

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ  
CENTRO DE TECNOLOGIA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**SÍNTESE DE CATALISADORES DE CÁLCIO SUPORTADO  
EM ALUMINA E NIÓBIA VISANDO À SÍNTESE DE  
ÉSTERES ETÍLICOS A PARTIR DO ÓLEO DE CRAMBE**

**Paulo Sergio Theodoro**

**Tese de Doutorado submetida ao  
Programa de Pós-graduação em  
Engenharia Química da Universidade  
Estadual de Maringá como parte  
integrante do requisito para obtenção do  
grau de Doutor em Engenharia Química,  
na área de concentração de  
Desenvolvimento de Processos.**

Maringá - PR – Brasil

Agosto 2016

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ  
CENTRO DE TECNOLOGIA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**SÍNTESE DE CATALISADORES DE CÁLCIO SUPORTADO  
EM ALUMINA E NIÓBIA VISANDO À SÍNTESE DE  
ÉSTERES ETÍLICOS A PARTIR DO ÓLEO DE CRAMBE**

Paulo Sergio Theodoro

Engenheiro Químico, UNIOESTE, 2003.

Mestre em Engenharia Química, UNIOESTE, 2010

Orientadores: Prof. Dr. Pedro Augusto Arroyo

Prof. Dr. Edson Antonio da Silva

Tese de Doutorado submetida ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química da Universidade Estadual de Maringá como parte integrante do requisito para obtenção do grau de Doutor em Engenharia Química, na área de concentração de Desenvolvimento de Processos.

Maringá - PR – Brasil

Agosto 2016

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)  
(Biblioteca Central - UEM, Maringá, PR, Brasil)

T388s      Theodoro, Paulo Sergio  
            Síntese de catalisadores de cálcio suportado em alumina e nióbia visando à síntese de ésteres etílicos a partir do óleo de crambe / Paulo Sérgio Theodoro -- Maringá, 2016.  
            172 f. : il., color., fotos, figs., tabs.

            Orientador: Prof. Dr. Pedro Augusto Arroyo.  
            Co-orientador: Prof. Dr. Edson Antonio da Silva.  
            Tese (doutorado) - Universidade Estadual de Maringá, Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, 2016.

            1. Óxido de cálcio. 2. Catálise heterogênea. 2. Biocombustível. 3. Transesterificação. I. Arroyo, Pedro Augusto, orient. II. Silva, Edson Antonio da, coorient. III. Universidade Estadual de Maringá. Centro de Tecnologia. Departamento de Engenharia Química. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. IV. Título.

CDD 21.ed. 660.2995

AHS

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ  
CENTRO DE TECNOLOGIA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

Esta é a versão final da Tese de Doutorado apresentada por Paulo Sergio Theodoro, perante a Comissão Julgadora do Curso de Doutorado em Engenharia Química em 26 de Agosto de 2016.

COMISSÃO JULGADORA



Prof. Dr. Pedro Augusto Arroyo  
Orientador / Presidente



Prof. Dr. Edson Antônio da Silva  
Coorientador



Prof. Dr. Helton José Alves  
Membro



Profª Drª Tatiana Rodrigues da Silva Baumgärtner  
Membro



Prof. Dr. Fabiano Bisinella Scheufele  
Membro



Prof. Dr. Nêhemias Curvelo Pereira  
Membro

Ao Divino Pai Eterno  
À Mãe Aparecida  
Querido São José  
Meu Anjo da Guarda  
À minha família

## **Agradecimentos**

Ao Deus Altíssimo por tudo

A minha esposa Joseane e filhas Taylla e Taynara pelos incentivos e compreensão

A minha mãe Arnalda pelos conselhos incentivos e orações

Aos meus irmãos e irmãs e toda a família pela presença, amizade e companheirismo.

À UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ

–Departamento de Engenharia Química

À UNIVERSIDADE ESTADUAL DO OESTE DO PARANÁ

–Departamento de Engenharia Química

Ao Professor Dr. Doutor Pedro Augusto Arroyo pela orientação e ensinamentos

Ao Professor Dr. Doutor Edson Antonio da Silva pela coorientação e conselhos

Aos amigos acadêmicos e companheiros de laboratórios (LCHBIO, LAT,LPS) e estrada pelos conhecimentos e ideias compartilhadas

A todos os professores do Curso de Doutorado em Engenharia Química que se empenharam em repassar seus conhecimentos contribuindo na minha formação

# **SÍNTESE DE CATALISADORES DE CÁLCIO SUPORTADO EM ALUMINA E NIÓBIA VISANDO À SÍNTESE DE ÉSTERES ETÍLICOS A PARTIR DO ÓLEO DE CRAMBE**

**AUTOR: PAULO SERGIO THEODORO**

**ORIENTADORES: PROF. PEDRO AUGUSTO ARROYO**

**PROF. EDSON ANTONIO DA SILVA**

Tese de Doutorado; Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química; Universidade Estadual de Maringá; Av. Colombo, 5790, Bloco E-46, Sala 11 ; CEP 87020-900 – Maringá-PR-Brasil, defendida em 26 de Agosto, 2016.

## **RESUMO**

Na busca por fontes de energia renováveis e que possam vir a substituir as fontes de origem fóssil, o biodiesel pode se tornar uma excelente alternativa para atender as demandas energéticas de todo mundo. Atualmente grande parte da produção brasileira de biodiesel é realizada por métodos de produção via catálise homogênea, no entanto esta apresenta alguns desafios. Portanto é importante o desenvolvimento de catalisadores heterogêneos visando a viabilidade da produção do biodiesel. Sendo assim, neste estudo o objetivo geral foi sintetizar por impregnação e por dispersão em fase sólida os catalisadores bifuncionais a base de óxido de cálcio utilizando como suportes a gama alumina e o óxido de nióbio e aplicar na produção de éster etílico a partir do óleo de crambe via reação de transesterificação bem como também aplicar na esterificação do ácido oléico. O CaO foi depositado sobre a  $\gamma$ -alumina ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) e sobre o pentóxido de nióbio ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ) nos seguintes teores mássicos 5, 10, 20, 30%. Estes suportes apresentam estabilidade térmica, sítios ácidos, sítios básicos, elevada área específica e facilidade de controle das propriedades texturais, enquanto que CaO possui alta basicidade, baixa solubilidade e nas reações de transesterificação bom desempenho. Todos os catalisadores produzidos e os suportes foram caracterizados em relação as suas propriedades químicas, morfológicas e estruturais, dentre elas: microscopia eletrônica de varredura (MEV), difração de raios X (DRX), espectroscopia no infravermelho (FT-IR), adsorção/dessorção de nitrogênio, dessorção a temperatura programada da amônia TPD ( $\text{NH}_3$ ) e dessorção a temperatura programada do dióxido de carbono TPD ( $\text{CO}_2$ ). Os catalisadores

