



ISSN: 2447-5580

SÍNTESE DE BIOCOMBUSTÍVEIS A PARTIR DE DIFERENTES ÓLEOS VEGETAIS UTILIZANDO CATALISADOR HETEROGÊNIO À BASE DE NIÓBIO

SYNTHESIS OF BIOFUELS FROM DIFFERENT VEGETABLE OILS USING HETEROGENEOUS CATALYST BASED OF NIOBIUM

Kárita Fernanda F. Lima¹; Bárbara Z. Nascimento²; Ana Paula O. Costa³

- ¹ Mestranda em Energia, UFES, 2016. Centro Universitário Norte do Espírito Santo - CEUNES. São Mateus, ES. E-mail. karitafontes@hotmail.com
- ² Graduanda em Engenharia Química, UFES, 2016. Centro Universitário do Espírito Santo-CEUNES. São Mateus, ES. E-mail. barbarazon@hotmail.com
- ³ Doutora em Ciências dos Materiais, UFRGS, 2011. Professora Adjunta no Centro Universitário do Norte do Espírito Santo. São Mateus, ES. E-mail. ana.o.costa@ufes.br

Recebido em: 14/10/2016 - Aprovado em: 02/12/2016 - Disponibilizado em: 20/06/2017

RESUMO: Os combustíveis derivados do petróleo têm sido a principal fonte de energia mundial, mas problemas ambientais decorrentes da queima dos combustíveis fósseis têm incentivado debates sobre mudanças na matriz energética mundial. Nesse cenário, o biodiesel aparece como uma excelente alternativa de geração de energia no Brasil pela sustentabilidade e disponibilidade de matérias-primas. O objetivo deste trabalho foi a produção de biodiesel a partir da transesterificação dos óleos de soja, crambe, milho, girassol, palma e canola, etanol e um catalisador heterogêneo à base de pentóxido de nióbio. Neste trabalho analisou-se a influência da ativação no Nb_2O_5/KOH por técnicas de difração de Raios-X de modo a identificar a melhor condição de ativação. A reação de transesterificação foi feita nas temperaturas de 25 e 70 °C e posteriormente foi feita análise por Espectroscopia na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier e Cromatografia de Camada Delgada a fim de identificar em quais óleos e em que condições ocorreriam a transesterificação. Concluímos a partir das análises de difração de Raios-X a maior área superficial de catalisador quando ativado em 24 h e que aplicando este catalisador a transesterificação só ocorreu a formação de biodiesel na condição reacional de 70 °C.

PALAVRAS-CHAVE: biodiesel, nióbio, óleos vegetais.

ABSTRACT: The petroleum derived fuels have a major source of world energy, the environmental problems are as follows. In this scenario, biodiesel appears as an excellent alternative of energy generation in Brazil for the sustainability and availability of raw materials. The objective of this work was to produce biodiesel from the transesterification of soybean, crambe, corn, sunflower, palm and canola oils, ethanol and a heterogeneous niobium pentoxide catalyst. In this work an influence of the activation without Nb_2O_5 / KOH was analyzed by X-ray diffraction techniques in order to identify the best activation parameter. The transesterification reaction was carried out at 25 and 70 °C and was later approved by Spectroscopy in the Infrared Region by Fourier Transform and thin layer chromatography (TLC). We concluded from the analysis of X-ray diffraction a larger surface area of catalyst when activated in 24h and that this catalyst applied a transesterification only occurred a formation of biodiesel in the reaction condition of 70 °C.

KEYWORDS: biodiesel, niobium, vegetables oils.

1 INTRODUÇÃO

O biodiesel é conceituado como “um combustível derivado de biomassa renovável para a utilização em motores de combustão interna por ignição e compressão ou conforme regulamento para geração de outro tipo de energia, que possa substituir parcial ou totalmente combustível de origem fóssil” (BRASIL, 2005).

É considerada uma importante fonte alternativa de combustíveis, uma vez que, contribui para suprir a demanda de energia sem ocasionar danos ao meio ambiente, como os combustíveis fósseis (CREMONEZ *et al.*, 2015).

O biodiesel possui características vantajosas quando comparados aos combustíveis derivados do petróleo, tais como: ser livre de enxofre e de compostos aromáticos; alto número de cetano; teor médio de oxigênio; maior ponto de fulgor; menor emissão de partículas, HC, CO e CO₂; caráter não tóxico e biodegradável, além de ser proveniente de fontes renováveis. Com o uso do biodiesel é possível estabelecer um ciclo fechado de carbono no qual o dióxido de carbono é absorvido quando a planta cresce e é liberado quando o mesmo é queimado na combustão do motor (JASPER *et al.*, 2010).

De 2014 a 2015, houve um aumento de 15% na produção nacional de biocombustível, em um total de quase 4 bilhões de litros. A região Centro-Oeste lidera o mercado de biocombustível (44%), seguido pela região Sul (39%) e pelo Sudeste (7%).

Atualmente são adicionados 7% (B7) de biodiesel ao óleo diesel comercializado em todo o território nacional. Uma nova proposta estabelece um aumento para 8% (B8) em até um ano após a sanção da lei; para 9% (B9) até dois anos depois, e 10% (B10) no período de três anos. A norma ainda autoriza o

Conselho Nacional de Política Energética (CNPE) a elevar a mistura obrigatória para 15%, caso os testes validem a utilização dessa mistura em veículos e motores (MME, 2016).

Segundo a Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), os EUA lideram o mercado, seguido pelo Brasil, a Alemanha e a Holanda com menor produção de biodiesel (Figura 1).

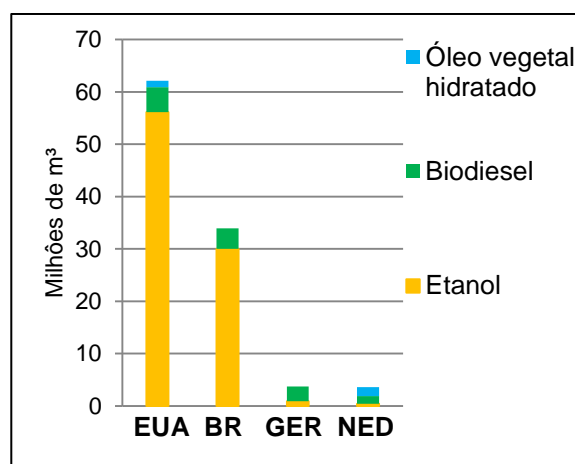


Figura 1: Produção de biocombustíveis em alguns países em 2015.
Fonte: MME, 2016

O crambe (*Crambe abyssinica*) possui várias espécies espalhadas pelo mundo, contudo, programas de melhoramento são de extrema importância para a obtenção de variedades mais produtivas e resistentes.

