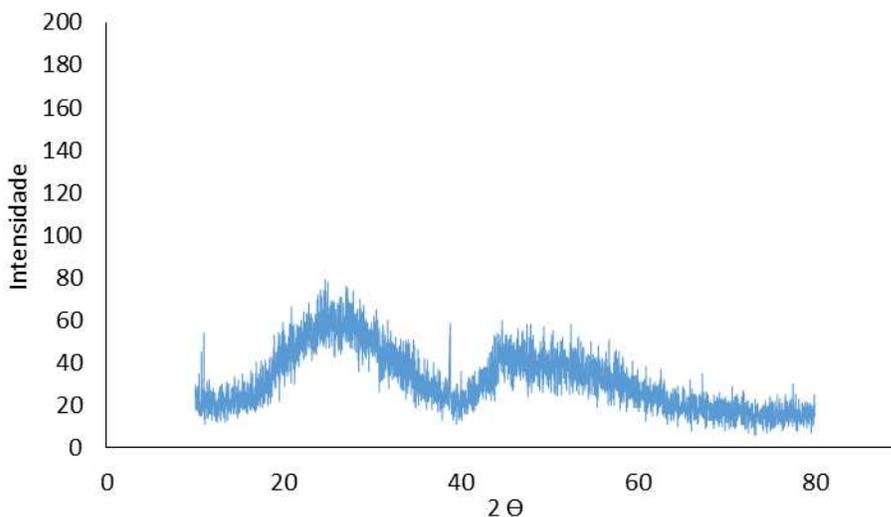


Figura 5.9: Difratoograma de raios X do catalisador NbPO300.



5.3. Análise termogravimétrica - TG

Tendo em vista as etapas dos tratamentos térmicos e químicos aplicados na preparação dos catalisadores, a avaliação do comportamento térmico destes materiais se faz importante. A análise termogravimétrica fornece um perfil de perda de massa da amostra em função do aumento de temperatura da mesma em atmosfera controlada.

O perfil de perda de massa da nióbia calcinada a 200 °C é apresentado na Figura 5.10, onde não são observados picos de perda de massa, evidenciando a boa estabilidade térmica do óxido já reportada em muitos estudos.

A Figura 5.11 apresenta a análise térmica do catalisador Nb-N. Observa-se a presença de dois picos endotérmicos na curva DTG acompanhada de perda de massa na curva TG. O primeiro pico até 150°C pode ser atribuído a perda de água adsorvida fisicamente (7%) seguida de um segundo pico em 200°C relativo a perda de água químissorvida (3%).

Figura 5.10: Curva de análise térmica (TG/DTG) do catalisador Nb200.

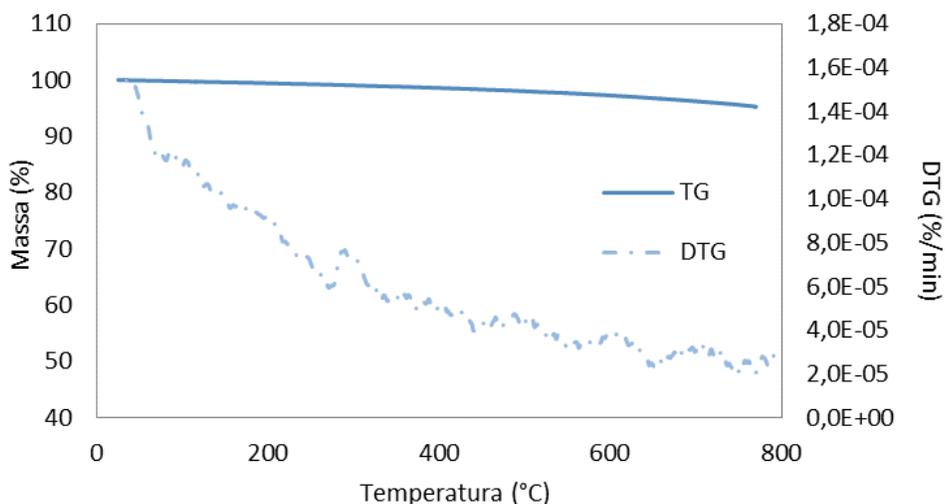
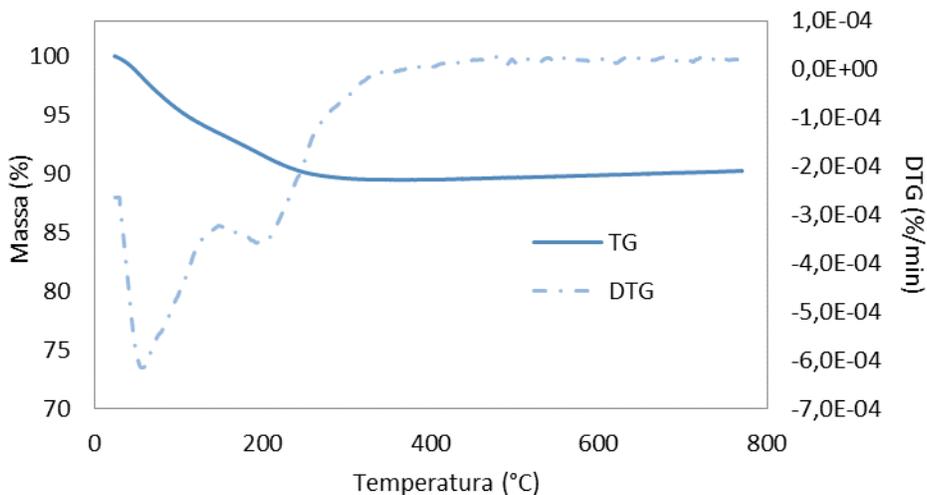


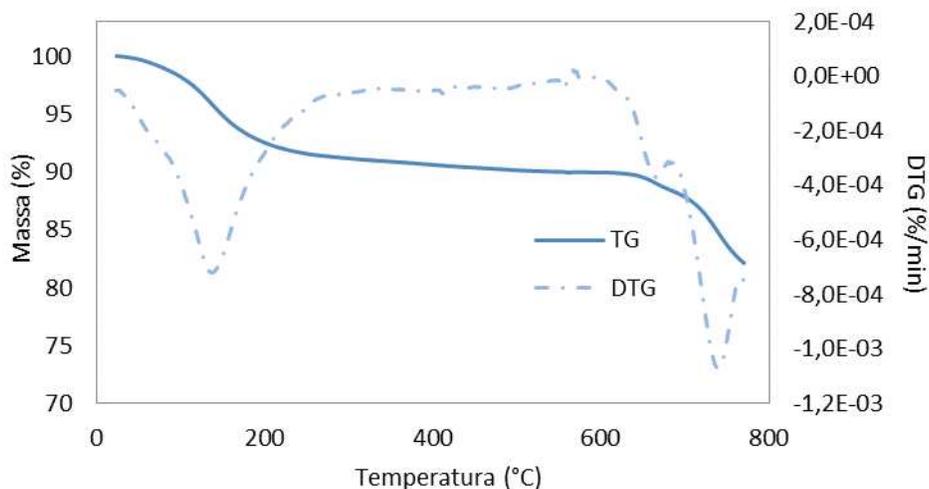
Figura 5.11: Curva de análise térmica (TG/DTG) do catalisador Nb-N.



A Figura 5.12 apresenta o termograma obtido para o catalisador Nb-S o qual apresentou duas etapas de perdas de massa, totalizando 18%.

A perda de massa constante até 300°C foi atribuída a eliminação de água tanto fisicamente adsorvida como água de hidratação acompanhada de um pico da curva DTG com máximo em 140°C. A perda de massa apresentada a partir de 650°C pode ser atribuída à decomposição do ácido sulfúrico, também observado por Brandão *et al* (2009).

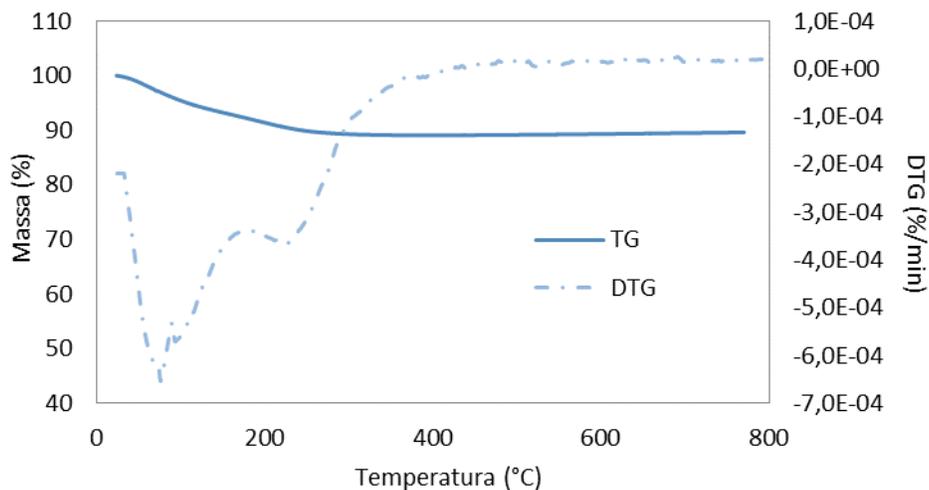
Figura 5.12: Curva de análise térmica (TG/DTG) do catalisador Nb-S.



A Figura 5.13 apresenta as curvas TG e DTG do catalisador Nb-P. O termograma revela dois picos da curva DTG acompanhados de perda de massa contínua da curva TG totalizando 8%. Assim como para o catalisador tratado com ácido nítrico (Nb-N), o primeiro pico correspondente a 5% mostrado pela curva DTG sugere a eliminação de água adsorvida na superfície do material e a eliminação de água de hidratação entre 200 e 470°C representando 3% da perda de massa.

Verifica-se que as curvas DTG não apresentam picos referentes a efeitos exotérmicos, resultantes das transformações de fase, diferentemente do que ocorre no $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ sem tratamento em torno de 600°C, atribuído à formação da fase cristalina (BRANDÃO *et al*, 2009). Esse comportamento sugere que a formação da fase cristalina pode ser suprimida pelo tratamento ácido.

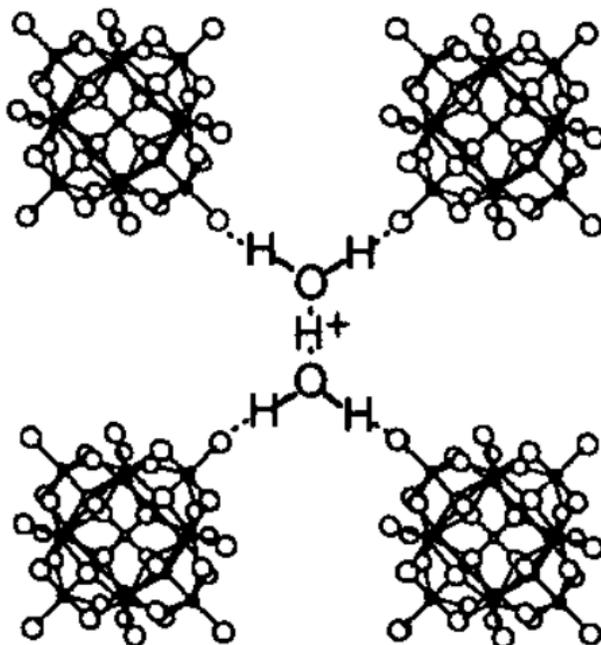
Figura 5.13: Curva de análise térmica (TG/DTG) do catalisador Nb-P.



A seguir são apresentadas as análises do comportamento térmico dos catalisadores de nióbio após impregnação do ácido 12-tungstofosfórico.

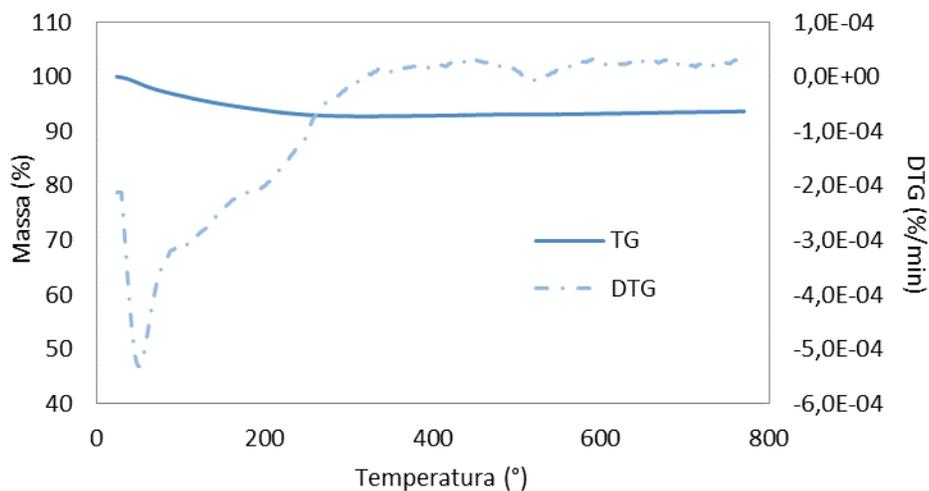
Análises termogravimétricas apresentadas na literatura para o ácido 12-tungstofosfórico, conduzidas nas mesmas condições deste trabalho, indicam perda de massa na faixa de temperatura de 30 a 180°C referente a água fisicamente adsorvida, seguida de perda de massa contínua até cerca de 250°C, sugerindo a desidratação do ácido. Neste momento, o ácido anidro é formado, e sua acidez máxima está relacionada à remoção das moléculas de água da estrutura cristalina representada pela Figura 5.14. Em temperaturas maiores a fase anidrido é formada pela remoção de prótons da estrutura cristalina que reagem com os oxigênios da rede liberando moléculas de água e diminuindo a acidez do material. Já a decomposição térmica do ácido 12-tungstofosfórico ocorre entre 470 e 600°C (SHARMA *et al*, 2004; SCCROCARO *et al*, 2014).

Figura 5.14: Estrutura secundária do $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (OKUHARA *et al*, 1996).



As medidas de análise térmica, obtida para os catalisadores após impregnação com ácido 12-tungstofosfórico, para o catalisador Nb-PTA20 são mostradas na Figura 5.15.

Figura 5.15: Curva de análise térmica (TG/DTG) do catalisador Nb-PTA20.



Observa-se que o termograma apresenta claramente os três eventos térmicos endotérmicos (DTG) e de perda de massa (TG) apresentados pelo ácido puro na literatura, referentes à eliminação de água fisicamente adsorvida, água de cristalização e por fim à decomposição do ácido. O mesmo comportamento é observado para os catalisadores Nb-PTA40 (Figura 5.16) e Nb-PTA60 (Figura 5.17).

Figura 5.16: Curva de análise térmica (TG/DTG) do catalisador Nb-PTA40.