suportados em alumina apresentaram área específica na faixa de 13 a 144 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> e concentração de sítios ácidos variando de 0,15 a 2 mmol NH<sub>3</sub> g<sup>-1</sup> e sítios básicos entre 0,2 a 0,8 u.a.m g<sup>-1</sup>. Com base nestas duas propriedades e priorizando os maiores valores tem-se que, dos catalisadores produzidos por impregnação foi selecionado o CP62(10%CaO/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) e por dispersão foi o catalisador CP68(10%CaO/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Os catalisadores suportados em pentóxido de nióbio (Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) apresentaram área específica na faixa de 67 a 96 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> e concentração de sítios ácidos e básicos variando respectivamente em 0,25 a 0,39 mmol NH<sub>3</sub> g<sup>-1</sup> e 0,92 a 1,79 u.a.m g<sup>-1</sup>. Assim usando os mesmos critérios anteriores o catalisador CP72 (10%CaO/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) foi selecionado para as avaliações catalíticas. Os experimentos de transesterificação foram realizados com óleo de crambe bruto nas seguintes condições reacionais: razão de óleo:álcool etílico em 1:10, 10%(m/m) de catalisador em relação a massa de óleo, temperatura em 150°C e 800 rpm em microreatores de vidro. Nesta etapa somente o catalisador CP68(10%CaO/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) apresentou rendimento considerável, 41,28% em éster etílico, os outros catalisadores e também o suporte γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> apresentaram rendimentos inferiores a 3%. Posteriormente o catalisador CP68(10%CaO/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) foi avaliado em outras condições reacionais com óleo de crambe neutralizado e também óleo de crambe bruto. Estas reações de transesterificação foram conduzidas nas temperaturas de 120, 150 e 180 °C, razão de óleo:álcool etílico em 1:10, 6% (m/m) de catalisador em relação a massa de óleo a 1440 rpm. Nestas condições foram obtidos rendimentos na faixa de 55,49% a 82,84% em éster etílico com o óleo de crambe neutralizado e 18,66 a 40,14% com o óleo de crambe bruto. Não foi detectada a atividade de lixiviação do catalisador. Assim o catalisador selecionado mostrou alto rendimento na reação de transesterificação do óleo de crambe neutralizado, apresentando grande potencial para produção do éster etílico a partir do óleo de crambe.

Palavras-chave: óxido de cálcio, catálise heterogênea, biocombustível, transesterificação.

# **CALCIUM CATALYST SYNTHESIS SUPPORTED ON ALUMINA AND NIOBIA AIMED AT ESTERS SYNTHESIS ETÍLICOS FROM OIL CRAMBE**

**AUTHOR: PAULO SERGIO THEODORO**

**SUPERVISORS: PROF. D.SC. PEDRO AUGUSTO ARROYO**

**PROF. D.SC. EDSON ANTONIO DA SILVA**

D.Sc. Thesis; Chemical Engineering Graduate Program; State University of Maringá; Av. Colombo, 5790, BL E46 - 09; CEP: 87020-900 - Maringá - PR, Brazil, defended in August 26<sup>th</sup>, 2016.

## **ABSTRACT**

In the search for renewable energy sources and which may replace the sources of fossil fuels, biodiesel can become an excellent alternative to meet the energy demands of everyone. Currently much of the Brazilian production of biodiesel is carried out by methods of production via homogeneous catalysis; however this process presents some challenges. Thus, the development of heterogeneous catalysts is of a huge importance, aiming at the viability of biodiesel production. As a result, this paper purpose was synthesized – by impregnation and dispersion in the solid phase – the bifunctional catalysts based on calcium oxide using as substrates the gamma alumina and niobium oxide and applied in the production of ethyl ester from the crambe oil through transesterification reaction and also apply in the esterification of oleic acid. The CaO was deposited on the  $\gamma$ -alumina ( $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) and the niobium pentoxide (Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) in mass flow levels following 5, 10, 20, 30%. These supports show thermal stability, acidic sites, basic sites, high specific area and ease of control of textural properties, while CaO has a high basicity, low solubility and good performance in transesterification reactions. All produced catalysts and supports were characterized regarding their chemical, morphological and structural properties, such as: scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD), infrared spectroscopy (FT-IR), adsorption / nitrogen desorption temperature programmed desorption of ammonia TPD(NH<sub>3</sub>) and temperature programmed desorption of carbon dioxide TPD(CO<sub>2</sub>). The catalyst supported on alumina showed specific area in the range 13 to 144 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup> and the concentration of acid sites ranging from 0,15 to 2 mmol g<sup>-1</sup>NH<sub>3</sub> and basic sites from 0,2 to 0,8 u.a.m g<sup>-1</sup>. Based on these