Os primeiros trabalhos de melhoramento ocorreram nos Estados Unidos na Universidade de Purdue lançando as primeiras variedades nos anos 70 e 80. A Universidade Estadual de Dakota do Norte e o USDA continuaram os trabalhos a partir de cruzamentos e introduções de novos materiais. No Brasil, a Fundação Mato Grosso do Sul, lançou a variedade FMS Brillhante com a introdução de material genético, no ano de 1995 (COLODETTI *et al.*, 2012).

Na Figura 2 são apresentadas as matérias-primas mais utilizadas na produção de biodiesel no Brasil, em

que é possível observar que os triglicerídeos mais utilizados são óleo de soja e a gordura bovina. Porém, existem espécies oleaginosas ainda pouco exploradas como o pinhão manso, o nabo forrageiro, a camelina e o crambe.

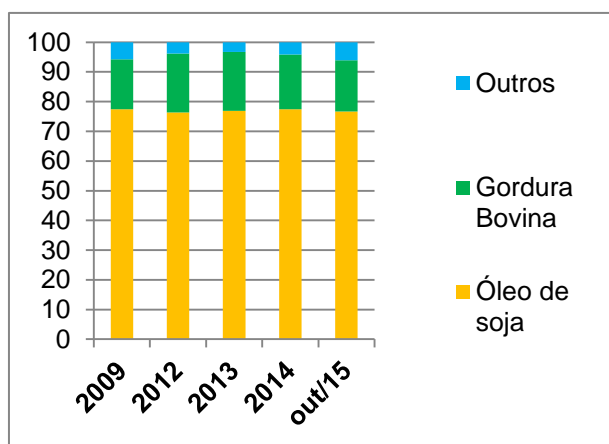


Figura 2: Participação das matérias-primas na produção de biodiesel no Brasil. Fonte: MME, 2016.

Os custos de operações mecanizadas, insumos e pós-colheita do plantio do crambe, canola, girassol e soja foram de R\$875,87 R\$1.140,48, R\$1.126,37 e R\$ 1.417,6, respectivamente. Logo, analisando o custo por litro de óleo, observa-se que o crambe apresentou o menor valor entre as culturas analisadas, com o custo de R\$ 1,56 L⁻¹. Em segundo foi o óleo de girassol, com o custo de R\$ 1,72 L⁻¹, em seguida, o óleo de canola com custo de R\$ 1,87 L⁻¹, e o de custo mais elevado foi o óleo de soja com o custo de R\$ 2,31 L⁻¹ (JASPER, 2010).

O óleo de crambe não pode ser utilizado para o consumo humano, devido à presença de altos teores de ácido erúcido, um ácido graxo monoinsaturado de cadeia longa. Esse ácido provoca lesões no coração quando presente no organismo humano (FARIA *et al.*, 2014). Assim, este óleo não concorre com óleos destinados ao setor alimentício. Além disso, o crambe possui um curto espaço de tempo entre plantio e colheita, o que o torna uma excelente alternativa para

ser usado nas entressafas de outras oleaginosas (BROCH *et al.*, 2008). Diferentemente do crambe, os óleos de soja, canola, girassol, milho e palma não possuem o ácido erúcido (22:1) em sua composição. O ácido graxo linoléico (18:2) é predominante nos óleos de soja, girassol e milho; o ácido graxo palmítico (16:0) no óleo de palma e o ácido graxo oléico (18:1) no óleo de canola (Tabela 1).

Tabela 1. Composição química dos óleos vegetais (% em peso, do total de ácidos graxos).

Ácidos graxos	Óleos vegetais					
	Milho	Crambe	Canola	Girassol	Palma	Soja
C16:0 Ácido palmítico	13	1	4	6,5	43,9	11
C18:0 Ácido estearico	4	11	2	3,4	4,9	4
C18:1 Ácido oleico	29	5	57,4	22,1	39	22
C18:2 Ácido linoleico	54	4	14	59,8	9,5	56
C18:3 Ácido linolênico	-	1	10	0,6	0,3	-
C22:1 Ácido erúcido	-	58	-	-	-	-
Outros	-	20	12,6	8,2	2,4	7

Fonte: Adaptado de AUED-PIMENTEL *et al.*, 2009, p.4.

Os óleos vegetais são ésteres de ácidos graxos e glicerina, cujos ácidos graxos contêm cadeias de 8 a 24 átomos de carbono com diferentes graus de insaturação. Sendo assim, eles tendem a se comportar de forma distinta sob as mesmas condições reacionais.

O óleo de soja foi escolhido neste estudo pelo fato da soja ser utilizada em larga escala na produção de biodiesel e o mais citado em trabalhos científicos. O óleo de crambe por ser um óleo com grande potencial e não muito utilizado na produção de biodiesel. O óleo de girassol pela excelente qualidade do óleo, além do girassol ser considerado um cultivo rústico que se adapta facilmente às condições edafoclimáticas pouco favoráveis, uma cultura econômica que não requer manejo especializado e é adaptado ao cultivo de safrinha (TEXEIRA *et al.*, 2010).

O óleo de canola e milho pelo fato da canola e o milho serem uma das melhores alternativas para diversificação de culturas de inverno, geração de renda pela produção de grãos e rotação com outras culturas tradicionais reduzindo a ocorrência de doença (TEXEIRA *et al.*, 2010)

O óleo de palma também chamado de óleo de dendê é mais conhecido por seu uso culinário, mas também é bastante usado nas indústrias cosmética, farmacêutica, de lubrificantes e de biocombustíveis. Comparado a outras plantas semelhantes, o cultivo de palma demanda mais mão de obra, gerando mais empregos, e menos necessidade de espaço. A palma possui o maior rendimento por hectares, dentre todas as oleaginosas, sendo até 10 vezes mais produtiva do que a soja, principal matéria-prima do biodiesel brasileiro (HENKES; LEBID, 2015).