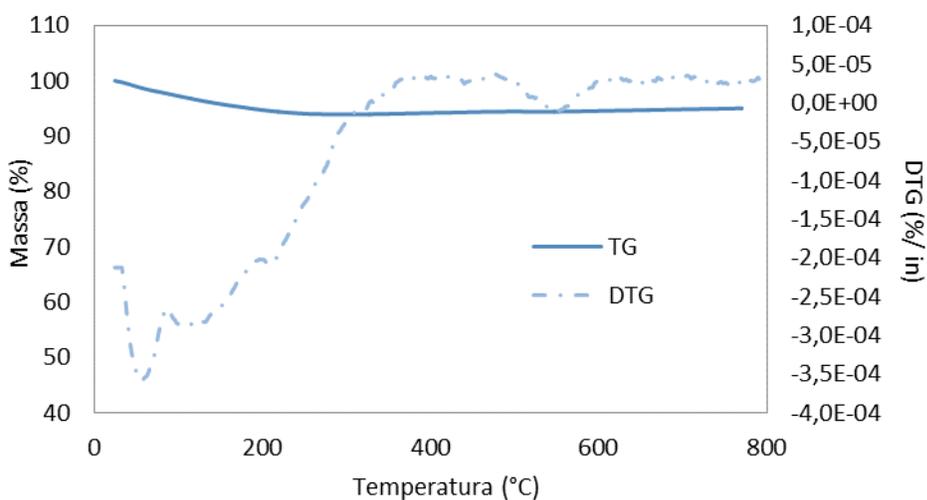
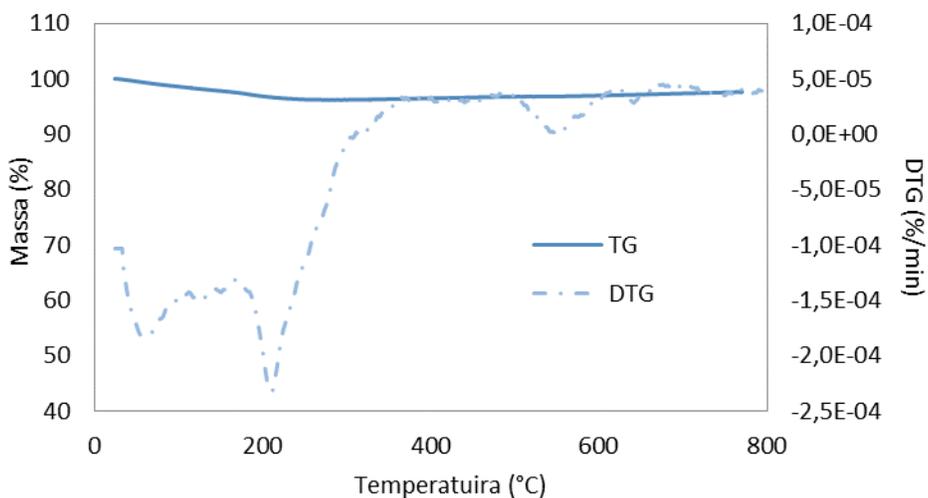


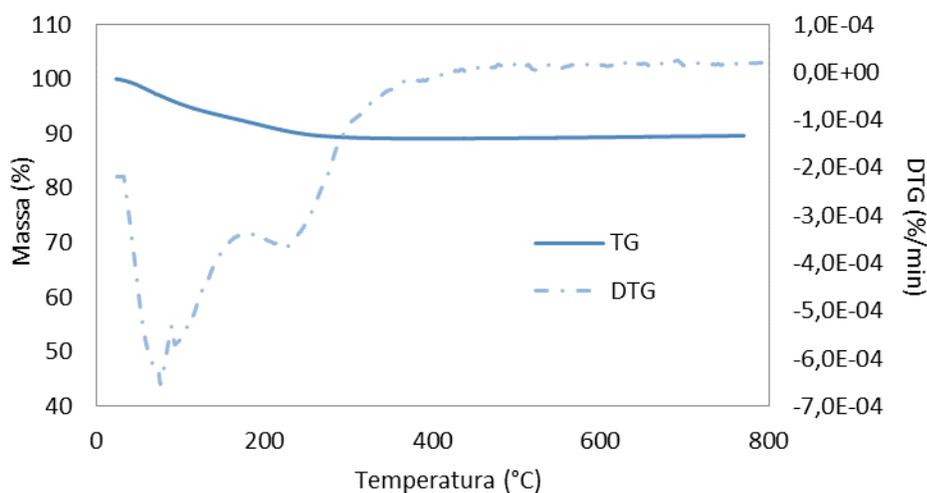
Figura 5.17: Curva de análise térmica (TG/DTG) do catalisador Nb-PTA60.



No entanto, nota-se que as perdas de massa tanto por desidratação quanto por decomposição são menores à medida que a concentração de ácido 12-tungstofosfórico é maior. Tal comportamento pode indicar a ocorrência da interação heteropoliácido com o suporte nióbia que leve a um aumento da sua estabilidade térmica.

Os termogramas do fosfato de nióbio calcinados a 200°C e 300°C apresentaram comportamento similares, é mostrado na Figura 5.18 o termograma do catalisador NbPO₂₀₀ representando ambos os resultados onde são observadas duas etapas de perda de massa.

Figura 5.18: Curva de análise térmica (TG/DTG) do catalisador NbPO₂₀₀.



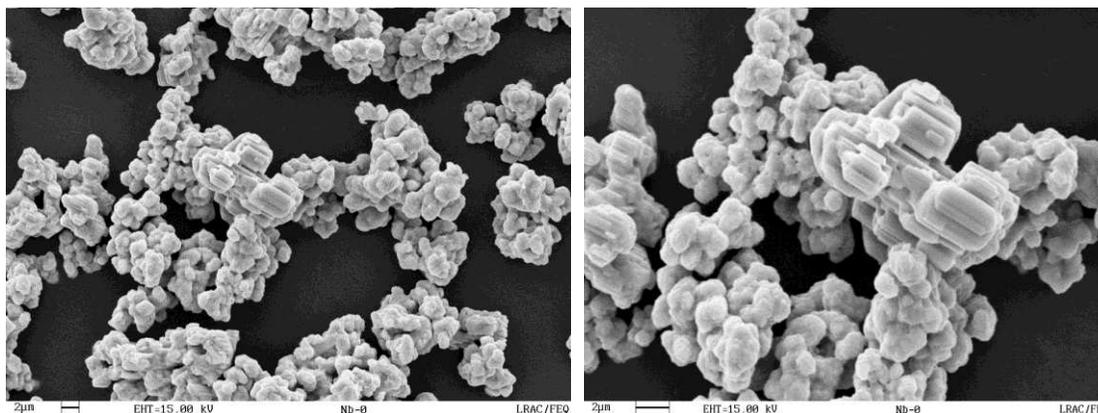
A primeira, entre 35 e 200°C, atribuído à eliminação de moléculas de água fisissorvidas, e uma segunda etapa de 200 a 400°C devido eliminação de moléculas de água reticular mais fortemente ligadas à estrutura pelo oxigênio pertence ao poliedro de coordenação dos átomos de nióbio. Concomitantemente, são mostrados dois picos endotérmicos na curva DTG correspondentes às entalpias de desidratação.

5.4. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As micrografias obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura foram obtidas a fim de obter informações sobre a morfologia dos materiais em estudo.

A Figura 5.19 apresenta as imagens de microscopia da nióbia. Observam-se cristais alongados e com face bem definidas em concordância com as análises de DRX.

Figura 5.19: Microscopia eletrônica de varredura da Nióbia (Ampliações de 5.000 e 10.000 vezes).



Após tratamento com ácido nítrico e ácido sulfúrico, na superfície dos catalisadores Nb-N (Figura 5.20) e Nb-S (Figura 5.22) observou-se forte mudança na morfologia dos catalisadores. Os mesmos passaram a apresentar uma superfície com aspecto desgastado e sem nenhuma presença de forma cristalina indicando o caráter amorfo dos materiais.

Figura 5.20: Microscopia eletrônica de varredura do catalisador Nb-N (Ampliações de 5.000 e 10.000 vezes).

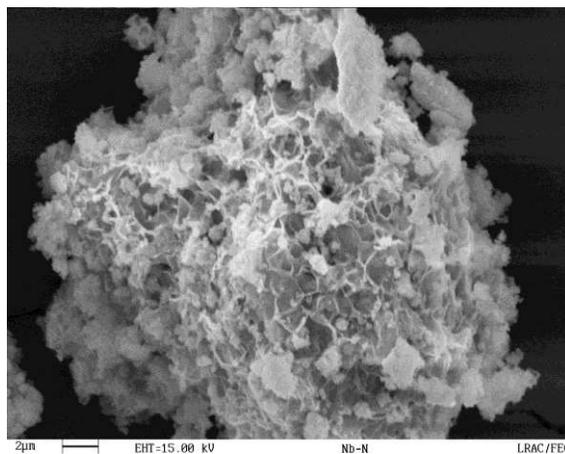
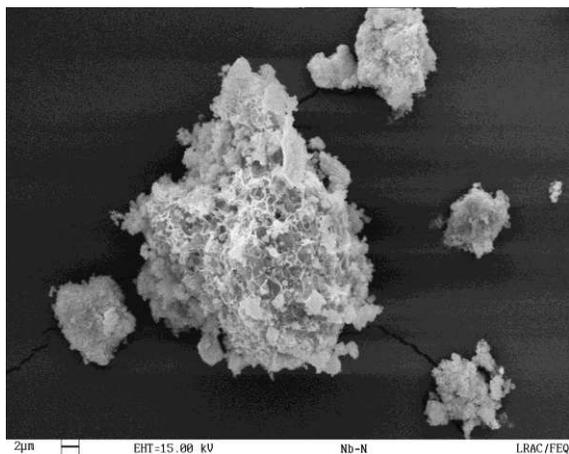


Figura 5.21: Microscopia eletrônica de varredura do catalisador Nb-S (Ampliações de 5.000 e 10.000 vezes).

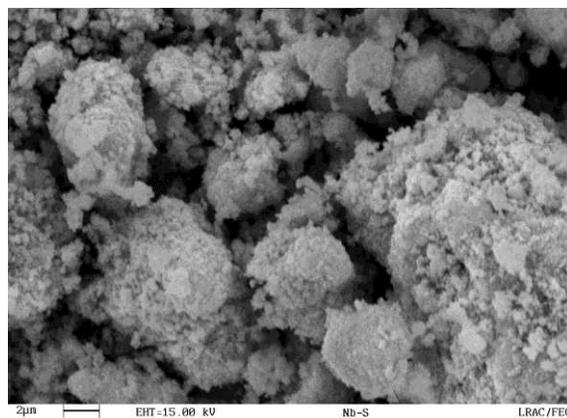
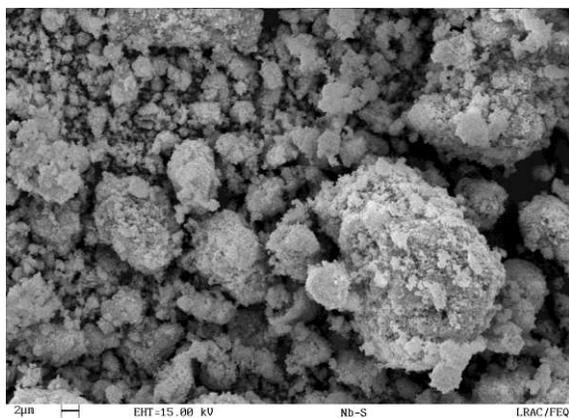
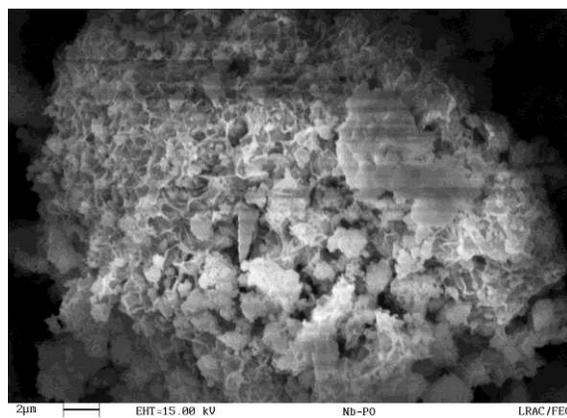
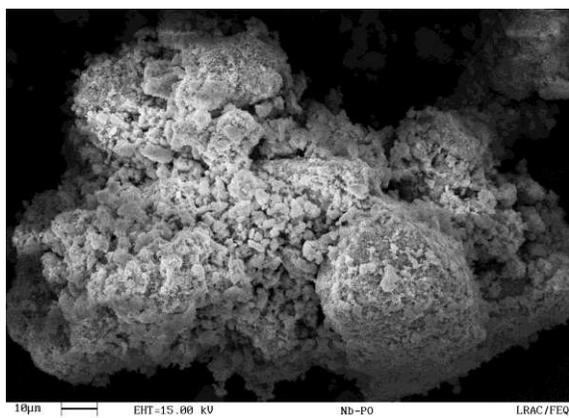


Figura 5.22: Microscopia eletrônica de varredura do catalisador Nb-P (Ampliações de 2.000 e 10.000 vezes).



Os catalisadores Nb-P (Figura 5.21), PTA-20 (Figura 5.23), PTA-40 (Figura 5.24), PTA-60 (Figura 5.25) e NbPO-200 (Figura 5.26) apresentaram aglomerados de partículas de diferentes tamanhos com partículas finamente divididas em suas superfícies.

Figura 5.23: Microscopia eletrônica de varredura do catalisador PTA-20 (Ampliações de 5.000 e 10.000 vezes).

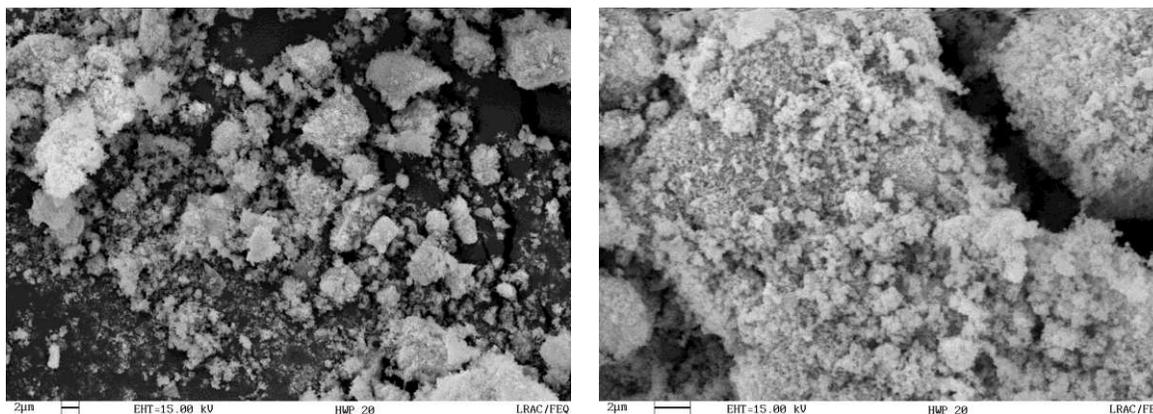


Figura 5.24: Microscopia eletrônica de varredura do catalisador PTA-40 (Ampliações de 2.000 e 5.000 vezes).

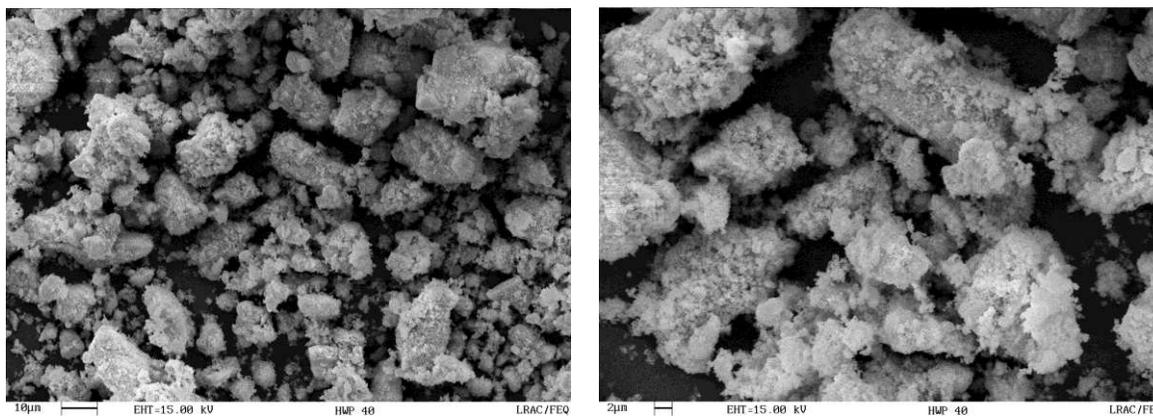


Figura 5.25: Microscopia eletrônica de varredura do catalisador PTA-60 (Ampliações de 2.000 e 5.000 vezes).