two properties and prioritizing the highest values we have that, the catalysts produced by impregnation was selected the CP62 (10%CaO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) and dispersion was the catalyst CP68 (10%CaO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). ). The catalysts supported on niobium pentoxide (Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) had a specific area in the range 67- 96 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> and concentration of acid and base sites ranging respectively at 0,25 to 0,39 mmol g<sup>-1</sup> NH<sub>3</sub> and 0,92 to 1,79 u.a.m g<sup>-1</sup>. So using the same criteria the previous CP72 catalyst (10% CaO/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) was selected for the catalytic evaluations. The transesterification experiments were performed with crude crambe oil under the following reaction conditions: oil ratio: 1:10 ethyl alcohol 10% (m/m) of the catalyst relative to the oil mass, temperature 150 °C and 800 rpm in glass microreactors. In this step only the CP68 catalyst (10% CaO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) showed considerable yield, 41,28% of ethyl ester, other catalysts and also the Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> and  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> support had lower yields than 3%. Subsequently the catalyst CP68 (10%CaO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) was evaluated in other reaction conditions with neutralized crambe oil and crambe also crude oil. These transesterification reactions were conducted at temperatures of 120, 150 and 180 °C, ratio of oil: ethanol 1:10, 6% (m/m) of the catalyst relative to mass of oil to 1440 rpm. Accordingly yields obtained were in the range of 55,49% to 82,84% of ethyl ester with crambe oil neutralized and 18,66 to 40,14% with the crude crambe oil. There was no detectable leaching the catalyst activity. Hence, the catalyst selected showed a high yield in the transesterification reaction of the neutralized crambe oil, presenting great potential for production of ethyl ester from crambe oil

Key words: calcium oxide, heterogeneous catalysis, biofuel , transesterification

## SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	21
2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	24
2.1 Catálise	24
2.2 Catalisadores suportados	24
2.3 Óxido de Cálcio (CaO) Fase ativa	25
2.4 Alumina	28
2.4.1 Morfologia da Alumina	28
2.4.2 Aluminas de Transição	29
2.5 $\gamma$ -alumina	31
2.5.1 Estrutura da $\gamma$ -alumina	31
2.5.2 Superfície da $\gamma$ -alumina	32
2.5.3 Propriedades ácido-base da alumina	33
2.5.4 Interação dos óxidos metálicos com a superfície da $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	34
2.6 Pentóxido de Nióbio (Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )	35
2.6.1 Estruturas do óxido de nióbio	35
2.6.2 Acidez do Óxido de Nióbio	36
2.7 Preparação dos Catalisadores	37
2.7.1 Impregnação	37
2.7.2 Dispersão	37
2.8 Caracterização dos catalisadores	38
2.8.1 Difração de raios X (DRX)	38
2.8.2 Dessorção da amônia a temperatura Programada (TPD/NH <sub>3</sub> e TPD/CO <sub>2</sub> )	39
2.8.3 Dessorção a temperatura programada TPD(NH <sub>3</sub> )	39
2.8.4 Dessorção a temperatura programada dióxido de carbono(TPD CO <sub>2</sub> )	40
2.8.5 Caracterização Textural	40
2.8.6 Isotermas	41
2.8.7 Análise térmica	43
2.8.8 Microscopia Eletrônica (MEV).	43
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	45
3.1 Produção do catalisador óxido de cálcio (CaO)	45
3.2 Produção do suporte catalítico óxido de nióbio (Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )	46
3.3 Produção do suporte catalítico óxido de alumina ( $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	47
3.4 Produção de catalisadores suportados pelo óxido de nióbio (Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )	47
3.5 Produção de catalisadores suportados em alumina (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	49
3.6 Biodiesel	51