Na reação de transesterificação de óleos vegetais, um triacilglicerídeo reage com um álcool na presença de uma base ou ácido forte, produzindo uma mistura de ésteres de ácidos graxos e glicerol (GERIS *et al.*, 2007).

Para a transesterificação ter maior rendimento é necessário o uso de um catalisador (ácido ou básico) e que as matérias-primas utilizadas apresentem boas características físico-químicas, principalmente se o

objetivo for comercializar um biodiesel que efetivamente atenda às exigências legais do País e do mercado internacional (ARPINI, 2016).

O uso de catalisadores heterogêneos apresenta vantagens sobre os catalisadores homogêneos, pois eliminam algumas etapas do processo de purificação do produto final, que são decorrentes da separação, formação de sabões, elevado teor residual de sódio e potássio e elevado índice de acidez, dentre outros inconvenientes (GUESTI *et al.*, 2012).

O nióbio vem sendo estudado por apresentar atividade catalítica em reações orgânicas e por apresentar excelente estabilidade e resistência à corrosão, tanto em meio ácido quanto em meio básico (CARVALHO, 2011). A maior parte do nióbio em circulação no mundo é proveniente de jazidas de minérios localizadas no Brasil e no Canadá. O Brasil produz mais de 95% do nióbio consumido e tem aproximadamente 98% da reserva mundial. 95 % deste metal minerado no Brasil é exportado, principalmente para os países da União Européia, EUA, China e Japão (CERNIAK, 2012).

Vários autores vêm pesquisando a utilização de catalisadores heterogêneos a base de nióbio na transesterificação de óleos vegetais (POLICANO *et al.*, 2015). No entanto, no que se refere ao estado do conhecimento, não há relatos de trabalhos sobre a utilização do nióbio como suporte catalítico usado na reação de transesterificação para as espécies oleaginosas estudadas.

O objetivo deste trabalho foi a síntese de biodiesel a partir da transesterificação dos óleos de soja, crambe, milho, girassol, palma e canola, etanol e um catalisador heterogêneo à base de pentóxido de nióbio, cuja metodologia de síntese foi baseada na dissertação de Ana Karine Furtado de Carvalho intitulada "Síntese de biodiesel por transesterificação

pela rota etílica: comparação de desempenho de catalisadores heterogêneos” da Escola de Engenharia de Lorena/ SP (USP/ EEL) no ano de 2011. As reações foram monitoradas por FTIR, CCD e Raios- X.

Dentre as várias técnicas de caracterização de materiais, a técnica de difração de Raios-X é muito utilizada na determinação dos diâmetros de materiais sólidos. Isto é possível porque na maior parte dos sólidos (cristais), os átomos se ordenam em planos cristalinos separados entre si por distâncias da mesma ordem de grandeza dos comprimentos de onda dos raios-X (ALBERS *et al.*, 2002).

A cromatografia em camada delgada (CDD) é considerada uma técnica bastante simples que pode ser utilizada de forma qualitativa, mas bastante eficiente, para determinar a identidade de uma ou mais substância presente em uma amostra por comparação com um padrão (PEREZ, 2012).

A espectroscopia na região do infravermelho (FTIR) é uma técnica de inestimável importância na análise orgânica qualitativa, sendo amplamente utilizadas nas áreas de química de produtos naturais, síntese e transformações orgânicas, permitindo de modo simples e prático, a identificação dos principais grupos funcionais e a proposição de estruturas de substâncias orgânicas (LOPES; FASCIO, 2004).

2 PARTE EXPERIMENTAL

2.1 Materiais

Os óleos de soja, canola, girassol e milho da marca Liza foram adquiridos em comércio local, os óleos de crambe e de palma foram doados pelas empresas Fundação MS e Agropalma/SP, respectivamente. O pentóxido de nióbio hidratado foi doado pela CBMM (Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração).

2.2 Técnicas de Caracterização

A técnica de difração de raios-X foi utilizada para analisar o pentóxido de nióbio usando um equipamento Rigaku modelo MiniFlex 600 com radiação $\text{CuK}\alpha$ (30 KV e 15 KmA). O intervalo analisado foi de 5 a 60 ° com passo de 0,05 °, utilizando o tempo de contagem de 1 segundo por passo.

Os óleos foram caracterizados quanto aos índices de acidez (IA) (AOCS Cd 3d-63), peróxido (IP) (AOCS Cd 8b-90) e iodo (II) (AOCS Cd 1b-87).

Amostras dos óleos e do biodiesel foram submetidas à análise de FTIR, conduzida na faixa de onda de 400 a 4000 cm^{-1} usando cristais de KBr e 200 scan. Foi utilizado o espectrômetro Agilent modelo AgilentCary 630 FTIR Spectrometer.

A transesterificação dos óleos vegetais foi acompanhada por CCD. Foram retiradas alíquotas após 1, 5 e 24 h de reação. Estas foram dissolvidas em éter etílico e eluídas em placa cromatográfica contendo sílica com fase estacionária. A fase móvel utilizada foi uma mistura de ciclohexano: éter etílico: ácido acético na proporção de 90:10:1 (v:v:v), as placas foram reveladas usando vapor de iodo.

3 Metodologia

Na 1ª etapa do trabalho foi feito o preparo do catalisador (Nb_2O_5)/KOH, tendo como precursor o pentóxido de nióbio. Para isso foi utilizada a razão molar Nb/K=1, em que foi calculada a massa de hidróxido de potássio necessária para a relação dada. Em seguida, o hidróxido de potássio foi dissolvido em água. O Nb_2O_5 penta-hidratado foi calcinado em mufla por 5 h a 450 °C, e transferido para um balão de fundo redondo contendo a solução de hidróxido de potássio. Realizou-se a reação do Nb_2O_5 penta-hidratado com a

solução de hidróxido de potássio em rota evaporador sob vácuo por 1 h a 90 °C de acordo com a Figura 3a. Posteriormente, o produto formado foi seco a 100 °C por 24 h. Então, fez-se a redução do tamanho de partícula e a classificação utilizando peneiras de 80 e 100 mesh (Figura 3b).