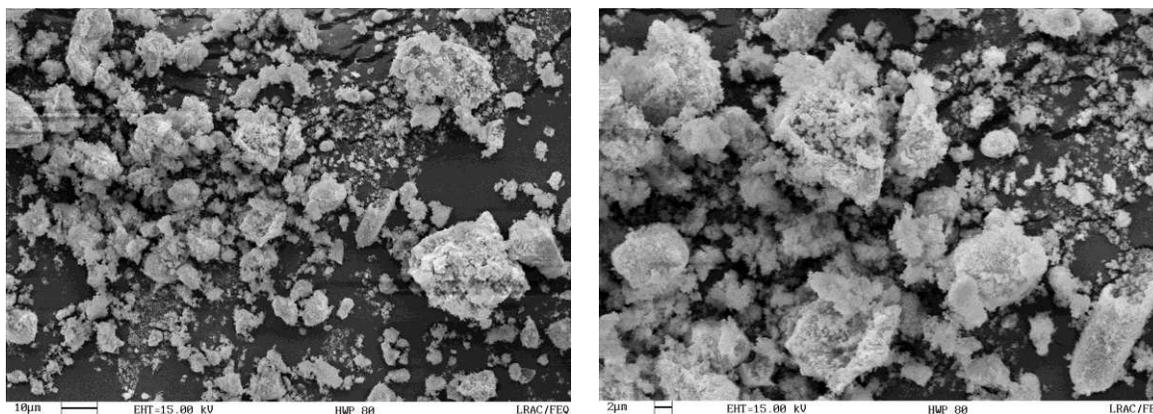
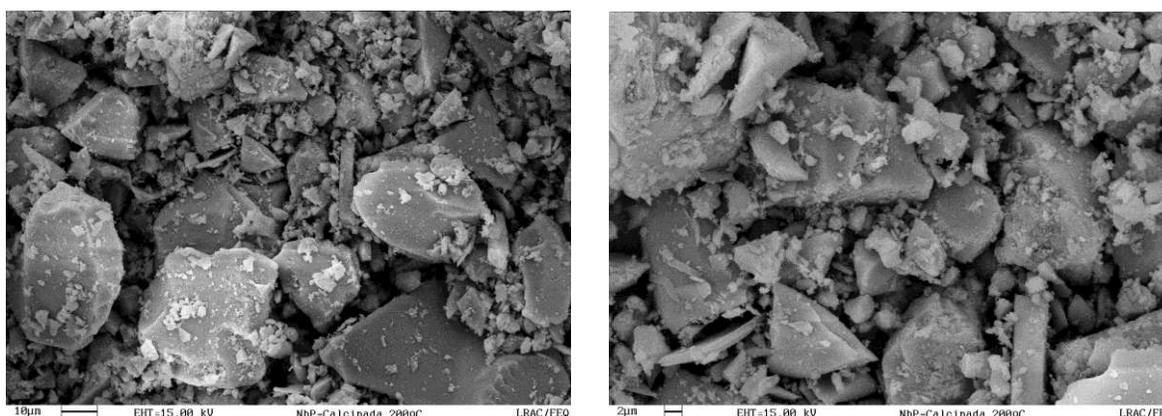


Figura 5.26: Microscopia eletrônica de varredura do catalisador NbPO-200 (Ampliações de 2.000 e 5.000 vezes).



5.5. Dessorção a temperatura programada de amônia TPD-NH₃

A acidez dos catalisadores preparados foi avaliada pela medida de amônia dessorvida e os valores de acidez total são apresentados na Tabela 5.2.

Os dados revelam que entre os catalisadores de nióbia tratados com ácidos inorgânicos segue-se a seguinte ordem de acidez: Nb-N > Nb-P > Nb-S, com diferença na ordem de 1 mmol g⁻¹ entre eles. Já entre os catalisadores de nióbia tratados com heteropoliácidos tem-se que: Nb-PTA-60 > Nb-PTA-20 >

Nb-PTA-40, porém com pouca diferença entre eles. Para o fosfato de nióbio a ordem de acidez foi: NbPO200 > NbPO300, sendo que todos os catalisadores apresentaram maior acidez em relação ao óxido de nióbio puro calcinado.

Tabela 5.2: Acidez total dos catalisadores em $\mu\text{mol NH}_3 \text{ g}^{-1}$.

Catalisador	Acidez $\mu\text{mol NH}_3 \text{ g}^{-1}$
Nb-N	3384,77
Nb-S	1654,14
Nb-P	2614,00
Nb-PTA20	1373,17
Nb-PTA40	1342,57
Nb-PTA60	1393,08
NbPO200	2205,21
NbPO300	913,32
Nb200	500,31

Pela análise da Figura 5.27, as curvas de dessorção de amônia dos catalisadores tratados com ácidos inorgânicos indicam qualitativamente que o catalisador Nb-N apresenta um perfil de dessorção destoante dos demais com sítios ácidos de força intermediária em torno de 280°C. Já os catalisadores Nb-S e Nb-P apresentam sítios ácidos fracos à 180°C e sítios ácidos fortes à 380°C, sendo maior a proporção de sítios fortes em relação aos sítios fracos.

A Figura 5.28 apresenta as curvas de dessorção de amônia dos catalisadores tratados com heteropoliácidos, onde não é possível distinguir claramente entre a presença de sítios ácidos fracos e fortes, porém observa-se um leve deslocamento para temperaturas maiores de dessorção à medida que a concentração do heteropoliácido aumenta no catalisador e que a temperatura de dessorção dos sítios considerados mais fortes ocorrem em temperaturas

menores aos encontrados para os catalisadores tratados com ácidos inorgânicos.

As curvas de dessorção do fosfato de nióbio (Figura 5.29) indicam que o aumento da temperatura de calcinação de 200°C para 300°C leva a uma diminuição da quantidade de sítios ácidos fortes em relação aos sítios fracos, além disso observou-se uma diminuição acentuada da acidez total em cerca de mais de duas vezes após o aumento da temperatura de calcinação (Tabela 5.2).

Figura 5.27: Curvas de dessorção de amônia dos catalisadores de nióbia tratada com ácidos inorgânicos (TPD-NH₃).

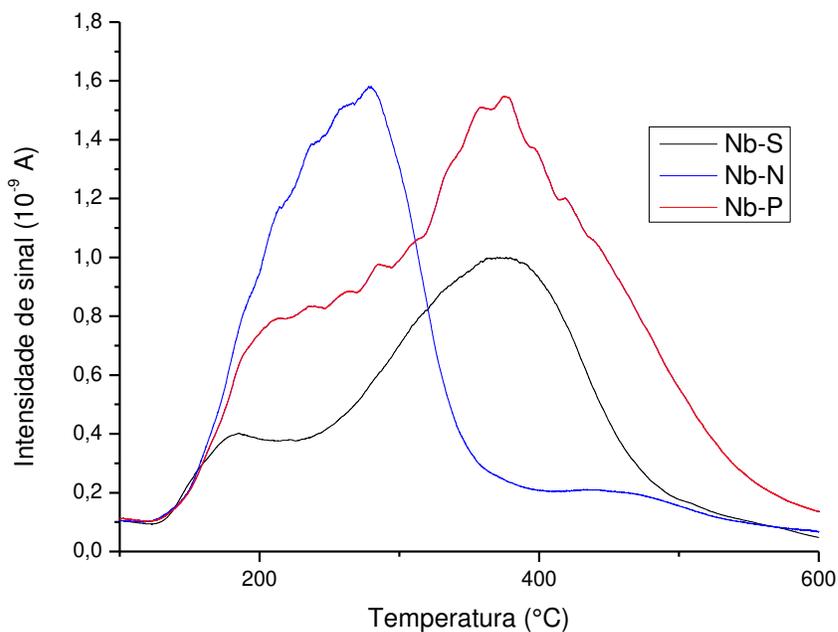


Figura 5.28: Curvas de dessorção de amônia dos catalisadores de nióbia tratada com heteropolíácidos (TPD-NH₃).

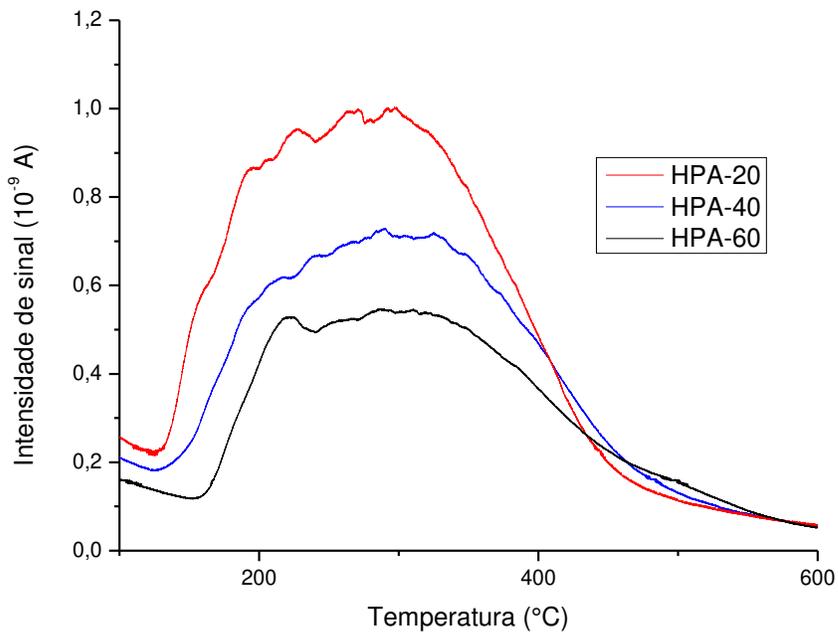
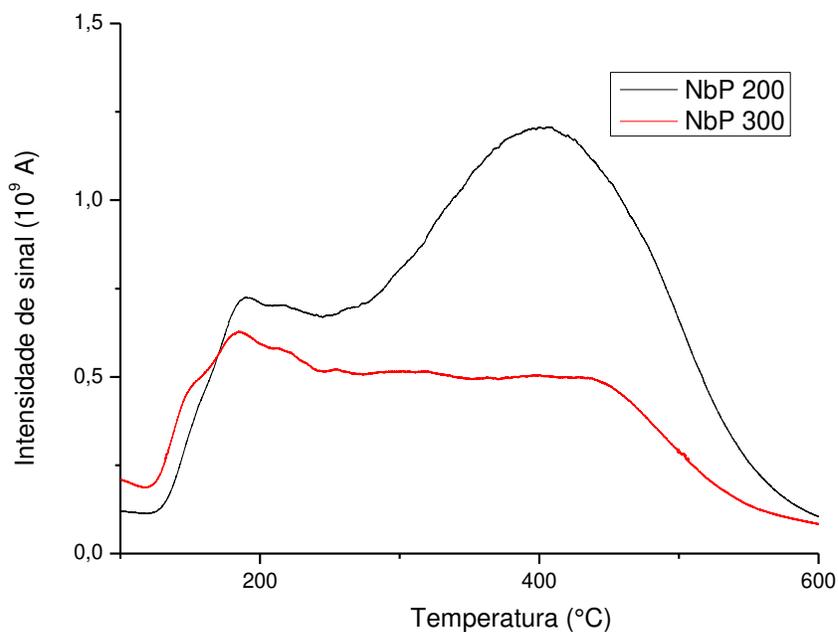


Figura 5.29: Curvas de dessorção de amônia do fosfato de nióbio calcinado a 200 e 300°C (TPD-NH₃).



5.6. Planejamento experimental

O planejamento experimental é uma ferramenta para minimizar o número de experimentos e otimizar processos tendo como base a análise estatística. As variáveis de interesse são avaliadas simultaneamente, possibilitando verificar e quantificar as interações entre os fatores.

Para avaliar e identificar os efeitos das variáveis razão molar glicerol/ácido octanóico (GL/Ác) e quantidade de catalisador foi realizado o planejamento experimental DCCR 2^3 com 3 pontos centrais, cujos valores pré-estabelecidos para a avaliação são apresentados na Tabela 4.2.

Os resultados obtidos no planejamento foram tratados estatisticamente em um nível de confiança de 95%.

De uma forma geral, os planejamentos experimentais foram realizados apenas para avaliação da influência das variáveis estudadas sobre a conversão do ácido octanóico e o rendimento ao monoglicerídeo. Neste caso, não houve a intenção em apresentar um modelo que descrevesse a reação, embora seja possível em alguns casos.

Os testes catalíticos mostram que as reações de esterificação catalisadas pelos catalisadores Nb-N, Nb-S e Nb-P levaram à obtenção de misturas de mono, e diglicerídeos do ácido octanóico. Nesta etapa das análises não foi possível a quantificação dos diglicerídeos formados, sua quantificação seria possível apenas considerando-se a estequiometria da reação.

Sendo assim, as respostas consideradas na avaliação do efeito das variáveis foram os percentuais de conversão de ácido octanóico e rendimento ao monoglicerídeo.

5.6.1. DCCR para o catalisador Nb-N

Na Tabela 5.3 estão apresentados os resultados de conversão do ácido octanóico e rendimento ao monoglicerídeo provenientes das reações de

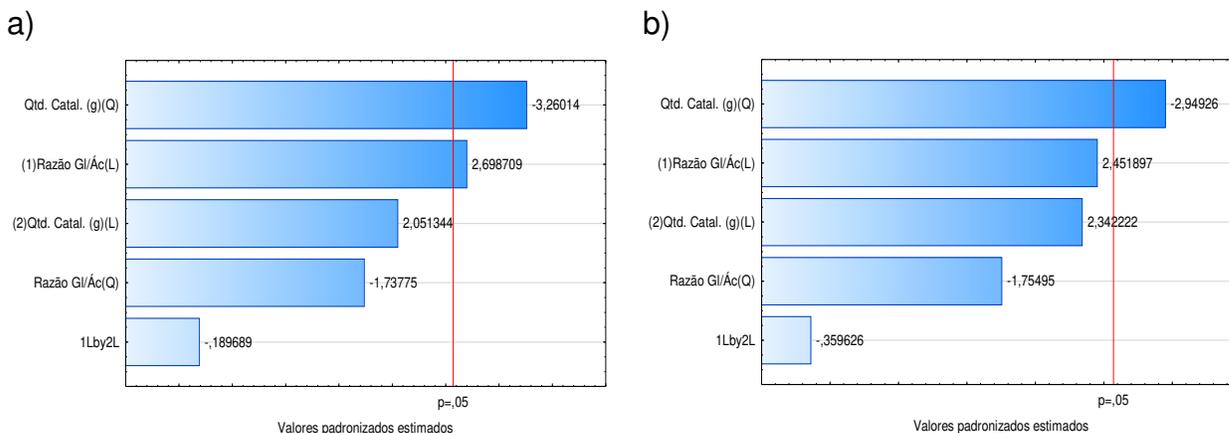
esterificação com o catalisador Nb-N após 24 horas de reação conforme o planejamento experimental proposto inicialmente (Tabela 4.2).