3.7	Óleo de Crambe	51
3.8	Reação de transesterificação	54
3.8.1	Catálise homogênea	54
3.8.2	Catálise heterogênea	54
3.8.3	Transesterificação catalisada por sítios de Brønsted-Lowry	55
3.8.4	Transesterificação catalisada por sítios de Lewis	55
3.8.5	Mecanismo da reação de transesterificação catalisada por CaO	57
3.9	Produção de biodiesel por catálise heterogênea	58
3.9.1	Avaliação catalítica do CaO na reação de transesterificação	59
3.9.2	Avaliação catalítica dos catalisadores suportados pela alumina na reação de transesterificação	59
3.9.3	Avaliação Catalítica dos Catalisadores suportados pelo óxido de nióbio na reação de transesterificação	61
3.10	Considerações finais da Revisão Bibliográfica	62
4.	Materiais e Métodos	65
4.1	Preparo dos catalisadores	65
4.1.1	Síntese dos Suportes	66
4.1.2	Preparo da fase ativa (CaO)	67
4.1.3	Síntese dos Catalisadores suportados em $\gamma$ -alumina ( $XCaO/\gamma-Al_2O_3$ )	67
4.1.4	Síntese dos Catalisadores Suportados em pentóxido de nióbio ( $XCaO/\gamma-Nb_2O_5$ )	69
4.2	Caracterização dos catalisadores e suporte	69
4.2.1	Análise Termogravimétrica (TGA)	69
4.2.2	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	70
4.2.3	Difração de raios X (DRX)	70
4.2.4	Espectroscopia no infravermelho (IR)	70
4.2.5	Fisissorção de Nitrogênio	70
4.3	Dessorção a Temperatura Programada (TPD)	71
4.3.1	Dessorção a Temperatura programada de amônia TPD ( $NH_3$ )	71
4.3.2	Dessorção a Temperatura programada de dióxido de carbono (TPD $CO_2$ )	72
4.4	Caracterização do óleo de crambe	73
4.4.1	Determinação do Índice de Acidez	73
4.4.2	Determinação da composição de Ácidos Graxos do Óleo	74
4.4.3	Determinação da Massa Molar do Óleo	74
4.5	Neutralização	75
4.6	Desempenho dos catalisadores	76
4.6.1	Reação de esterificação	76

4.6.2	Reação de Transesterificação _____	77
4.6.3	Esquema da unidade experimental _____	77
4.6.4	Preparação da amostra _____	78
4.7	Análises Cromatográficas _____	79
4.7.1	Cálculo da quantificação dos Produtos de Reação _____	79
4.8	Avaliação da Lixiviação do catalisador _____	80
4.9	Fluorescência de Raios X por Reflexão Total (TXRF) _____	80
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO _____	81
5.1	Análise Termogravimétrica –TGA-( $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) _____	81
5.1.1	Suporte Alumina ( $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )-CP27 _____	81
5.1.2	Catalisadores impregnados com óxido de cálcio utilizando como suporte a $\gamma$ -alumina e Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O como precursor do CaO _____	83
5.1.3	TGA Catalisadores sintetizados pela dispersão CaO sobre a $\gamma$ -alumina	84
5.2	Análise Termogravimétrica -TGA – (Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ) _____	87
5.2.1	Suporte pentóxido de nióbio (Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )-CP28 _____	87
5.2.2	Catalisadores sintetizados pela dispersão CaO do sobre o Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> . ____	88
5.3	Difratometria de raios X (DRX)-(Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) _____	90
5.3.1	Suporte Alumina ( $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )-CP27 _____	92
5.3.2	Catalisadores impregnados com óxido de cálcio utilizando como suporte a $\gamma$ -alumina e Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O como precursor do CaO _____	92
5.3.3	Catalisadores sintetizados pela dispersão CaO sobre a $\gamma$ -alumina ____	94
5.4	Difratometria de raios X (DRX)- (Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ) _____	95
5.4.1	Suporte Pentóxido de Nióbio (Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )-CP28 _____	95
5.4.2	Catalisadores sintetizados pela dispersão CaO do sobre o Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ____	95
5.5	Espectroscopia no Infravermelho - (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) _____	96
5.5.1	Suporte Alumina ( $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )-CP27 _____	97
5.5.2	Catalisadores impregnados com óxido de cálcio utilizando como suporte a $\gamma$ -alumina e Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O como precursor do CaO. _____	98
5.5.3	Catalisadores sintetizados pela dispersão CaO sobre a $\gamma$ -alumina _	100
5.6	Espectroscopia no Infravermelho-(Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ) _____	101
5.6.1	Suporte pentóxido de nióbio (Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )-CP28 _____	101
5.6.2	Catalisadores sintetizados pela dispersão CaO sobre o Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> _____	102
5.7	Isotermas de Adsorção/Dessorção de nitrogênio-(Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) _____	105
5.7.1	Suporte Alumina ( $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )-CP27 _____	105
5.7.2	Catalisadores impregnados com óxido de cálcio utilizando como suporte a $\gamma$ -alumina e Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O como precursor do CaO _____	106
5.7.3	Catalisadores sintetizados pela dispersão do CaO sobre a $\gamma$ -alumina	108