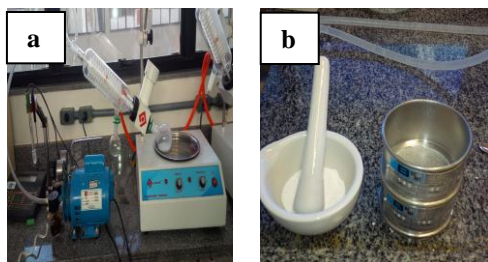


Figura 3: Etapas do preparo do catalisador (a) Impregnação da solução de KOH no Nb_2O_5 (b) Redução do tamanho do catalisador.

Na 2ª etapa foi feita a ativação em mufla por tempos distintos de 12 e 24 h por 100 °C, seguida da análise por Difração de Raios-X

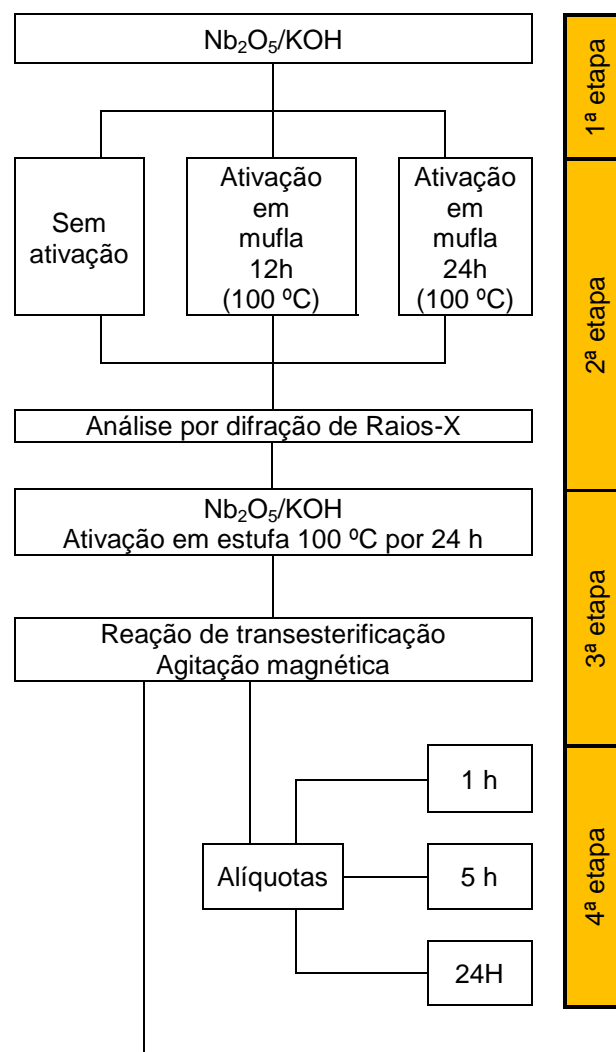
Na 3ª etapa foi realizada a reação de transesterificação das oleaginosas. As reações foram conduzidas em reator esférico com agitação magnética. Os ensaios foram efetuados com 20g (23 mmol) de óleo e 95 mL (1650 mmol) de etanol nas temperaturas de 25 e 70 °C, como mostrada na Figura 4.



Figura 4: Aparato experimental das reações de transesterificação.

A quantidade de catalisador utilizada foi de 5 % em massa em relação à massa do óleo. O sistema foi mantido sob aquecimento e agitação por um período máximo de 24 h. Antes de ser utilizado o catalisador Nb_2O_5/KOH foi previamente ativado em mufla a 100 °C por 24 h. Na 4ª etapa foi feito o acompanhamento por CCD em que foram retiradas alíquotas nos tempos de 1, 5 e 24 h de reação.

Na 5ª etapa foram feitas lavagens alternadas com solução de ácido cítrico 50 % dissolvido em etanol, e com água quente até a obtenção da neutralidade, em seguida foi feita a secagem com sulfato de sódio anidro, filtragem e secagem em evaporador rotatório (Figura 5).



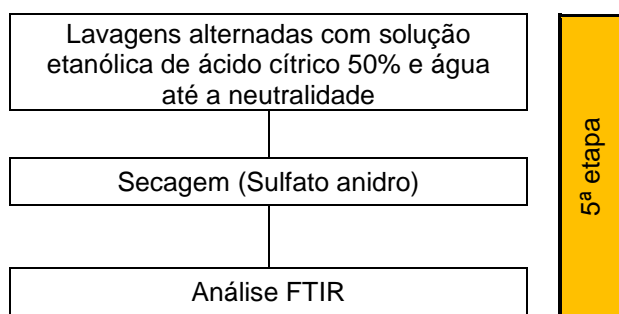


Figura 5: Fluxograma das etapas realizadas

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A qualidade da matéria-prima lipídica na reação de transesterificação é de extrema importância, uma vez que está diretamente relacionada com o rendimento da reação. Por este motivo, os óleos foram caracterizados quanto aos principais parâmetros de interesse.

A Tabela 2 apresenta os resultados das análises referentes aos índices de acidez, peróxido e iodo de todo os óleos utilizados.

Tabela 2. Resultados das análises dos índices de acidez, iodo e peróxido dos óleos.

Óleos	IA (mg de NaOH/g de óleo)	II (g I ₂ /100g)	IP (meq de O ₂ / kg de óleo)
Canola	0,15	40,04	4,96
Crambe	3,81	41,05	0,96
Girassol	0,02	40,07	4,14
Milho	0,34	40,07	4,96
Palma	0,09	38,5	1,18
Soja	0,01	41,00	6,82

Os resultados mostraram que os valores dos índices de acidez variaram entre 0,01 a 3,81 mg NaOH/g de óleo e somente o óleo de crambe apresentou índice de acidez acima do valor recomendado na literatura inferior a 3 mg NaOH/ g óleo. (MEHER; SAGAR; NAIK, 2006).

Os valores dos índices de peróxido variaram de 1,18 a 6,82 meq g/ Kg de óleo mantendo-se dentro dos limites aceitáveis recomendados que é inferior 10 meq de O₂/kg de óleo) (MEHER; SAGAR; NAIK, 2006).

Os valores dos índices de iodo variaram 38,5 a 41,05 g I₂/100g, os índices de iodo com valores superiores a 115 g I₂/100g, indicam uma menor estabilidade oxidativa dos óleos, dessa forma verificou-se que o índice de Iodo das matérias-primas lipídicas estava dentro do valor ideal para sua aplicação industrial (REDA; CARNEIRO, 2006).