Através da análise de dados, verificou-se que, para a resposta rendimento ao monoglicerídeo o termo quadrático “Quantidade de Catalisador” e o termo linear “Razão glicerol/ácido” foram estatisticamente significativos ao nível de significância de 5% ($p < 0,05$). Já para a conversão do ácido octanóico, apenas o termo quadrático “Quantidade de catalisador” apresentou efeito sobre a resposta como ilustrado pelos diagramas de Pareto na Figura 5.30. Entretanto, se considerou-se um nível de confiança de 90%, ou seja, p-valor de 0,10, a variável “Razão glicerol/ácido” também seria considerada estatisticamente significativa.

Tabela 5.3: Matriz do delineamento experimental para o catalisador Nb-N (24 h).

Ensaio	GI/Ác	Catal	Rendimento Mono (%)	Conversão Ác. (%)
	X_1	X_2		
1	-1,00	-1,00	30,79	34,56
2	-1,00	1,00	33,87	39,42
3	1,00	-1,00	38,34	43,15
4	1,00	1,00	62,35	74,90
5	-1,41	0	22,86	25,41
6	1,41	0	60,82	68,34
7	0	-1,41	14,55	15,65
8	0	1,41	74,03	86,37
9	0	0	69,22	77,39
10	0	0	60,21	68,90
11	0	0	62,83	71,26

Figura 5.30: Diagrama de pareto para as respostas Rendimento de monoglicerídeo (a) e Conversão do ácido octanóico (b) - catalisador Nb-N.



Analisando as Tabela 5.4 e Tabela 5.5 verificou-se que o teste F para regressão atende a prerrogativa de $F_{cal} > F_{tab}$, indicando que o modelo é representativo. Por outro lado, a variação explicada obtida pela análise de variância (ANOVA) foi de 75,49% para a resposta rendimento e 74,49% para conversão do ácido. Este valor foi considerado insatisfatório para obtenção de um modelo válido para fins preditivos.

Tabela 5.4: ANOVA: Rendimento de monoglicerídeo pelo catalisador Nb-N.

Fonte de Variação	SQ	GL	QM	F_{cal}	F_{Tab}
Regressão	4254,88	2	2127,44	17,57	5,12
Resíduo	968,50	8	121,06		
Total	5223,38	10			

$R^2 = 75,49\%$

Tabela 5.5: ANOVA: Conversão de ácido octanóico pelo catalisador Nb-N.

Fonte de Variação	SQ	GL	QM	F _{cal}	F _{Tab}
Regressão	5207,89	1	5207,89		
Resíduo	1280,34	9	142,26	36,61	5,12
Total	6488,23	10			

$R^2 = 74,69\%$

Muito embora não tenha sido possível a obtenção de um modelo válido para fins preditivos, o teste F indicou que o modelo pode ser considerado representativo, logo pode-se avaliar o comportamento das variáveis estudadas a partir das curvas de contorno obtidas pelo modelo, as quais indicam que as condições de maior rendimento ao monoglicerídeo (Figura 5.31) e conversão do ácido octanóico (Figura 5.32) são obtidas quando a variável “Razões glicerol/ácido” e “Quantidade de catalisador” estão acima do ponto central. Essa tendência foi confirmada nos testes catalíticos apresentados nos itens a seguir.

Figura 5.31: Curva de contorno para o rendimento ao monoglicerídeo em reações catalisadas pelo catalisador Nb-N.

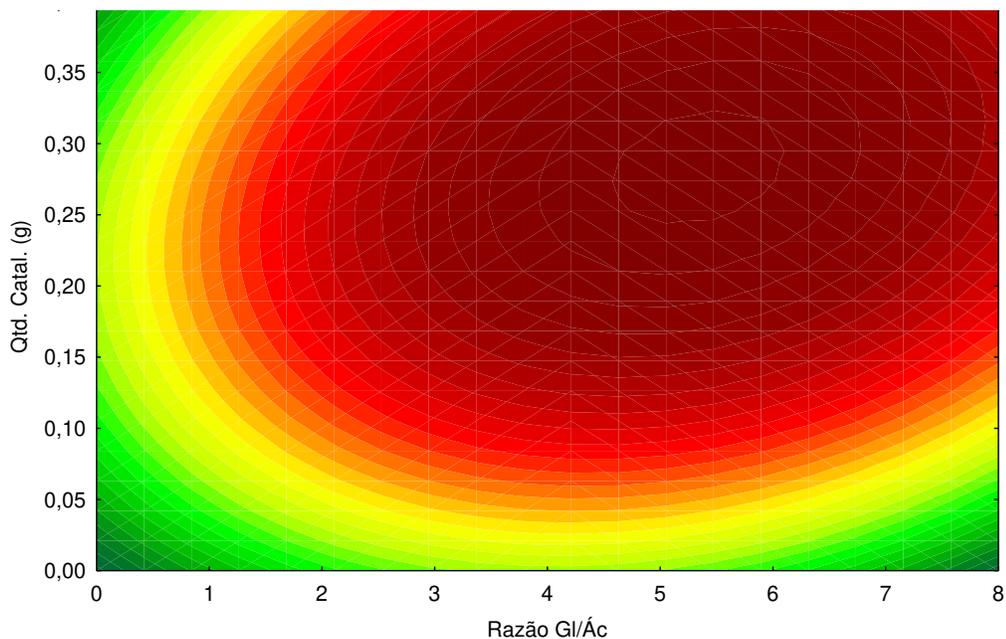
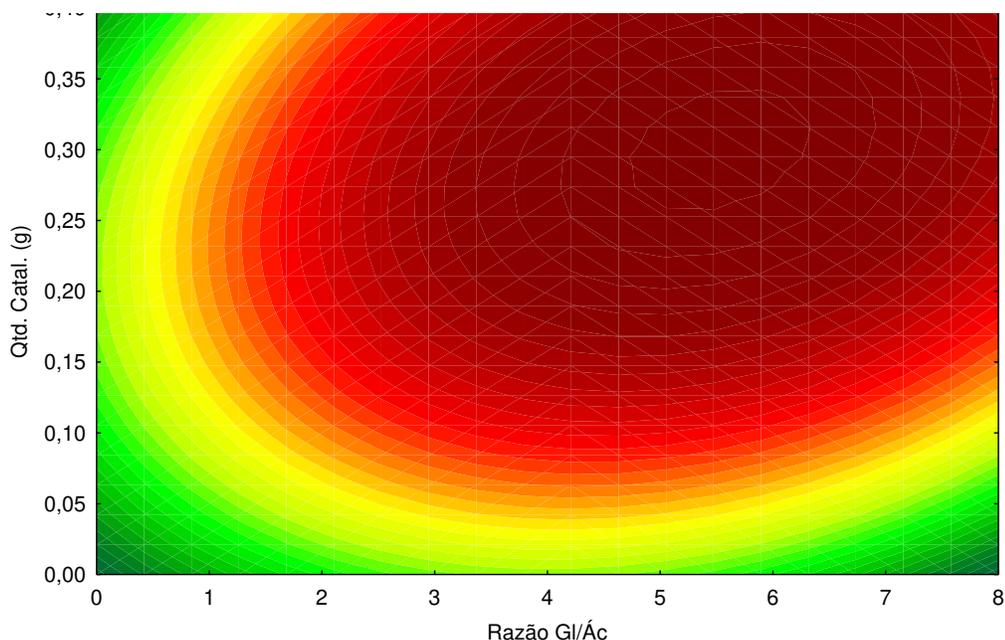


Figura 5.32: Curva de contorno para a conversão de ácido octanóico em reações catalisadas pelo catalisador Nb-N.



5.6.2. DCCR para o catalisador Nb-S

A Tabela 5.6 apresenta os valores das respostas utilizadas no planejamento experimental da reação de esterificação do glicerol com ácido octanóico em presença do catalisador Nb-S.

Como verificado pelas Tabela 5.7 e Tabela 5.8, observa-se que o modelo é representativo, pois apresentam F_{cal} bem superiores ao F_{Tab} atendendo ao requisito, além de apresentar porcentagem de variação explicada de 97,80% e 97,63% para as respostas rendimento e conversão, respectivamente.

Através das curvas de contorno geradas pelo modelo, pode-se obter informações sobre as condições de reação em que resultam em maiores valores de rendimento ao monoglicerídeo e conversão do ácido octanóico. As curvas de contorno foram construídas em função dos termos estatisticamente significativos, onde se observa maiores valores tanto de rendimento de

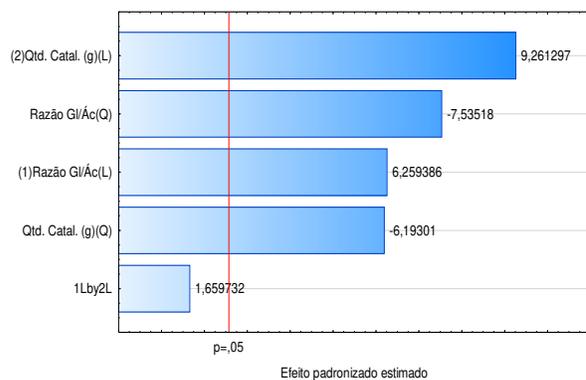
monoglicerídeo (Figura 5.34) quanto de conversão do ácido octanóico (Figura 3.35) em valores um pouco superiores aos do ponto central.

Tabela 5.6: Matriz do delineamento experimental para o catalisador Nb-S (24 h).

Ensaio	GI/Ác	Catal	Rendimento Mono (%)	Conversão Ác. (%)
	X ₁	X ₂		
1	-1,00	-1,00	16,26	17,30
2	1,00	-1,00	13,41	14,34
3	-1,00	1,00	21,70	23,38
4	1,00	1,00	21,01	22,81
5	-1,41	0	13,03	13,73
6	1,41	0	46,19	49,51
7	0	-1,41	8,08	8,60
8	0	1,41	40,45	42,44
9	0	0	39,38	41,58
10	0	0	33,08	35,11
11	0	0	40,91	45,89

Figura 5.33: Diagrama de Pareto para as respostas Rendimento ao monoglicerídeo (a) e Conversão do ácido octanóico (b) - catalisador Nb-S.

a)



b)

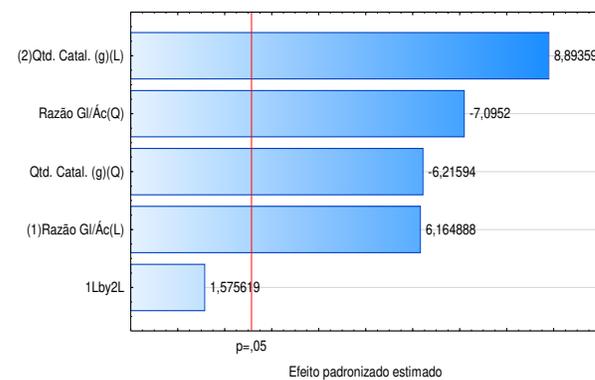


Tabela 5.7: ANOVA: Rendimento de monoglicerídeo pelo catalisador Nb-S.

Fonte de Variação	SQ	GL	QM	F _{cal}	F _{Tab}
Regressão	1482,57	4	370,64	66,83	5,43
Resíduo	33,25	6	5,54		
Total	1515,82	10			

$R^2 = 97,80\%$

Tabela 5.8: ANOVA: Conversão de ácido octanóico pelo catalisador Nb-S.

Fonte de Variação	SQ	GL	QM	F _{cal}	F _{Tab}
Regressão	1725,58	4	431,39	61,87	4,53
Resíduo	41,84	6	6,97		
Total	1767,42	10			

$R^2 = 97,63\%$

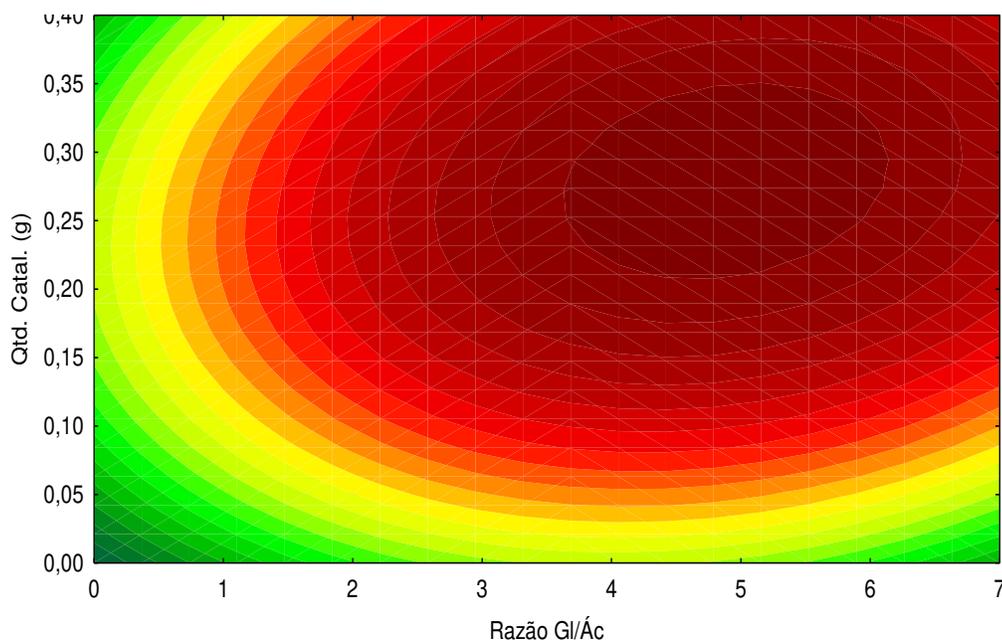
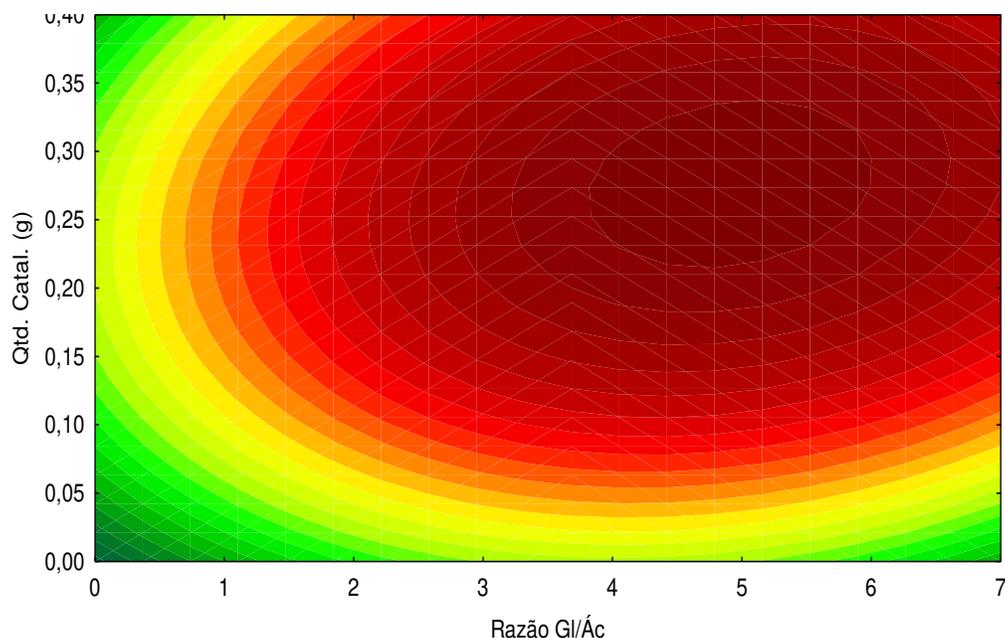
Figura 5.34: Curva de contorno para o rendimento ao monoglicerídeo em reações catalisadas pelo catalisador Nb-S.

Figura 5.35: Curva de contorno para a conversão de ácido octanóico em reações catalisadas pelo catalisador Nb-S.