5.8	Isotermas de Adsorção/Dessorção de nitrogênio-(Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ) _____	110
5.8.1	Suporte pentóxido de nióbio (Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )-CP28 _____	110
5.8.2	Catalisadores sintetizados pela dispersão CaO sobre o Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ____	112
5.9	Microscopia eletrônica de varredura MEV-(Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) _____	113
5.9.1	Suporte Alumina (γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )-CP27 _____	113
5.9.2	Catalisadores impregnados com óxido de cálcio utilizando como suporte a γ-alumina e Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O como precursor do CaO _____	114
5.9.3	Catalisador sintetizado pela dispersão CaO sobre a γ-alumina ____	115
5.10	Microscopia eletrônica de varredura (MEV)- (Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ) _____	116
5.10.1	Suporte pentóxido de nióbio (Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )-CP28 _____	116
5.10.2	Catalisador CP71(5%CaO/Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ). _____	117
5.11	Dessorção a temperatura programada TPD(NH <sub>3</sub> )-(Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) _____	118
5.11.1	Suporte Alumina (γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )-CP27 _____	118
5.11.2	Catalisadores impregnados com óxido de cálcio utilizando como suporte a γ-alumina e Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O como precursor do CaO _____	120
5.11.3	Catalisadores sintetizados pela dispersão CaO sobre a γ-alumina	122
5.12	Dessorção a temperatura programada TPD(NH <sub>3</sub> )-(Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ) _____	124
5.12.1	Suporte pentóxido de nióbio (Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )-CP28 _____	124
5.12.2	Catalisadores sintetizados pela dispersão CaO sobre o Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ____	125
5.13	Dessorção a temperatura programada de dióxido de carbono TPD(CO <sub>2</sub> ) – (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	127
5.13.1	Suporte Alumina (γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )-CP27 _____	127
5.13.2	Catalisadores impregnados com óxido de cálcio utilizando como suporte a γ-alumina e Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O como precursor do CaO _____	129
5.13.3	Catalisadores sintetizados pela dispersão CaO sobre a γ-alumina	131
5.14	Dessorção a temperatura programada do dióxido de carbono TPD (CO <sub>2</sub> )-(Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )	134
5.14.1	Suporte pentóxido de nióbio (Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )-CP28 _____	134
5.14.2	Catalisadores sintetizados pela dispersão CaO sobre o Nb <sub>2</sub> O ____	135
5.15	Resumo dos resultados das propriedades texturais e concentração de sítios dos catalisadores _____	137
5.15.1	Catalisadores formados pelo (CaO/ γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) _____	137
5.15.2	Catalisadores Suportados em Óxido de nióbio (CaO/Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ) ____	141
5.16	Seleção dos Catalisadores _____	144
5.17	Caracterização do óleo de crambe _____	144
5.17.1	Determinação do índice de acidez _____	144
5.17.2	Determinação da Massa molar do óleo bruto _____	144
5.18	Avaliação catalítica _____	146