A técnica de difração de Raios-X foi utilizada com a finalidade de relacionar as fases cristalinas do catalisador em estudo com o diâmetro médio dos cristalitos. As fases cristalinas são as fases em que ocorre a repetição de uma célula unitária e são caracterizadas pelos picos no difratograma, sendo que só a partir delas é possível calcular o diâmetro do material e verificar a influência do tempo de ativação no diâmetro do catalisador (PEREZ, *et al.*, 2016).

A determinação do diâmetro médio dos cristalitos é importante, uma vez que a relação é inversamente proporcional com a área superficial do catalisador. Um menor diâmetro indica uma maior área superficial e maior acessibilidade dos reagentes à superfície cataliticamente ativa (FAVERO *et al.*, 2009).

O tamanho médio dos cristalitos foi calculado utilizando-se a equação 1 de Debye Scherrer (FERNANDES; KAWACHI, 2010).

$$d = K\lambda / \beta \cos \Theta \quad (1)$$

Onde, d é o diâmetro médio dos cristalitos; K : constante de proporcionalidade que depende da forma dos cristalitos, assumida como sendo esférica (0,9); λ : comprimento de onda da radiação do Cu (0,154 nm), β : a largura a meia altura do pico mais alto e Θ : ângulo de difração.

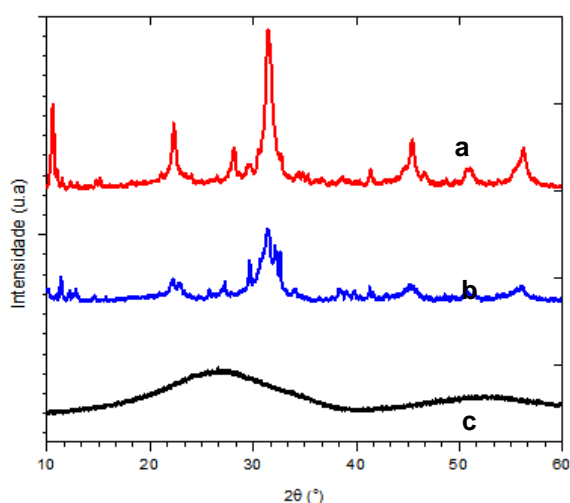


Figura 6: Difratoograma de Raios-X do Nb_2O_5 impregnado com KOH ativado diferentes tempos. Em **a)** $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{KOH}$ ativado por 24 h, em **b)** $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{KOH}$ ativado por 12 h e em **c)** Nb_2O_5 calcinado por 5 h.

Os valores das variáveis da Equação 1 de Debye Scherrer foram encontrados no difratograma da Figura 6 e os valores de diâmetro médio foram calculados pela Equação 1, estes dados são mostrados Tabela 3.

Tabela 3. Diâmetro médio de partícula.

Material	Diâmetro médio (nm)
$\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{KOH}$ ativado por 24 h a 100 °C (Curva a da Figura 6)	4,8
$\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{KOH}$ ativado em 12 h a 100 °C (Curva b da Figura 6)	27,8
Nb_2O_5 calcinado por 5 h (Curva c da Figura 6)	88,9

Com base nos resultados apresentados acima pode-se concluir que a metodologia empregada onde o catalisador foi ativado por 24 h a 100 °C foi a mais eficiente, uma vez que houve a diminuição do diâmetro médio. (LOPES *et al.*, 2015).

Na Figura 7 é mostrado os espectros de FTIR dos óleos de soja, canola, milho, girassol, crambe e palma. Pela análise dos espectros, é possível observar que esses apresentaram bandas características de ácidos carboxílicos, já que os óleos são compostos por ácidos graxos, e os ácidos graxos são ácidos carboxílicos com cadeia longa.

Ao analisar a Figura 7 pode-se perceber a absorção no comprimento de onda de 2843 e 2933 cm^{-1} referente ao modo de estiramento simétrico e assimétrico da ligação C—H de grupos metílicos; a banda intensa em 1757 cm^{-1} pode ser atribuída ao estiramento da ligação C=O; a absorção em 1485 cm^{-1} refere aos modos de deformação angular simétrica no plano para $\text{CH}_2\text{—CH}_2\text{—}$; o comprimento de onda em 1178 cm^{-1} é referente a deformação axial da ligação ligações C—O; a absorção em 1114 cm^{-1} é característica dos grupos C—O—C; a absorção no comprimento de 705 cm^{-1} é atribuída ao grupo —CH=CH— (LOPES; FASCIO, 2004).

Nos espectros da Figura 7 foram identificadas as mesmas bandas, como era esperado, já que todos são óleos vegetais e possuem os mesmos grupos funcionais em sua estrutura química.

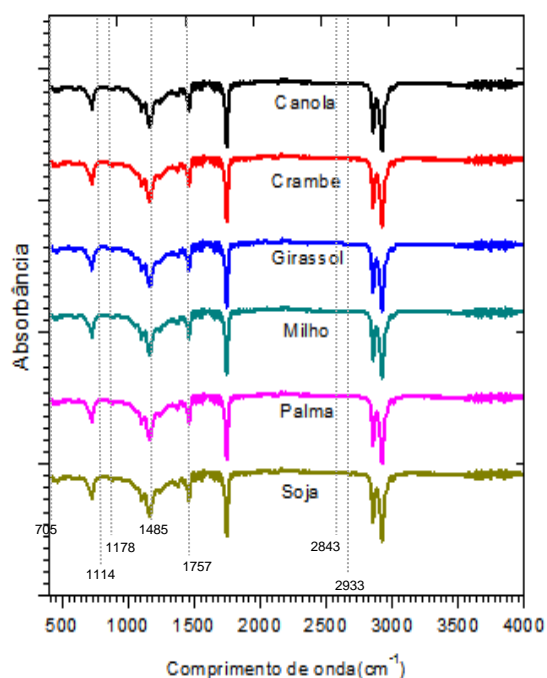


Figura 7: Espectros de FTIR dos óleos utilizados.

Nas Figuras 8 e 9 são mostrados os espectros de FTIR das reações de transesterificação realizadas nas temperaturas de 25 e 70 °C para todos os óleos utilizados.

Na Figura 8 foram analisadas as principais bandas do produto reacional na temperatura de 25 °C, mostrando que não houve nenhuma modificação em relação ao espectro do respectivo óleo de partida.