5.6.3. DCCR para o catalisador Nb-P

Os valores codificados, assim como as respostas obtidas experimentalmente, são apresentados na Tabela 5.9. Nota-se que os pontos centrais para as três respostas apresentam uma variação pequena, assim como para os testes com o catalisador Nb-S, indicando uma boa repetibilidade do sistema.

Após análise estatística verifica-se que os termos linear e quadrático “Quantidade de catalisador” e o termo linear “Razão glicerol/ácido” apresentam efeitos considerados significativos sobre o rendimento ao monoglicerídeo e que os termos lineares “Quantidade de catalisador” e “Razão glicerol/ácido”, o termo quadrático “Quantidade de catalisador” e a interação entre os termos tem influência sobre a conversão do ácido octanóico nas reações de esterificação catalisadas pelo catalisador Nb-P a um nível de significância de 95% ($p < 0,05$).

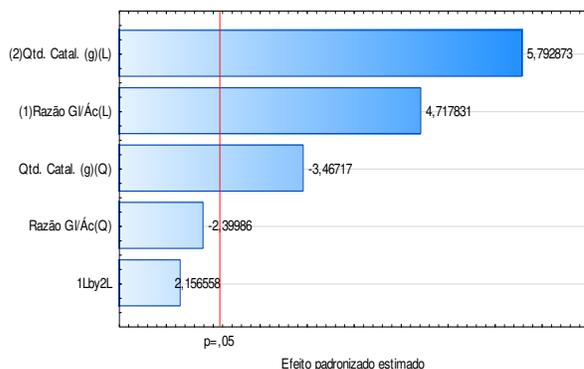
Tabela 5.9: Matriz do delineamento experimental para o catalisador Nb-P (24 h).

Ensaio	GI/Ác	Catal	Rendimento Mono (%)	Conversão Ác. (%)
	X ₁	X ₂		
1	-1,00	-1,00	4,01	4,47
2	1,00	-1,00	3,39	3,71
3	-1,00	1,00	5,73	6,05
4	1,00	1,00	5,32	5,90
5	-1,41	0	3,26	3,55
6	1,41	0	11,31	12,81
7	0	-1,41	2,01	2,22
8	0	1,41	10,31	10,98
9	0	0	8,44	9,08
10	0	0	10,03	10,76
11	0	0	12,21	11,87

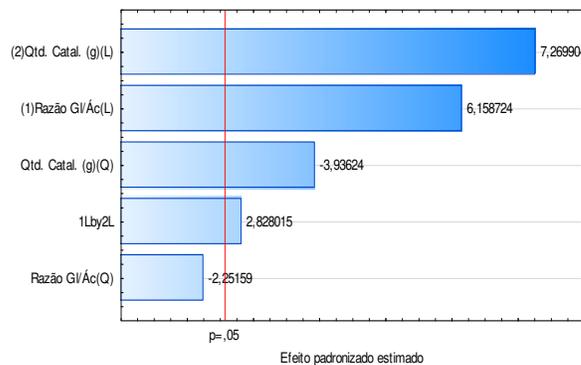
Os valores dos efeitos absolutos estimados são apresentados no Diagramas de Pareto (Figura 5.36).

Figura 5.36: Diagrama de Pareto para as respostas Rendimento ao monoglicerídeo (a) e Conversão do ácido octanóico (b) - catalisador Nb-P.

a)



b)



As Tabela 5.10 e Tabela 5.11 trazem a análise de variância para as respostas estudadas, que indicou uma porcentagem de variação explicada de 93,54% para o rendimento ao monoglicerídeo e 95,57% para a conversão do ácido octanóico e F_{cal} bem superior ao F_{tab} . Tanto o teste F quanto o R^2 sugerem que o modelo obtido é adequado para avaliar a reação em questão.

Tabela 5.10: ANOVA: Rendimento ao monoglicerídeo pelo catalisador Nb-P.

Fonte de Variação	SQ	GL	QM	F_{cal}	F_{Tab}
Regressão	124,54	3	41,51	33,80	4,35
Resíduo	8,60	7	1,23		
Total	133,14	10			

$R^2 = 93,54\%$

Tabela 5.11: ANOVA: Conversão de ácido octanóico pelo catalisador Nb-P.

Fonte de Variação	SQ	GL	QM	F_{cal}	F_{Tab}
Regressão	137,73	4	34,43	32,38	4,53
Resíduo	6,38	6	1,06		
Total	144,11	10			

$R^2 = 95,57\%$

Sendo assim, foram construídas as curvas de contorno, as quais mostram o efeito das variáveis estudadas de acordo com o modelo obtido. A partir das curvas de contorno é possível concluir que existe um efeito positivo em relação ao aumento das variáveis “Quantidade de catalisador” e a “Razão glicerol/ácido” no rendimento ao monoglicerídeo (Figura 5.37) e na conversão do ácido octanóico (Figura 5.38) pelo catalisador Nb-P.

Figura 5.37: Curva de contorno para o rendimento de monoglicerídeo em reações catalisadas pelo catalisador Nb-P.

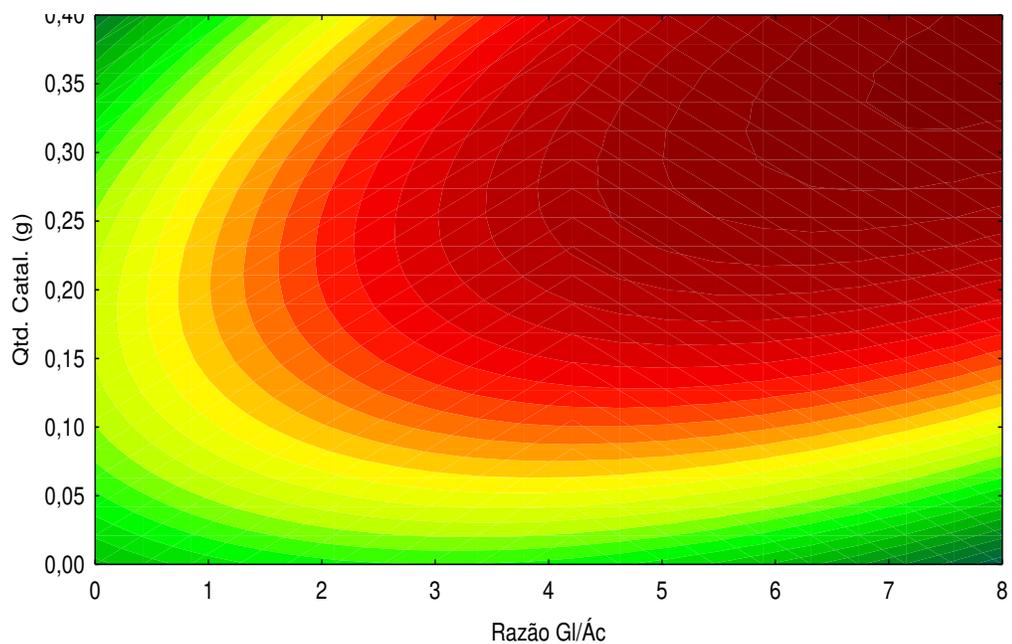
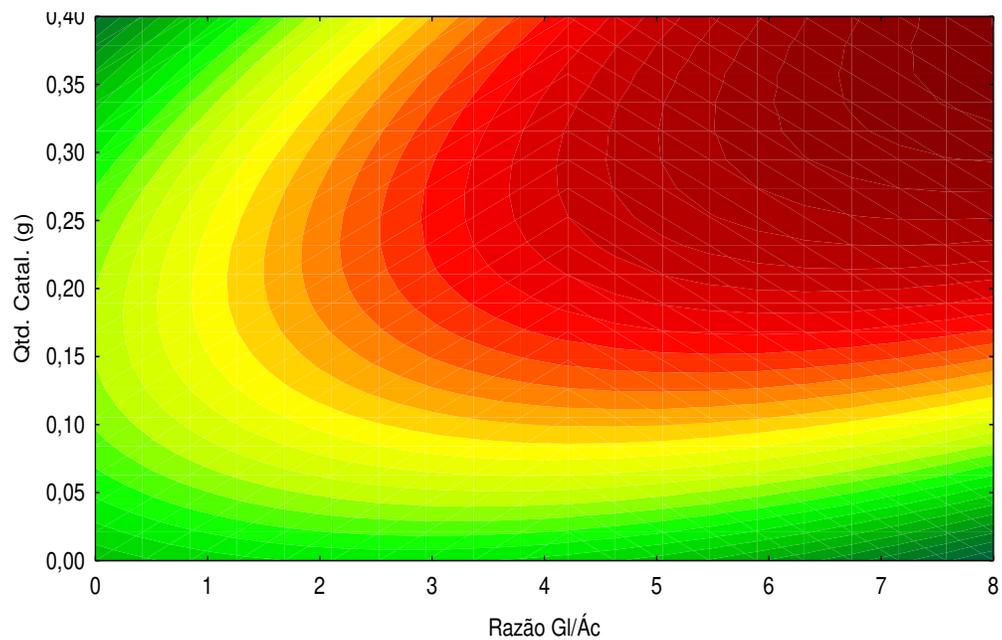


Figura 5.38: Curva de contorno para a conversão de ácido octanóico em reações catalisadas pelo catalisador Nb-P.



5.7. Catalisadores de nióbio modificados com ácidos inorgânicos

Com base nos resultados obtidos no DCCR, realizou-se a avaliação do efeito da temperatura sobre os parâmetros conversão do ácido octanóico e seletividade e rendimento em mono e diglicerídeos nas reações em presença dos catalisadores de nióbio tratados com ácidos inorgânicos. Ademais, é feita uma análise comparativa entre os catalisadores

A Tabela 5.12 apresenta os resultados das reações de esterificação obtidos para os catalisadores Nb₂O₅, Nb-N, Nb-S e Nb-P após 24 horas de reação a 80 e 110°C.

Tabela 5.12: Rendimento, seletividade e conversão obtidas com uso dos catalisadores de nióbia após tratamento com ácidos inorgânicos (24 h).

Catalisador	Razão gl/ác	Temp. (°C)	Rend. Monogl. (%)	Selet. (%)	Rend. Diglic. (%)	Selet. (%)	Conversão Ác. (%)
Nb-N	4	80	55,08	82,97	11,31	17,03	74,90
Nb-N	6	80	77,59	92,03	7,44	7,97	83,39
Nb-N	4	110	81,54	94,06	5,27	5,94	88,81
Nb-N	6	110	83,30	91,05	8,26	8,95	92,59
Nb-S	4	80	40,91	94,58	2,04	4,73	45,89
Nb-S	6	80	27,32	94,10	1,71	5,90	30,75
Nb-S	4	110	51,76	91,54	4,77	8,46	61,34
Nb-S	6	110	48,68	94,11	3,04	5,89	54,77
Nb-P	4	80	9,47	89,96	0,77	7,36	11,87
Nb-P	6	80	14,16	78,62	1,17	6,53	24,54
Nb-P	4	110	41,77	93,74	2,78	6,26	47,35
Nb-P	6	110	50,19	94,38	5,97	5,61	56,16
Nb ₂ O ₅	6	110	3,34	83,43	0,66	16,57	4,67
Sem cat.	6	110	2,06	77,57	0,59	22,43	3,25

Os dados obtidos para as reações de esterificação conduzidas sem catalisador mostram que as condições de reação estudadas por si só apresentam comportamentos bastante seletivos a formação de monoglicerídeo, o que deve estar associada ao excesso de glicerol utilizado.

Mesmo sendo considerado um catalisador ácido sólido eficiente para diversos processos, a nióbia calcinada a 200°C apresentou resultados semelhantes aos da reação na ausência de catalisador com baixos rendimento e conversão dos reagentes.

Nota-se, entretanto, que o tratamento da nióbia com ácidos inorgânicos proporcionou valores de conversão do ácido octanóico e rendimento ao monoglicerídeo muito superiores em relação às reações conduzidas sem uso de catalisador e na presença de Nb_2O_5 sem tratamento.

Além disso, todos os catalisadores apresentaram elevada seletividade na produção de monoglicerídeo nas condições avaliadas, em sua maioria em torno de 90%.

A Figura 5.39 ilustra melhor o comportamento dos catalisadores. Claramente observa-se que o catalisador Nb-N apresentou melhores resultados de conversão, chegando a 92%, seguido pelos catalisadores Nb-S e Nb-P com 61% e 56%, respectivamente. Verifica-se também que o aumento da temperatura de reação leva ao aumento da conversão do ácido, sendo esse aumento mais expressivo nas reações de esterificação com os catalisadores Nb-S e Nb-P que apresentaram um ganho de cerca de 20% e 36%, respectivamente.

Verifica-se que os resultados apresentados estão de acordo com a tendência mostrada pelo planejamento experimental realizado, onde para o catalisador Nb-S, a proporção glicerol/ácido em torno de 4:1 apresentou melhores resultados, já para os catalisadores Nb-N e Nb-P, o aumento da proporção de glicerol aumenta a conversão do ácido octanóico. No caso do catalisador Nb-N esse aumento é menos acentuado.

O mesmo foi verificado para os rendimentos a mono e diglicerídeos mostrados pela Figura 5.40, onde o aumento da temperatura da reação resultou em aumento do rendimento.

Figura 5.39: Conversão do ácido octanóico em reações de esterificação do glicerol catalisadas por nióbio tratado com ácidos inorgânicos.

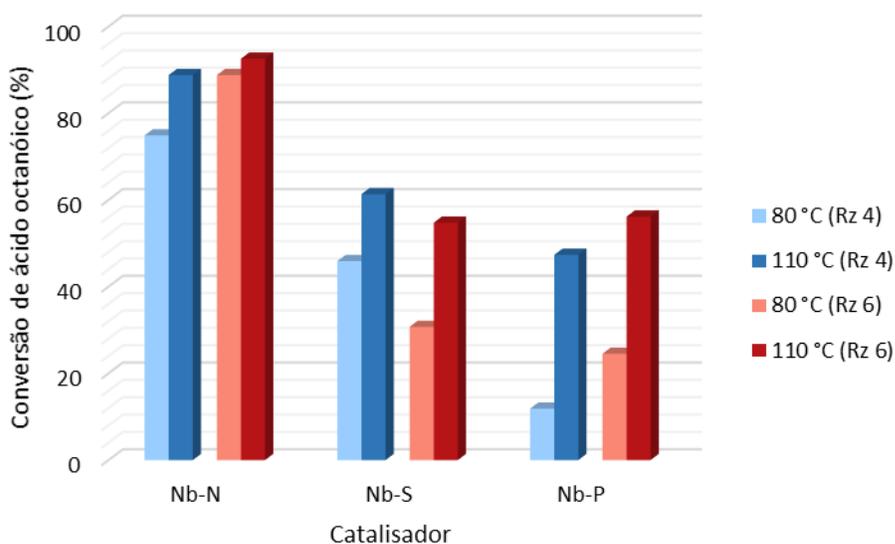
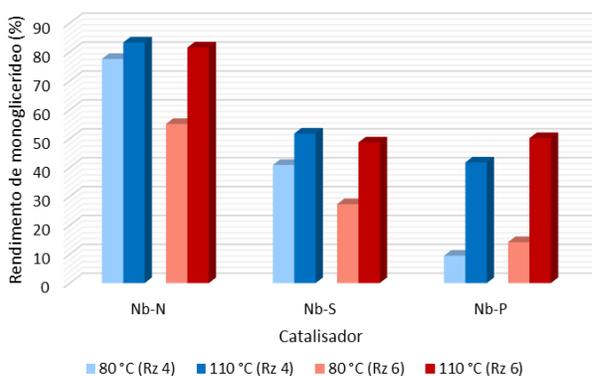
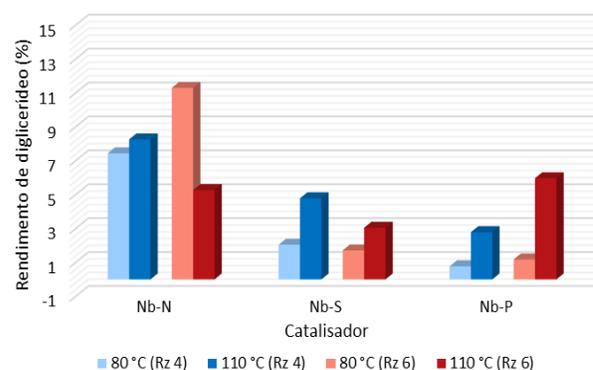