5.18.1	Reação de esterificação _____	146
5.18.2	Reação de transesterificação _____	147
5.18.3	Formação de ésteres insolúveis (ceras) como subproduto _____	150
5.19	Sítios ácidos de Brønsted e sítios ácidos Lewis _____	151
5.20	Avaliação da composição do catalisador CP68(10%CaO/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ).____	153
5.21	Avaliação da Lixiviação do catalisador CP68(10%CaO/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ). _____	154
6.	CONCLUSÕES _____	155
7.	REFERÊNCIAS _____	157
8.	ANEXOS _____	170

## Lista de Figuras

Figura 2.1 Estrutura do sal de rocha arranjo CFC _____	25
Figura 2.2 Mudanças na basicidade, área específica e percentagem de _____	26
Figura 2.3 Sequência de formação de aluminas de transição via tratamento térmico _____	29
Figura 2.4 Difratogramas de raios X das diferentes fases da alumina ativada. ____	30
Figura 2.5 (a) Modelo de esferas para $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , as esferas vermelhas representam o alumínio (b) Mesmo modelo, mostrando os poliedros dos alumínio tetraedros e octaedros. _____	32
Figura 2.6 Desidroxilação da Alumina. _____	34
Figura 2.7 Efeito da temperatura na formação de sítios na alumina _____	34
Figura 2.8 Difratorômetro de raios-X _____	38
Figura 2.9 Tipos de Isotermas e histereses _____	42
Figura 3.1 Reação de transesterificação de um triacilglicerídeo _____	54
Figura 3.2 Protonação do grupo carbonila de materiais graxos por um ácido de Brönsted-Lowry. _____	55
Figura 3.3 Mecanismo de esterificação em meio heterogêneo. "L" representa o sítio ácido de Lewis e "R", o radical do ácido graxo _____	56
Figura 3.4 Mecanismo de transesterificação em meio heterogêneo. "B" representa o sítio básico de Lewis, "R" e "R <sub>L</sub> " são radicais _____	57
Figura 3.5 Rota da reação de transesterificação de triglicerídeos com metanol utilizando CaO _____	58
Figura 4.1 Fluxograma da sintetização dos catalisadores _____	65
Figura 4.2 Fluxograma do processo utilizado para a produção de éster etílico ____	77
Figura 4.3 Esquema da unidade experimental das reações _____	78
Figura 5.1 Curvas de TG e DTG do suporte $\gamma$ -alumina. _____	82
Figura 5.2 Curvas de TG e DTG dos catalisadores a) CP61, b) CP62, c) CP63 e d)CP64 suportados em $\gamma$ -alumina por impregnação _____	83