Ao analisar a Figura 9 percebeu-se uma única alteração no espectro, em que foi observado o aparecimento de uma banda de absorção no comprimento de onda de 1035 cm^{-1} , na região conhecida como “*fingerprint*” ou impressão digital de um composto que fica entre 1.400– 800 cm^{-1} (DIAS *et al.*, 2009). O pico no comprimento de onda 1035 cm^{-1} representa a absorção de energia da ligação O–C–C do éster etílico confirmando assim a formação do biodiesel (VENTURA, 2012).

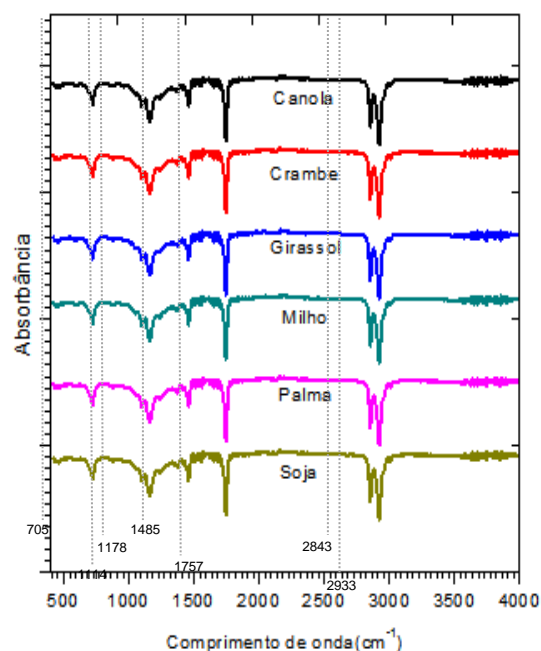


Figura 8: Espectros de FTIR do produto reacional na temperatura de 25°C.

Dessa forma, a análise por FTIR mostrou que foi possível identificar a formação de produto na temperatura reacional de 70 °C utilizada.

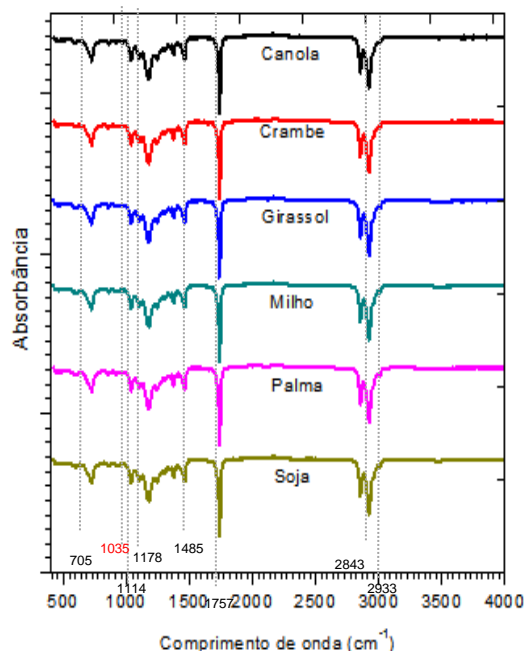


Figura 9: Espectros de FTIR do produto reacional na temperatura de 70°C.

Além da análise de FTIR também foi feita análise por CCD para as temperaturas de 25 e 70 °C. Através da CCD é possível acompanhar a evolução de reação química, eluindo a mistura em um solvente ou uma mistura deles e aplicando na placa de sílica, seguido de sua revelação. Essa revelação nos dá como informação umas manchas na placa de CCD que nos permite presumir a presença de uma nova espécie a partir de um novo sinal, diferentemente de seu material de partida. Esse pode ser caracterizado de acordo com seu fator de retenção (Rf) na placa e pode ser definido como a razão entre a distância percorrida pelo composto e a distância percorrida pelo eluente (SILVA *et al.*, 2009).

A partir das análises das placas de CCD foram calculados os Rf's do triglicerídeos e seus respectivos produtos reacionais na temperatura de 25 °C (Tabela 4).

Tabela 4. Fator de retenção das amostras de óleo e produto reacional a temperatura de 25°C.

Amostras	Rf	
	Triglicerídeo	Produto reacional
Soja	0,52	0,52
Palma	0,52	0,52
Milho	0,51	0,51
Girassol	0,50	0,50
Crambe	0,53	0,53
Canola	0,52	0,52

Comparando os Rf dos triglicerídeos e produto reacional quando utilizou uma temperatura de 25 °C pode-se perceber que não teve alteração no valor do

Rf, ou seja, não apareceu uma nova mancha, confirmando a não formação de biodiesel nesta temperatura. Também foi possível perceber que os valores de Rf são próximos, independentemente do tipo de óleo (FROEHNER; LEITHOLD; JÚNIOR, 2007).

Na Figura 10 são mostradas as placas de CCD para as reações realizadas em 25 °C, onde é possível perceber que não houve formação de produtos.

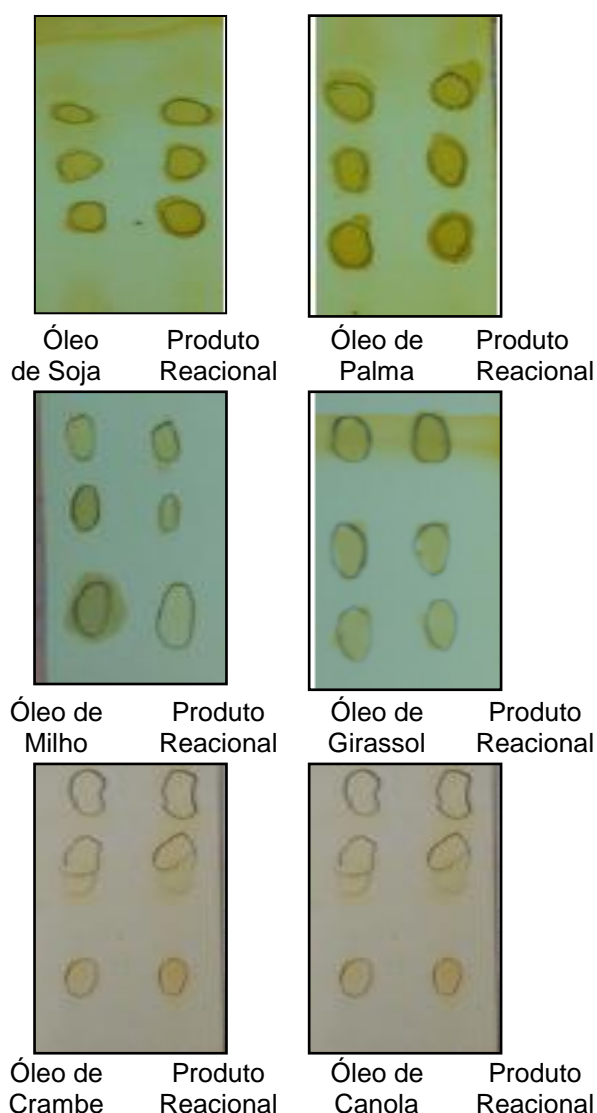


Figura 10: Placas de CCD dos óleos e do produto reacional na temperatura 25 °C.