Figura 5.40: Rendimento a mono (a) e diglicerídeo (a) em reações de esterificação do glicerol catalisadas por nióbio tratado com ácidos inorgânicos.

a)



b)



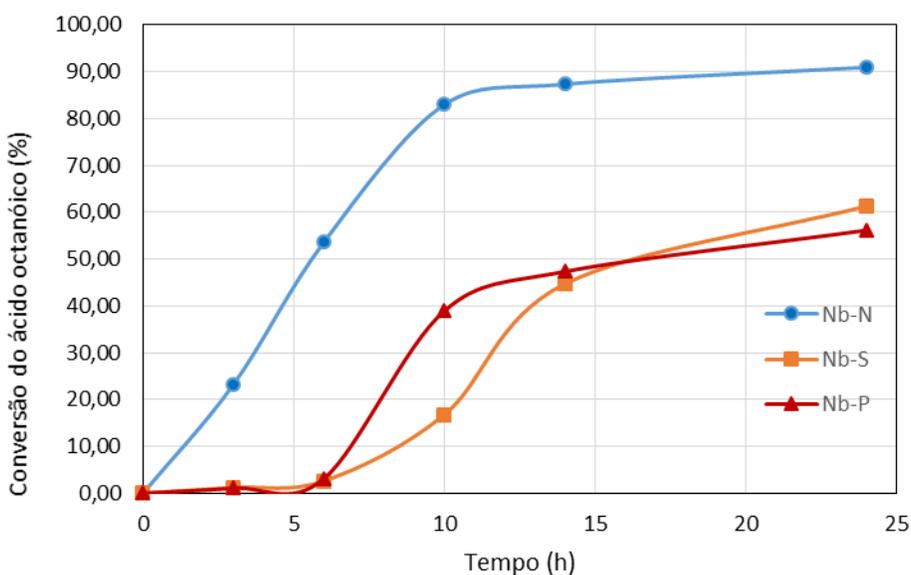
Esse comportamento pode ser atribuído ao aumento da miscibilidade dos reagentes com o aumento da temperatura, provavelmente aumentando a superfície de contato, o que afeta positivamente a reação.

Acredita-se que, muito embora tenha ocorrido uma diminuição da área superficial da nióbia após tratamento ácido, o aumento no volume de poro também tenha contribuído para esses resultados, uma vez que poros maiores são mais adequados para entrada e saída de moléculas maiores como os glicerídeos.

Com base nos resultados apresentados, realizou-se a análise da cinética da reação nas condições de melhor conversão e rendimento de monoglicerídeo para cada catalisador, ou seja, razão glicerol/ácido de 6 para os catalisadores Nb-N e Nb-P e razão glicerol/ácido de 4 para o catalisador Nb-S, a fim de determinar a taxa da reação apresentada pelos diferentes catalisadores.

As curvas de conversão do ácido octanóico em função do tempo são apresentadas na Figura 5.41.

Figura 5.41: Conversão do ácido octanóico em reações de esterificação do glicerol catalisadas por nióbio tratado com ácidos inorgânicos em função do tempo.



Verifica-se que o catalisador Nb-N alcança mais de 80% de conversão do ácido em 10 horas de reação e sua velocidade inicial de conversão é de aproximadamente $0,36 \text{ mmol h}^{-1}$. Para os catalisadores Nb-S e Nb-P essa velocidade cai para $0,17 \text{ mmol h}^{-1}$ e $0,41 \text{ mmol h}^{-1}$, respectivamente, considerando que o catalisador é ativado após 5 horas de reação.

Esse resultado indica que a atividade catalítica pode estar relacionada com a ordem de acidez total dos catalisadores, uma vez que embora o catalisador Nb-P tenha atingido uma conversão um pouco inferior à apresentada pelo catalisador Nb-S, a sua velocidade da reação chega a ser duas vezes maior.

5.8. Catalisadores de nióbio modificados com $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$

A fim de avaliar o comportamento dos catalisadores com o heteropoliácido $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ suportado em nióbia, foram realizados testes catalíticos com diferentes razões glicerol/ácido a 80°C e 110°C . Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 5.13.

As reações levaram a obtenção de uma mistura constituída por mono e diglicerídeo. Assim como para os catalisadores modificados com ácidos inorgânicos, quanto maior a conversão do ácido ocorre uma pequena perda na seletividade da reação em relação a obtenção do monoglicerídeo. Porém, todos os catalisadores apresentaram valores muito satisfatórios de seletividade ao monoglicerídeo, em torno de 90%.

A

Figura 5.42 ilustra os dados de conversão do ácido octanóico apresentados na Tabela 5.13.

É possível observar claramente que a conversão aumenta com o aumento da temperatura de reação para os três catalisadores estudados, sendo esse efeito mais significativo para os catalisadores Nb-PTA20 e Nb-PTA60, principalmente na razão molar glicerol/ácido de 4. Como citado anteriormente,

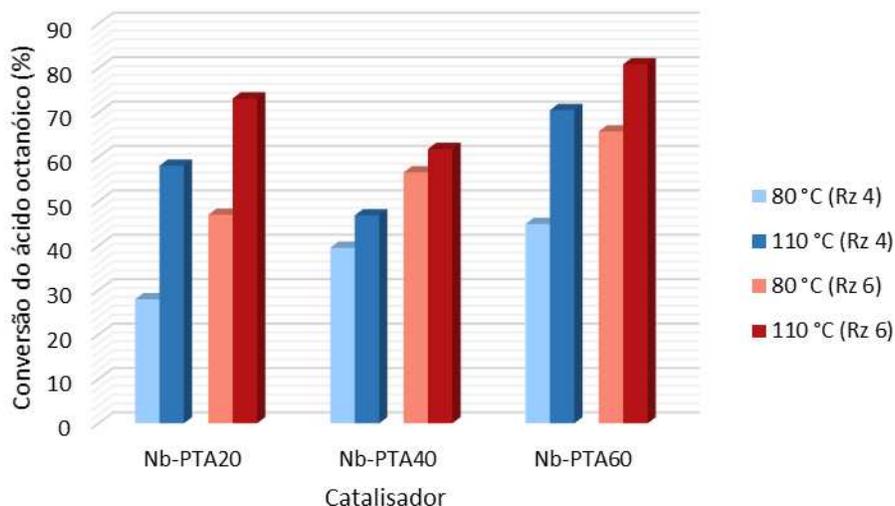
isso acontece porque em temperaturas mais baixas a miscibilidade entre os reagentes é pouco favorecida, o que diminui a superfície de contato entre eles, afetando negativamente a ocorrência da reação. Além disto, temperaturas mais elevadas facilitam a dispersão do catalisador devido à característica viscosa do meio reacional em virtude da presença de glicerol.

A razão molar apresentou a mesma tendência do efeito da temperatura na conversão do ácido octanóico, ou seja, o aumento da proporção de glicerol em relação ao ácido resultou em maiores valores de conversão do ácido e consequentemente de rendimento aos produtos, independente da temperatura utilizada, mantendo alta seletividade, mesmo na temperatura mais baixa avaliada.

Tabela 5.13: Rendimento, seletividade e conversão obtidas com uso dos catalisadores de nióbia tratada com heteropoliácidos (24 h).

Catalisador	Razão gli/ác	Temp. (°C)	Rend. Monogl. (%)	Selet. (%)	Rend. Diglic. (%)	Selet. (%)	Conversão Ác. (%)
Nb-PTA20	4	80	26,67	91,32	0,63	8,68	27,94
Nb-PTA20	6	80	42,01	94,41	2,48	5,59	46,98
Nb-PTA20	4	110	49,80	92,38	4,11	7,62	58,03
Nb-PTA20	6	110	58,89	85,94	9,63	14,05	73,17
Nb-PTA40	4	80	34,71	93,50	2,41	6,50	39,54
Nb-PTA40	6	80	49,71	93,12	3,64	6,88	56,53
Nb-PTA40	4	110	40,78	93,09	3,02	6,91	46,84
Nb-PTA40	6	110	52,63	91,99	4,58	8,01	61,80
Nb-PTA60	4	80	37,15	90,57	3,86	9,43	44,90
Nb-PTA60	6	80	52,08	88,40	6,84	11,60	65,76
Nb-PTA60	4	110	57,34	89,68	6,59	10,32	70,54
Nb-PTA60	6	110	61,13	86,09	19,74	13,90	80,87

Figura 5.42: Conversão do ácido octanóico em reações de esterificação do glicerol catalisadas por nióbio modificado com heteropoliácido em diferentes concentrações.



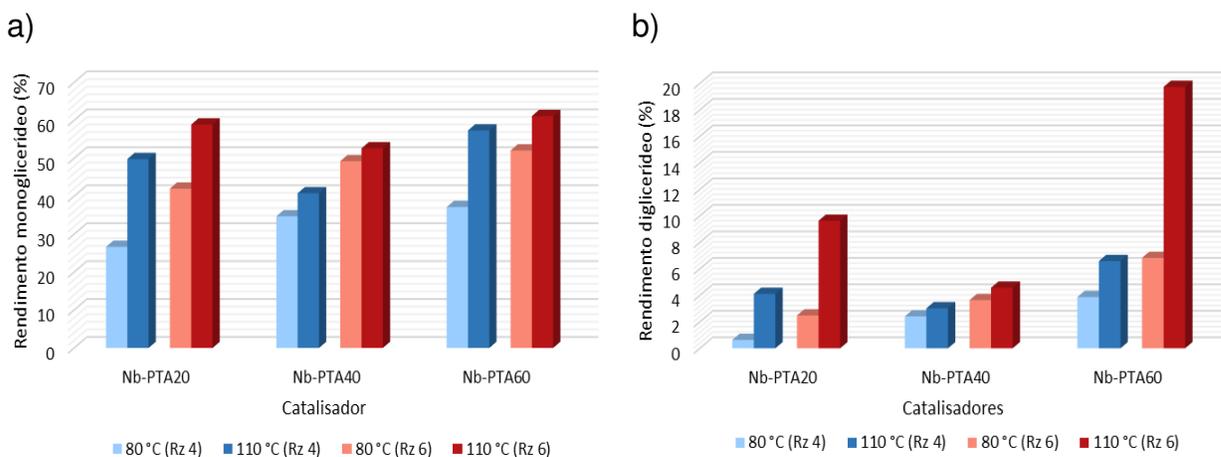
Observa-se também que a combinação do aumento das duas variáveis, temperatura e razão molar glicerol/ácido conduziu ao aumento das conversões, independente do percentual de catalisador que se manteve constante. Alcançou-se conversões em torno de 70% e 60% para os catalisadores Nb-PTA-20 e Nb-PTA-40 e de 80% para o catalisador Nb-PTA-60.

Fazendo-se uma análise comparativa do comportamento entre os catalisadores, não houve aumento da atividade catalítica com o aumento da concentração de heteropoliácido utilizado no preparo dos catalisadores, como esperado. Verifica-se que o catalisador Nb-PTA20 apresentou melhores resultados em relação ao catalisador Nb-PTA40 em razão glicerol/ácido de 6 em ambas as temperaturas estudadas, o mesmo não aconteceu para a razão glicerol/ácido de 4 onde o catalisador Nb-PTA40 apresentou melhores resultados em relação ao catalisador Nb-PTA20. Esse resultado pode estar associado à ordem de acidez total obtida pelas análises de TPD-NH₃ apresentada pelos catalisadores Nb-PTA60 > Nb-PTA20 > Nb-PTA40 e também à baixa área superficial do catalisador Nb-PTA40.

Por outro lado, o catalisador Nb-PTA60 foi o que apresentou melhor atividade para todas as condições estudadas. Tal comportamento permite concluir sobre o efeito sinérgico intrínseco às características dos catalisadores, principalmente no que se diz respeito a acidez e área superficial.

Na Figura 5.43 pode ser visualizada a mesma tendência dos resultados de conversão nos rendimentos a mono e diglicerídeo.

Figura 5.43: Rendimento de mono (a) e diglicerídeo (b) em reações de esterificação do glicerol catalisadas por nióbio modificado com heteropoliácido em diferentes concentrações.

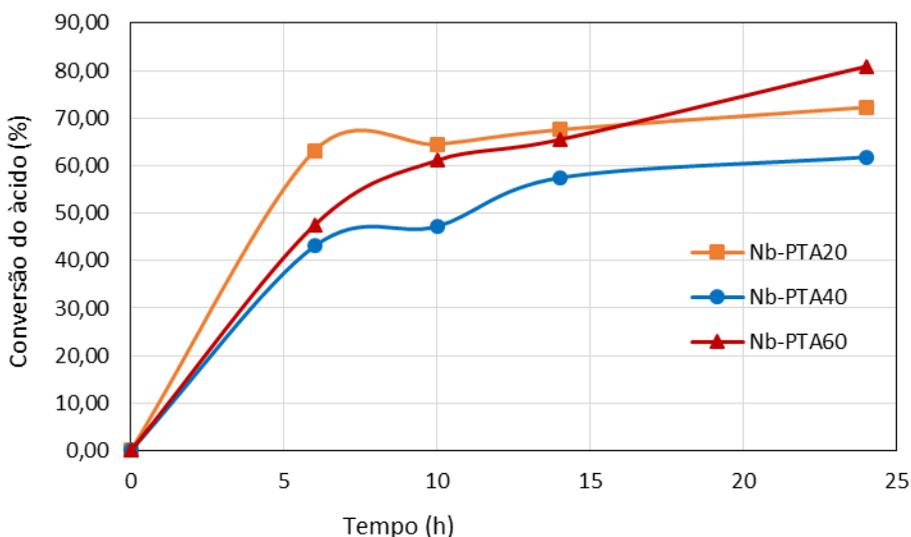


Considerando as variáveis temperatura, razão molar e catalisador, para reações conduzidas a 110°C e razão molar glicerol/ácido 6, os catalisadores resultaram em rendimentos a monoglicerídeo superiores a 50%, considerado bastante satisfatório. Para o catalisador Nb-PTA60 foi alcançado rendimento de 52%, mesmo a 80°C. O catalisador Nb-PTA20, mesmo tendo apresentado conversão superior ao catalisador Nb-PTA40, em relação ao rendimento a monoglicerídeo mostrou diferença de apenas 6%, uma vez que para conversões superiores a 70%, como as apresentadas pelos catalisadores Nb-PTA20 e Nb-PTA60, a formação de diglicerídeo foi favorecida.

Diante dos resultados observou-se o comportamento da reação ao longo do tempo. Para tanto, foram conduzidas cinéticas em modo batelada nas

condições de melhor desempenho do catalisador. As curvas cinéticas são apresentadas na Figura 5.44.

Figura 5.44: Conversão do ácido octanóico em reações de esterificação do glicerol catalisadas por nióbio modificado com heteropoliácido em diferentes concentrações em função do tempo (Razão Gl/Ác = 6).