Na Figura 11 são mostradas as placas de CCD mostrada na calculou-se o Rf dos óleos e seus respectivos produtos reacionais na temperatura de 70 °C. Os valores dos Rf da reação de 70 °C estão dispostos na Tabela 5.

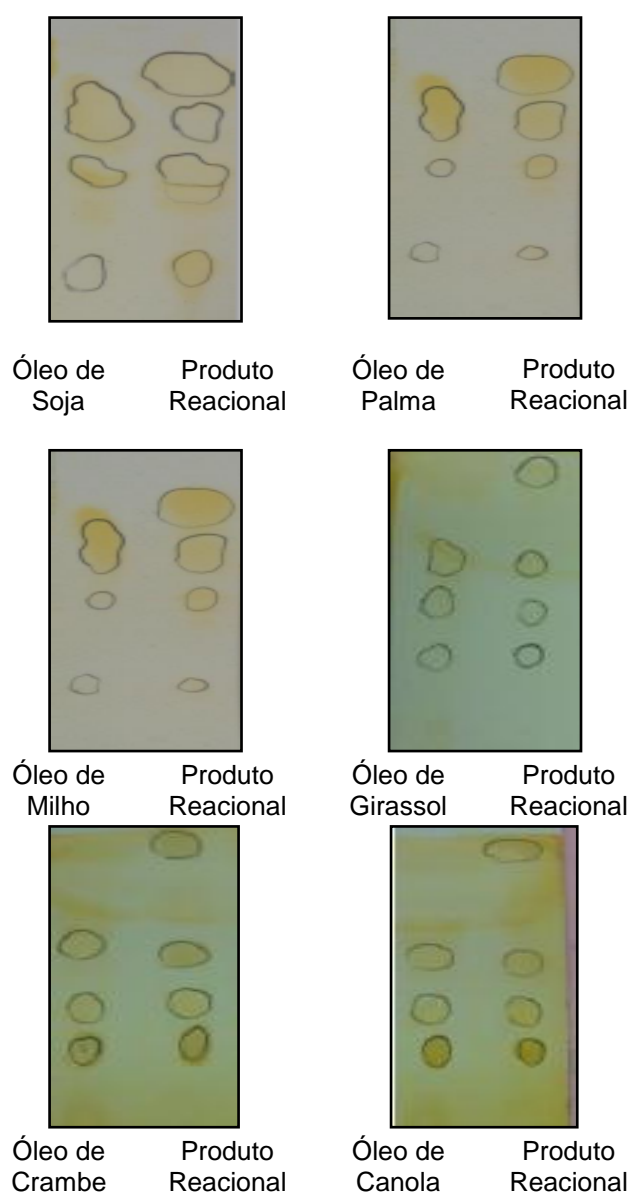


Figura 11: Placas de CCD dos óleos e do produto reacional na temperatura 100°C.

Comparando as placas da Figura 11 pode-se perceber uma nova mancha, seus valores de Rfs estão dispostos na Tabela 5. Os valores de Rf do biodiesel é

aproximadamente 0,83 (FROEHNER; LEITHOLD; JÚNIOR, 2007). Os valores do Rfs na temperatura de 70° C mostrados na Tabela 5 foram bastante semelhantes, confirmando assim a conversão dos triglicerídeos em ésteres etílicos somente para a temperatura de 70 °C. Pequenas discrepâncias podem ser atribuídas à composição da fase móvel ou ao grau de pureza dos solventes utilizados na fase (FROEHNER; LEITHOLD; JÚNIOR, 2007).

Tabela 5. Fator de retenção das amostras de óleo e produto reacional a temperatura de 70 °C.

Amostras	Fator de Retenção (Rf)	
	Triglicerídeo	Produto reacional
Soja	0,52	0,80
Palma	0,52	0,81
Milho	0,51	0,79
Girassol	0,50	0,82
Crambe	0,53	0,81
Canola	0,52	0,80

CONCLUSÃO

A partir das análises dos óleos foi possível concluir que somente o óleo de crambe apresentou índice de acidez acima do valor recomendado pela literatura, porém este fato não influenciou significativamente na reação do mesmo com o catalisador a base de nióbio. A técnica de difração de Raios-X foi utilizada com a finalidade de relacionar as fases cristalinas do catalisador em estudo com o diâmetro médio dos cristalitos. Pode-se concluir que a metodologia empregada em que o catalisador foi ativado por 24 h a

100 °C foi a mais eficiente, uma vez que houve a diminuição do diâmetro médio para 4,8 nm.

As técnicas de CCD e FTIR possibilitaram concluir que a reação de transesterificação ocorreu somente na temperatura de 70 °C para todos os óleos, permitindo concluir que tal fato se deve a necessidade de uma energia mínima de ativação, que não foi atingida na temperatura de 25 °C.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a CBMM Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração pelo óxido de níbio doado, a Fundação MS pelo óleo de crambe, a Agropalma /SP pelo óleo de palma. A Fapes e a UFES pelo auxílio financeiro.

REFERÊNCIAS

ALBERS, A. P. F. *et al.* Um método simples de caracterização de argilominerais por difração de raios-X. *Cerâmica*, v. 48, n. 305, p. 34, 2002.

ARPINI, B. H. *Estudo da preparação de biodiesel utilizando diferentes compostos de níbio como catalisadores na transesterificação de óleos vegetais e álcoois de cadeia curta*. 100f. Dissertação (Mestrado em Química), Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, 2016.