De maneira geral, é observada certa similaridade entre os resultados das cinéticas, porém a velocidade de reação do catalisador Nb-PTA20 é maior, o que pode ser reflexo da maior área superficial apresentada ($71,9 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), facilitando o acesso aos sítios ácidos ativos. O inverso é notado para o catalisador Nb-PTA40 ($18,1 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$).

Os catalisadores mostram uma tendência ao equilíbrio da reação com 24 horas de reação, com exceção do catalisador Nb-PTA60 que aparenta ainda estar consumindo o ácido para formação dos produtos.

5.9. Fosfato de nióbio – NbOPO_4

A Tabela 5.14 apresenta os resultados de conversão, rendimento e seletividade da esterificação do glicerol com ácido octanóico catalisada com

fosfato de nióbio calcinada a 200 e 300°C após 24 horas de reação a 80 e 110°C.

Tabela 5.14: Rendimento, seletividade e conversão em 24 horas de reação com o catalisador fosfato de nióbia.

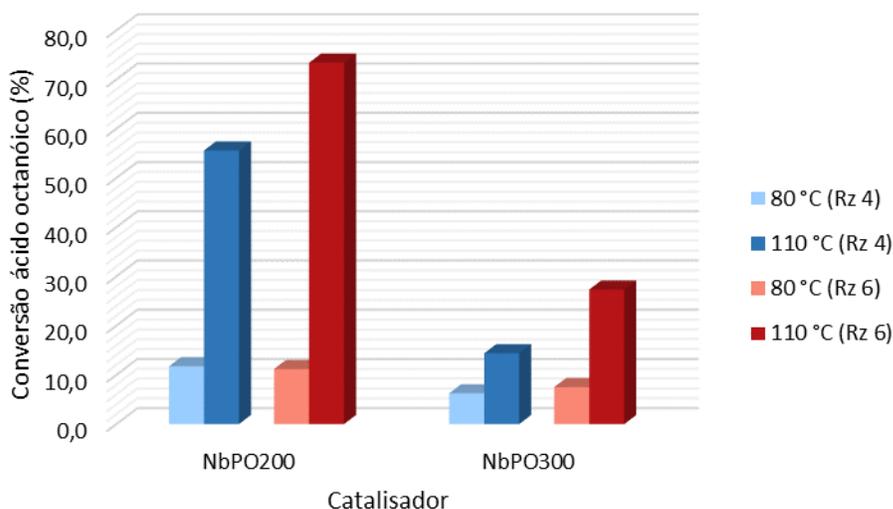
Catalisador	Razão gli/ác	Temp. (°C)	Rend. Monogl. (%)	Selet. (%)	Rend. Diglic. (%)	Selet. (%)	Conversão Ác. (%)
NbPO200	4	80	10,1	92,2	0,8	7,6	11,7
NbPO200	6	80	9,6	92,3	0,8	7,7	11,2
NbPO200	4	110	48,0	92,7	3,8	7,3	55,6
NbPO200	6	110	63,4	92,7	5,0	7,3	73,4
NbPO300	4	80	5,2	92,9	0,4	7,1	6,3
NbPO300	6	80	6,7	91,8	0,6	8,2	7,5
NbPO300	4	110	12,7	91,4	1,2	8,6	14,4
NbPO300	6	110	23,9	90,19	2,6	9,81	27,3

A Figura 5.45 ilustra os dados de conversão de ácido octanóico apresentados. Observa-se que diferentemente do comportamento apresentado pelos demais catalisadores estudados, a razão glicerol/ácido não mostrou influência significativa na conversão ou no rendimento aos produtos (Figura 5.46) quando a reação é conduzida a 80°C, o que não acontece quando a temperatura é aumentada para 110°C. Nessa condição, o aumento da razão glicerol/ácido leva a um aumento da conversão e rendimento a mono e diglicerídeo de 55,6% para 73,4% para o catalisador calcinado a 200°C e de 14,4% para 27,3% para o catalisador calcinado a 300°C.

Verifica-se ainda que ocorre uma melhora na atividade catalítica com o aumento da temperatura para ambos os catalisadores, mesmo mantendo-se a razão entre os reagentes. Quando mantida a proporção glicerol/ácido de 4 obtém-se um aumento de 43,9% e 8,1% na conversão de ácido octanóico com o

aumento da temperatura de 80 para 110°C. Quando mantida a proporção glicerol/ácido de 6:1 o aumento da temperatura aumenta a conversão de ácido em 62,2% e 19,8% para os catalisadores NbPO200 e NbPO300, respectivamente.

Figura 5.45: Conversão do ácido octanóico em reações de esterificação do glicerol catalisadas por fosfato de nióbio calcinados a 200 e 300°C.

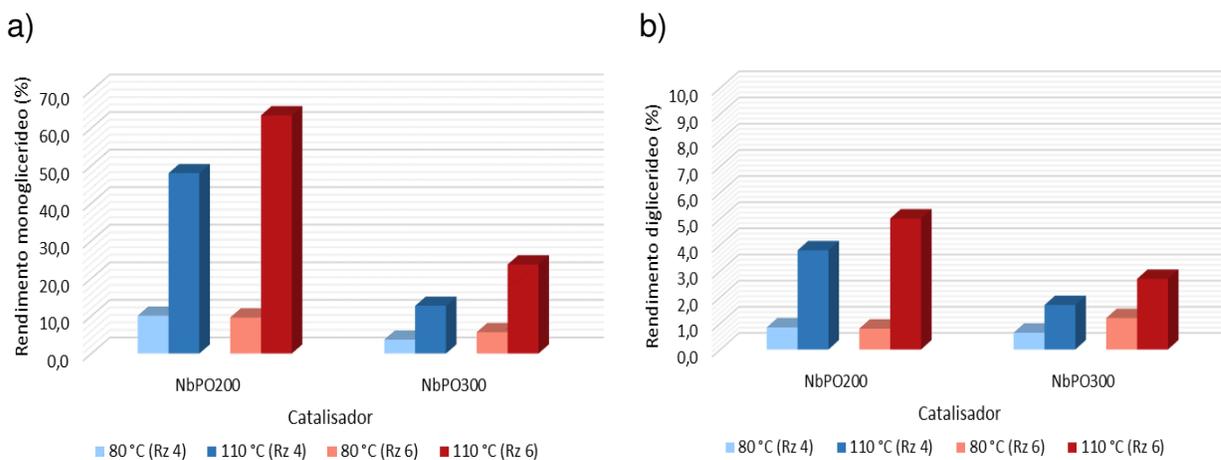


Efeito equivalente e de intensidades muito semelhantes é observado no rendimento aos produtos, onde constata-se que o efeito sinérgico do aumento da razão molar glicerol/ácido e da temperatura de reação levou a rendimentos a monoglicerídeo de 63,4% para o catalisador NbPO200 e de 26,9% para o catalisador NbPO300 (Figura 5.46).

Assim, como nos catalisadores de óxido de nióbio tratados com ácidos inorgânicos ou heteropoliácidos, o aumento da conversão leva à diminuição da seletividade ao monoglicerídeo, uma vez que a produção do diglicerídeo é favorecida. No entanto, em nenhum dos casos estudados obteve-se a formação do triglicerídeo. Esse comportamento também pode ser explicado pelo excesso de glicerol no meio reacional, fazendo com que cada molécula de glicerol reaja com apenas uma molécula do ácido para formação do monoglicerídeo e poucas

vezes se choque com duas moléculas do ácido, o que acaba ocorrendo mais vezes com o aumento da atividade catalítica proporcionada pelas condições reacionais.

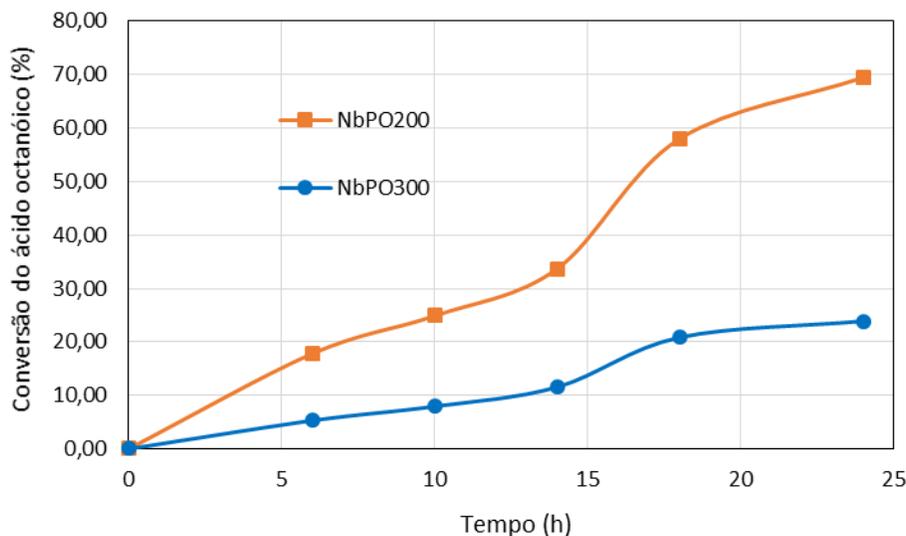
Figura 5.46: Rendimento a mono (a) e diglicerídeo (b) em reações de esterificação do glicerol catalisadas por fosfato de nióbio calcinados a 200 e 300°C.



Independentemente das condições de reação utilizadas, o catalisador NbPO200 apresentou melhores resultados em relação ao catalisador NbPO300. O aumento da temperatura de calcinação em 100°C implicou em mudanças físicas e químicas no catalisador que comprometeram seu desempenho como, por exemplo, a diminuição da área superficial e principalmente diminuição da acidez total em mais de 2,4 vezes, evidenciando a importância da presença de sítios ácidos para a esterificação do glicerol.

Tal comportamento também pode ser evidenciado no acompanhamento da conversão do ácido em função do tempo. As curvas cinéticas dos catalisadores NbPO200 e NbPO300 realizadas a 110°C e razão molar glicerol/ácido de 6 são apresentadas na Figura 5.47.

Figura 5.47: Conversão do ácido octanóico em reações de esterificação do glicerol catalisadas por fosfato de nióbio calcinado a 200 e 300°C em função do tempo (Razão Gl/Ác = 6).



As velocidades de reação são bem distintas para os dois catalisadores, com uma velocidade de conversão do ácido octanóico de cerca de $0,1 \text{ mmol h}^{-1}$ para o catalisador NbPO200 e um pouco mais lenta para o catalisador NbPO300, cerca de $0,04 \text{ mmol h}^{-1}$ nas primeiras horas de reação.

Após 18 horas de reação, o catalisador NbPO300 aparenta entrar em um processo de equilíbrio, sugerindo não haver mais sítios ativos disponíveis para a esterificação. Já os dados obtidos com o uso do catalisador NbPO200 sugerem que a conversão do ácido continua mesmo após 24 horas de reação.

Entre todos os catalisadores estudados, os catalisadores de fosfato de nióbio foram os que apresentaram menor velocidade de reação, ou seja, levaram mais tempo para alcançar o máximo de conversão do ácido nas condições avaliadas. Esse efeito pode estar associado à combinação dos fatores área superficial, diâmetro de poro e acidez dos materiais.

CAPÍTULO 6

6. Conclusão

O presente trabalho contemplou o preparo e estudo de caracterização de catalisadores à base de óxido de nióbio tratados com os ácidos inorgânicos (HNO_3 , H_2SO_4 e H_3PO_4) e com o heteropoliácido 12-tungstofosfórico em diferentes concentrações (20, 40 e 60%) e do fosfato de nióbio e sua aplicação como catalisadores em reações de esterificação do glicerol com ácido octanóico para a obtenção de mono e diglicerídeo na ausência de solvente.

Verificou-se que o tratamento ácido pode levar a um aumento de até 6 vezes a acidez da nióbia o que refletiu em um aumento da atividade do catalisador em cerca de 28 vezes, no caso do catalisador Nb-N representando 92,6 % de conversão do ácido e rendimento de 83,3% de monoglicerídeo mesmo diante das limitações do sistema como a imiscibilidade dos reagentes na ausência de solvente.

Verificou-se também que o fosfato de nióbio apresenta acidez superior a nióbia e se mostrou eficiente na esterificação do glicerol com ácido octanóico.

Os testes catalíticos em especial o DCCR evidenciou que a reação ocorre em regime de transporte, onde quanto maior a massa de catalisador, maior a atividade. Já a avaliação do avanço da conversão do ácido em função do tempo revela que a reação é insensível a estrutura, principalmente em relação ao diâmetro de poro dos catalisadores. Além disso, observou-se que a razão molar e a temperatura são variáveis que impactam a conversão e rendimento da reação.

Constatou-se que, embora a água seja um dos produtos da reação de esterificação, não houve rápida inibição dos sítios ácidos, mesmo com a elevada atividade catalítica apresentada por alguns dos catalisadores.

Por fim, concluiu-se que o aumento da acidez conferido pelo tratamento ácido da nióbia, tornou o catalisador mais ativo para as reações de esterificação e que o fosfato de nióbio é uma excelente alternativa como catalisador ácido o

qual apresentou resultados muito promissores devido à sua elevada acidez, sem a necessidade de nenhum tratamento químico prévio, sendo esses uma alternativa para substituição de catalisadores convencionais homogêneos e algumas resinas de troca iônica, podendo serem utilizados na ausência de solvente viabilizando o uso dos produtos na indústria alimentícia, de cosméticos e farmacêutica sem a necessidade de uma extensiva etapa de purificação dos mesmos.

CAPÍTULO 7

7. Sugestões para trabalhos futuros

Avaliar a possibilidade de reuso dos catalisadores estudados nesse trabalho através de testes de lixiviação e avaliar viabilidade de uso na esterificação do glicerol com ácidos de cadeias maiores como por exemplo o ácido oleico.

CAPÍTULO 8

8. Referências Bibliográficas

MOTA, C. J. A.; DA SILVA, C. X. A.; GONÇALVES, E V. L. C., Gliceroquímica: novos produtos e processos a partir da Glicerina de produção de biodiesel, *Quím. Nova*, 2009, 32, 639.

<http://www.biodieselbr.com/noticias/usinas/glicerina/glicerina-residuo-biodiese-pesquisas-040712.htm>. Acessado em: 22/05/2014.

<http://www.aprobio.com.br/ANP-Boletim-Biodiesel-2015-07.pdf>. Acessado em 13/08/2015

PERRY, R. H.; GREEN, D. W.; MALONEY, J., *Perry's chemical engineers' handbook*, 7th ed, McGraw-Hill, 1997.

BRADY, J. E., *General Chemistry principal and structure*, 5th ed., 2007.

PEGLIARO, M.; CIRIMINNA, R.; KIMURA, H.; ROSSI, M.; DELLA, C., *From glycerol to value-added products*, *Angew Chem. Int Ed*, 2007, 46, 4434.

ZHENG, Y.; CHEN, X.; SHEN, Y., Commodity chemicals derived from glycerol, an important biorefinary feedstock, *Chem. Rev.*, 2008, 108, 5253.

BOYLE, E., Monoglycerides in Food Systems: Current and Future Uses. *Food Technology*, 1997, 51(8), 52-59.

FREITAS, L.; BUENO, T.; PEREZ, V. H.; CASTRO, F., Monoglicerídeos: Produção por via enzimática e algumas aplicações. *Química Nova*, 2008, 31(6), 1514-1521.

YANG, T.; REBSDORF, M.; ENGELRUD, U.; XU, X., Enzymatic Production of Monoacylglycerols containing polyunsaturated fatty acids through an efficient glycerolysis system. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2005, 53(5), 1475-1481.

MÁRQUEZ-ALVAREZ, C.; SASTRE, E.; PÉREZ-PARIENTE, J., Solid catalysts for the synthesis of fatty esters of glycerol, polyglycerols and sorbitol from renewable resources, *Topics in Catal.*, 2004, 27, 105-117.

FREITAS, L.; DA RÓS, P. C. M.; SANTOS, J. C.; DE CASTRO, H. F., An integrated approach to produce biodiesel and monoglycerides by enzymatic interestification of babassu oil (*Orbinya sp*), *Process Biochemistry*, 2009, 44, 1068-1074.

MACHADO, M. S.; PÉREZ-PARIENTE, J.; SASTRE, E.; CARDOSO, D.; GUEREÑU, A. M., Selective synthesis of glycerol monolaurate with zeolitic molecular sieves *Appl. Catal. A: Gen*, 2000, 203, 321-328.

ZHAO, Y.; LIU, J.; DENG, L.; WANG, F.; TAN, T., Optimization of *Candida sp.* 99-125 lipase catalyzed esterification for synthesis of monoglyceride and diglyceride in solvent-free system. *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic*, 2011, 72, 157–162.

GONÇALVES, K. M.. Palm oil hydrolysis catalyzed by lipases under ultrasound irradiation – The use of experimental design as a tool for variables evaluation. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2012, 19, 232-236.

MOQUIN, P. H. L.; TEMELLI, F.; SOVOVÁ, H.; SALDAÑA, M. D. A., Kinetic modeling of glycerolysis–hydrolysis of canola oil in supercritical carbon dioxide media using equilibrium data. *The Journal of Supercritical Fluids*, 2006, 37(3), 417-424.

KONDO, H.; HASE, T.; MURASE, T.; TOKIMITSU, I., Digestion and Assimilation Features of Dietary DAG in the Rat Small Intestine. *Lipids*, 2003, 38(1), 25-30.

LO, S.; TAN, C.; LONG, K., Diacylglycerol Oil-Properties, Processes and Products: A review. *Food Bioprocess Technology*, 2008, 1, 223-233.

YAMAMOTO, K.; ASAKAWA, H.; TOKUNAGA, K.; WATANABE, H.; MATSUO, N.; TOKIMITSU, I.; YAGI, N., Long-term ingestion of dietary diacylglycerol lowers serum triacylglycerol in type II diabetic patients with hypertriglyceridemia. *Journal of Nutrition*, 2001, 131, 3204-3207.

BOSSAERT, W. D.; DES VOS, D. E.; VAN RHIJN, W. M.; BULLEN, J.; GROBET, P. J.; JACOBS, P. A., Mesoporous sulfonic acids as selective heterogeneous catalysts for the synthesis of monoglycerides, *J. Catal.*, 1999, 182, 156-164.

- FORMARIZ, T. P.; URBAN, M. C. C.; SILVA, A. A. JR.; GREMIÃO, M. P. D.; OLIVEIRA, A. G., Microemulsões e fases líquidas cristalinas como sistemas de liberação de fármacos. *Revista Brasileira de Ciências Farmacêuticas*, 2003, 41, 301-313.
- KAEWTHONG, W.; SIRISANSANEEYKUL, S.; PRASERTSAN, P.; H-KITTIKUN, A., Continuous production of monoacylglycerols by glycerolysis of palm olein with immobilized lipase. *Process Biochemistry*, 2005, 40, 1525–1530.
- PAWONGRAT, R.; XU, X.; H-KITTIKUN, A., Synthesis of monoacylglycerol rich in polyunsaturated fatty acids from tuna oil with immobilized lipase AK. *Food Chemistry*, 2007, 104, 251–258.
- PÉREZ-PARIENTE, J.; DÍAZ, I.; MOHINO, F.; SASTRE, E., Selective synthesis of fatty monoglycerides by using functionalised mesoporous catalysts, *Appl. Catal. A: Gen.*, 2003, 254, 173-188.
- CORMA, A.; GARCIA, H.; IBORRA, S.; PRIMO, P., Modified faujasite zeolites as catalysts in organic reactions: Esterification of carboxylic acids in the presence of HY zeolites. *Journal of Catalysis*, 1989, 120, 78-87.
- FREGOLENTE, P. B. L.; PINTO, G. M. F.; WOLF-MACIEL, M. R.; MACIEL FILHO, R.; BATISTELA, C. B.. Produção de Monoglicérides e Diglicérides via glicerólise enzimática e destilação molecular. *Química Nova*, 2009, 32(6), 1539-1543.
- SONNTAG, N. O. V., Glycerolysis of Fats and Methyl-Esters – Status, Reviewed and Critique, *Journal of the American Oil Chemists Society*, 1982, 59, A795-A802.
- NOUREDDINI, H.; HARKEY, D. W.; GUTSMAN, M. R. A.. A continuous process for the glycerolysis of soybean oil. *Journal of the American Oil Chemists Society*, 2004, 81, 203-207.
- POUILLOUX, Y.; MÉTAYER, S.; BARRAULT, J., Synthesis of glycerol monoctadecanoate from octadecanoic acid and glycerol. Influence of solvent on the catalytic properties of basic oxides, *Surf. Chem. And Catal.*, 2000, 3, 589-594.

- CORMA, A.; IBORRA, S.; MIQUEL, S.; PRIMO, J., Catalysts for the Production of Fine Chemicals: Production of Food Emulsifiers, Monoglycerides, by Glycerolysis of Fats with Solid Base Catalysts, *J. Catal.*, 1998, 173, 315-321.
- SUKIYAMA, T.; YOSHIMI, T., TANAKA, A.; OZAKI, S., NAKANISHI, K., Analysis of Monoglyceride Synthetic Reaction in a Solvent-Free Two-Phase System Catalyzed by a Monoacylglycerol Lipase from *Pseudomonas sp.* LP7315, *Journal of Bioscience and Bioengineering*, 2001, 91, 88-90.
- ZHU, Q.; LI, T.; WANG, Y.; YANG, B.; MA, Y., A two-stage enzymatic process for synthesis of extremely pure high oleic glycerol monooleate. *Enzyme and Microbial Technology*, 2011, 48, 143–147.
- NAKAMURA, R.; KENICHI, K.; SUGI, Y., The esterification of glycerine with lauric acid catalyzed by multi-valent metal salts. Selective formation of mono- and dilaurins. *Catal. Commun*, 2008, 9, 511-515.
- CVENGROS, J., Three-Stage Wiped-Film Molecular Evaporator: Design and Application, *Chemical Engineering Technology*, 1995, 18, 49-58.
- FREGOLENTE, L. V.; BATISTELLA, C. B.; MACIEL FILHO, R.; MACIEL, M. R. W., Response Surface Methodology Applied to Optimization of Distilled Monoglycerides Production, *JAACS*, 2005, 82, 673-678.
- ARACIL, J.; CORNA, A.; RODRÍGUEZ, M.; SÁNCHEZ, N., Procedimiento para la obtención selectiva de monoesteres de dioles y trioles empleando catalizadores zeolíticos, Patent Number 9202555.
- ABRO, S.; POUILLOUX, Y.; BARRAULT, J., Selective synthesis of monoglycerides from glycerol and oleic acid in the presence of solid catalysts, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 1997, 108, 539-546.
- POUILLOUX, Y.; ABRO, S.; VANHOVE, C.; BARRAULT, J., Reaction of glycerol with fatty acids in the presence of ion-exchange resins: Preparation of monoglycerides, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 1999, 149, 243.
- CAUVEL, A.; RENAUD, G.; BRUNEL, D., Monoglyceride Synthesis by Heterogeneous Catalysis Using MCM-41 Type Silicas Functionalized with Amino Groups, *J. Org. Chem.*, 1997, 62, 749-751.

- X. LIN; G. K. CHUAH; S. JAENICKE, Base-functionalized MCM-41 as catalysts for the synthesis of monoglycerides, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 1999, 150, 287-294.
- W. M. VAN RHIJN; D. E. DES VOS; B. F. SELS; W. D. BOSSAERT; W. D. JACOBS, *Chem. Commun.*, 1998, 182, 317-318.
- M. J. DABDOUB; J.L. BRONZEL; M. RAMPIN, Biodiesel: Visão crítica do status e perspectivas na academia e na indústria. *Quím. Nova*, 2009, 32, 776-792.
- SHARMA, Y. C.; SINGH, B., Advancements in solid acid catalysts for ecofriendly and economically viable synthesis of biodiesel. *Biofuels, Bioproducts & Biorefining*, 2011, 5, 69-92.
- OKUHARA, T., Water-Tolerant Solid Acid Catalysts, *Chem. Rev.*, 2002, 102 (10), 3641–3666.
- PARK, J. Y.; KIM, D.K., LEE, J.S., Esterification of free fatty acids using water-tolerable Amberlyst as a heterogeneous catalyst, *Bioresourse Technology*, 2010, 101, S62-S65.
- PIZZIO, L.; VÁZQUEZ, P.; CÁCERES, C.; BLANCO, M., Tungstophosphoric and Molybdophosphoric Acids Supported on Zirconia as Esterification Catalysts, *Catal. Letters*, 2001, 77, 233-239.
- NARASIMHARAO, K.; BROWN, D.R.; LEE, A. F.; NEWMAN, A. D.; SIRIL, P. F.; TAVENER, S. J.; WILSON K., Structure-activity relations in Cs-doped heteropoly acid catalysts for biodiesel production, *J. Catal.*, 2007, 248, 226-234.
- KOZHEVNIKOV, I., Heteropoly acids and related compounds as catalysts for fine chemical synthesis, *Catal. Rev. Sci. Eng.*, 1995, 37, 311.
- CHAI, F.; CAO, F.; ZHAI, F.; CHEN, Y.; WANG, X.; SU, Z., Transesterification of vegetable oil to biodiesel using a heteropolyacid solid catalyst, *Adv. Synth. Catal.*, 2007, 349, 1057-1065.
- DUPONT, P.; VÉDRINE J. C.; PAUMARD, E.; HECQUET, G.; LEFEBVRE, F., Heteropolyacid supported on activated carbon as catalysts for the esterification with acrylic acid by butanol, *Appl. Catal. A: Gen*, 1995, 129, 217-227.
- TANABE, K., Application of niobium oxides as catalysts. *Catal. Today*, 1990, 8(1), 1-11.

- NOWAK I.; ZIOLEK, M., Niobium compounds: Preparation, Characterization, and Application in. Heterogeneous Catalysis, *Chem. Rev.*, 1999, 99, 3603-3624.
- WACHS, I. E.; JEHNG, J.M.; DEO, G.; HU, H.; ARORA, N., Redox properties of niobium oxide catalysts, *Catal. Today*, 1996, 28, 199-205.
- BRAGA, V. S.; BARROS, I. C. L.; GARCIA, F. A. C.; DIAS, S. C. L.; DIAS, J. A., Esterification of acetic acid with alcohols using supported niobium pentoxide on sílica-alumina catalysts, *Catal. Today*, 2008, v. 133-135, 106-112.
- JEHNG, J. H.; WACHS, I. E., The molecular structures and reactivity of supported niobium oxide catalysts. *Catal. Today*, 1990, 8, 37-55.
- SHISHIDO, T.; KITANO, T.; TERAMURA, K.; TANAKA, T., Generation of Brønsted Acid Over Alumina-Supported Niobia Calcined at High Temperatures, *Top Catal.*, 2010, 53, 672-677.
- TANAKA, T.; YOSHIDA, T.; YOSHIDA, H.; ARITANI, H.; FUNABIKI, T.; YOSHIDA, S.; JEHNG, J. M.; WACHS, I. E., XAFS study of niobium oxide on alumina, *Catal. Today*, 1996, 28, 71-78.
- MENDES, F. M. T.; PEREZ, C. A.; SOARES, R. R.; NORONHA, F. B.; SCHMAL, M.. Ammonium complex of niobium as a precursor for the preparation of Nb₂O₅/Al₂O₃ catalysts; *Catal. Today*, 2003, 78, 449–458.
- KATADA, N.; HATANAKA, T.; OTA, M.; YAMADA, K.; OKUMURA, K.; NIWA, M., Biodiesel production using heteropoly acid-derived solid catalyst H₄PNbW₁₁O₄₀/WO₃-Nb₂O₅, *Appl. Catal. A: Gen*, 2009, 363, 164-168.
- OKUMURA, K.; YAMSHITA, Y.; HIRANO, M.; NIWA, M., The active and reusable catalysts in the benzylation of anisole derived from a heteropoly acid, *J. Catal.*, 345, 2005, 300-307.
- OKUMURA, K.; YAMSHITA, Y.; YAMADA, K.; NIWA, M., Studies on the identification of the heteropoly acid generated in the H₃PO₄-WO₃-Nb₂O₅ catalyst and its thermal transformation process, *J. Catal.*, 245, 2007, 75-83.
- DA SILVA, J.C.G.; FOLGUERAS-DOMÍNGUEZ, S.; DOS SANTOS, A.C.B., Amorphous niobium phosphate: characterization and acid aspects, *J. of Materials Sci. Letters*, 18, 1999, 197-200.

PARK, J.Y.; WANG, Z.M.; KIM, D.K.; LEE, J.S., Effects of water on the esterification of free fatty acids by acid catalysts, *Renewable Energy*, 2010, 35, 614-618.

LIU, Y.; LOTERO, E.; GOODWIN, J. G., Effect of carbon chain length on esterification of carboxylic acids with methanol using acid catalysis, *J. Catal.*, 2006, 243, 221-228.

GUIMARÃES, P. R. B., *A interação metal-suporte em catalisadores de paládio-óxido de lantânio*, Dissertação de Mestrado – UNICAMP – Agosto (1991).

RODRIGUES, M. I.; IEMMA, A. F., *Planejamento de Experimentos e Otimização de Processos: uma estratégia seqüencial de planejamentos*, Campinas, SP, Casa do Pão Editora, 2005.

FIGUEIREDO, J. L.; RIBEIRO, F. R., *Catálise Heterogênea*, Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, 1989.

PAULIS, M.; MARTÍN, M.; SORIA, D.B.; DIAZ, A.; ODRIÓZOLA, J.A.; M. MONTES, Preparation and characterization of niobium oxide for the catalytic aldol condensation of acetone. *Appl. Catal.*, 180, (1999), 411-417.

LOPEZ, M.; RAJAGOPAL, K., Desafios da acidez na catálise em estado sólido, *Química Nova*, 32, (2009). 539.

OLIVEIRA, C. F., *Preparação, aplicação e caracterização de $H_3PW_{12}O_{40}$ suportado em zircônia*. Dissertação (Mestrado em Química). 2007. Universidade de Brasília. Brasília – DF.

BRANDÃO, R. F.; QUIRINO, R. L.; MELLO, V. M.; TAVARES, A. P.; PERES, A. C.; GUINHOS, F.; RUBIN, J. C.; SUAREZ, P. A. Z., Synthesis, characterization and use of Nb_2O_5 based catalysts in producing biofuels by transesterification, esterification and pyrolysis, *J. Braz. Chem. Soc.*, 2009, 20, 954-966.

SHARMA, P.; VYAS, S.; PATEL, A., Heteropolyacid supported onto neutral alumina: characterization and esterification of 1° and 2° alcohol, *J. of Mo. Catal. A: Chem.*, 214 (2004) 281-286.

SCROCCARO, K. I.; DE A. TANOBE, V. O.; DE OLIVEIRA, A. A.; WYPYCH, F.; YAMAMOTO, C. I., Impregnação do ácido 12-tungstofosfórico em sílica - parte II:

efeito de diferentes solventes na impregnação e atividade catalítica na esterificação metálica de ácido esteárico, *Quím. Nova*, 37, (2014), 232-237.

OKUHARA, T.; MIZUNO, N.; MISONO, M., Catalytic Chemistry of Heteropoly Compounds, *Adv. In Catal*, 41 (1996) 113-252.