BRASIL. Casa Civil. Dispõe sobre a introdução do biodiesel na matriz energética brasileira; altera as Leis nos 9.478, de 6 de agosto de 1997, 9.847, de 26 de outubro de 1999 e dá outras providências. Decreto-Lei, n. 11.097. 13 de janeiro de 2005. Brasília, 13 de janeiro de 2005.

BROCH, D. L. *et al.* Culturas oleaginosas de outono/inverno e integração lavoura/pecuária como alternativas para região Sul de Mato Grosso do Sul. *Tecnologia e produção: soja e milho*, v. 2009, p. 183-200, 2008.

CARVALHO, A. K. F. *Síntese de biodiesel por transesterificação pela rota etílica: comparação do desempenho de catalisadores heterogêneos*. 112f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Programa de Pós-Graduação em Engenharia

Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2011.

CERNIAK, S. N. *Estudo e desenvolvimento de um capacitor eletrolítico de níbio*. 121 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais), Programa de Pós-Graduação em Ciências e Engenharia de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2012.

COLODETTI, T. V. *et al.* Crambe: aspectos gerais da produção agrícola. *Enciclopédia biosfera*, v. 8, n. 14, p. 258-269, 2012.

CREMONEZ, P. A. *et al.* Biodiesel production in Brazil: current scenario and perspectives. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 42, p. 415-428, 2015.

DIAS, B. O. *et al.* Infravermelho na caracterização de ácidos húmicos de latossolo sob efeito de uso contínuo de lodo de esgoto. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, v. 33, n. 4, p. 885-894, 2009.

FARIA, R. Q. *et al.* Qualidade fisiológica de sementes de crambe submetidas à secagem. *Revista Ciência Agronômica*, v. 45, n. 3, p. 453-460, 2014.

FAVERO C. V. B. *et al.* Caracterização e análise de catalisadores industriais de reforma a vapor de metanol e shift. In: COBEC-IC, VIII, 2009, Uberlândia. *Anais VIII COBEQ-IC*, 2009. Uberlândia. Disponível em <www.cobeqic2009.feq.ufu.br>. Acesso em 13 de outubro de 2016.

FROEHNER, S.; LEITHOLD, J.; JÚNIOR, L. F. L. Transesterificação de óleos vegetais: caracterização por cromatografia em camada delgada e densidade. *Química nova*, v. 30, n. 8, p. 2016, 2007.

FERNANDES, M. T. C.; KAWACHI, E. Y.. Influência da quantidade de amônio na síntese de nanopartículas de óxido de ferro por microemulsão. *Quim. Nova*, v. 33, n. 6, p. 1242-1246, 2010.

GHESTI, G. F. *et al.* Biodiesel production via ethylic transesterification with basic zeolites. *Química Nova*, v. 35, n. 1, p. 119-123, 2012.

GERIS, R. *et al.* Biodiesel de soja-reação de transesterificação para aulas práticas de química orgânica. *Química Nova*, v. 30, n. 5, p. 1369, 2007.

LIMA, K.F.F.; NASCIMENTO, B.Z.; COSTA, A.P.O. (2017). SÍNTESE DE BIOCOMBUSTÍVEIS A PARTIR DE DIFERENTES ÓLEOS VEGETAIS UTILIZANDO CATALISADOR HETEROGÊNEO À BASE DE NÍOBIO. *Brazilian Journal of Production Engineering* (BJPE),3 (1): 01-13. ISSN: 2447-5580.

HENKES, J. A.; LEBID, T. Óleo de Dendê na produção de biodiesel: Um estudo de caso das vantagens e desvantagens econômicas, ecológica e social da cultura desta oleaginosa para produção de biodiesel. *Gestão & Sustentabilidade Ambiental*, v. 4, n. 1, p. 416-447, 2015.

JASPER, P. S. *et al.* Comparação do custo de produção do crambe (*Crambe abyssinica* Hochst) com outras culturas oleaginosas em sistema de plantio direto. *Energia na Agricultura*, v. 25, n. 4, p. 141-153, 2010.

LOPES, O. F. *et al.* Niobium oxides: an overview of the synthesis of Nb₂O₅ and its application in heterogeneous photocatalysis. *Química Nova*, v. 38, n. 1, p. 106-117, 2015.

LOPES, W. A.; FASCIO, M. Esquema para interpretação de espectros de substâncias orgânicas na região do infravermelho. *Química Nova*, v. 27, n. 4, p. 670-673, 2004.

MEHER, L. C.; SAGAR, D. V.; NAIK, S. N. Technical aspects of biodiesel production by transesterification – A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v.10, n.1, p.248-268, 2006.

MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA. *Boletim Mensal dos Combustíveis Renováveis*, n.100, 2016.

PERES, T. B. Noções básicas de cromatografia. *Biológico*, v. 64, n. 2, p. 227-229, 2012.

PEREZ, R. S.*et al.* Óxidos Metálicos tipo espinélio como catalisadores na produção de Biodiesel a partir de óleo e gordura residual. *Acta Scientiae et Technicae*, v. 4, n. 2, 2016.

POLICANO, M. D.*et al.* Esterificação e transesterificação simultâneas do óleo de andiroba utilizando óxido de nióbio-sulfato como catalizador. *Blucher Chemical Engineering Proceedings*, v. 1, n. 3, p. 1529-1534, 2015.

REDA, S. Y. ; CARNEIRO, P.I. B.. Parâmetros físico-químicos do óleo de milho in natura e sob aquecimento calculado pelo programa proteus RMN H1. *Ciências Exatas e da Terra, Agrárias e Engenharias*, v. 12, n. 02, 2009.

SILVA, R. S. *et al.* Óleo essencial de limão no ensino da cromatografia em camada delgada. *Química Nova*, v. 32, n. 8, p. 2234-2237, 2009.

VENTURA M. S. *Uso da Espectroscopia Óptica e Espectrometria de Lente Térmica no Estudo de Blendas Óleo-Biodiesel e Biodiesel-Diesel*. 89f. Dissertação (Mestrado em Recursos Naturais), Programa de Pós-Graduação em Recursos Naturais, Universidade Estadual do Mato Grosso do Sul, Mato Grosso do Sul, 2012.

TEIXEIRA, R. F. A. P. *et al.* Produtividade e logística na produção de biodiesel. *Ensaio FEE*, v. 31, n. 1, 2010.