Figura 5.3 Curvas de TG e DTG do nitrato de cálcio _____	84
Figura 5.4 Curvas de TG e DTG para os catalisadores CP67,CP68,CP69,CP70 suportados em $\gamma$ -alumina por dispersão _____	85
Figura 5.5 Estrutura $\gamma$ -Alumina _____	87
Figura 5.6 Curvas de TGA e DTG do suporte $\text{Nb}_2\text{O}_5$ _____	88
Figura 5.7 Curvas de TG e DTG dos catalisadores CP71(5% $\text{CaO}/\text{Nb}_2\text{O}_5$ ), CP72(10% $\text{CaO}/\text{Nb}_2\text{O}_5$ ), CP73(20% $\text{CaO}/\text{Nb}_2\text{O}_5$ ), CP74(30% $\text{CaO}/\text{Nb}_2\text{O}_5$ ) _____	89
Figura 5.8 Difractograma de Raio X das aluminas: (a) CPA-gibbsita, _____	90
Figura 5.9 Difractograma de Raio X gibbsita. _____	91
Figura 5.10 Difractograma de Raio X boemita _____	91
Figura 5.11 Difractograma de Raio X da gama- alumina _____	92
Figura 5.12 Difractograma de Raio X (a) CP64(30% $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ) _____	93
Figura 5.13 Difractograma de Raio-X (a) CP70(30% $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ) _____	94
Figura 5.14 Difractograma de Raio X $\text{Nb}_2\text{O}_5$ _____	95
Figura 5.15 Difractograma de Raio X, (a) CP74, (b) CP73, (c) CP72, (d) CP71 ____	96
Figura 5.16 Espectros FT-IR da alumina: gibbsita antes do tratamento termico, $\gamma$ -Alumina (CP27) pós tratamento térmico. _____	97
Figura 5.17 Espectro FT-IR da $\gamma$ -alumina e catalisadores CP27, CP61, CP62, CP63 e CP64. _____	98
Figura 5.18 Espectro FT-IR da $\gamma$ -alumina e catalisadores CP67, CP68, CP69 e CP70. _____	100
Figura 5.19 Espectros FT-IR do Óxido de Nióbio: CPN: Óxido de Nióbio antes do tratamento térmico, CP28: Óxido de Nióbio pós tratamento térmico. _____	102
Figura 5.20 Espectros FT-IR do Suporte CP28( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ) catalisadoresCP71(5% $\text{CaO}/\text{Nb}_2\text{O}_5$ ),CP72(10% $\text{CaO}/\text{Nb}_2\text{O}_5$ ),CP73(20% $\text{CaO}/\text{Nb}_2\text{O}_5$ ) e CP74(30% $\text{CaO}/\text{Nb}_2\text{O}_5$ ). _____	103

Figura 5.21 Espectros FT-IR na região de $1400\text{ cm}^{-1}$ do Suporte CP28( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ) e catalisadores CP71(5%CaO/ $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ), CP72(10%CaO/ $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ), CP73(20%CaO/ $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ), CP74(30%CaO/ $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ) e CaO puro. _____	104
Figura 5.22 (a) Isoterma de adsorção/dessorção de nitrogênio da $\gamma$ -Alumina ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) (b) Distribuição do tamanho de poros. _____	105
Figura 5.23 Isotermas de adsorção e distribuição do volume de poro dos catalisadores (a) CP61, (b) CP62, (c) CP63 e (d) CP64. _____	107
Figura 5.24 Isotermas de adsorção e distribuição de poro dos catalisadores (a) CP67, (b) CP68, (c) CP69 e (d) CP70. _____	109
Figura 5.25 Isoterma de adsorção dessorção e distribuição de poros do suporte ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ )CP28. _____	111
Figura 5.26 Isoterma de adsorção dessorção e distribuição de poros dos catalisadores (a) CP71(5%CaO/ $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ), (b) CP72(10%CaO/ $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ), (c) _____	112
Figura 5.27 Micrografia das partículas da $\gamma$ -Alumina(CP27) _____	114
Figura 5.28 Micrografias das partículas do catalisador CP61(5%CaO/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) _	115
Figura 5.29 Micrografias das partículas do Catalisador CP67 (a) 100x; (b) 1000x	116
Figura 5.30 Micrografia do suporte $\text{Nb}_2\text{O}_5$ (a) 100x, (b) 500x, (c) 2000x. _____	117
Figura 5.31 Micrografia do catalisador CP71(5%CaO/ $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ) (a) x100, (b) x500,	118
Figura 5.32 TPD( $\text{NH}_3$ ) do suporte $\gamma$ -Alumina ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ). _____	119
Figura 5.33 TPD de $\text{NH}_3$ para os catalisadores (a) CP61, (b) CP62, (c) CP63 e (d) CP64. _____	120
Figura 5.34 TPD de $\text{NH}_3$ dos catalisadores (a) CP67, (b) CP68, (c) CP69 e (d)CP70 _____	122
Figura 5.35 Curvas de dessorção da amônia a temperatura programada do ____	124
Figura 5.36 Curvas de dessorção da amônia a temperatura programada dos catalisadores (a) CP71, (b) CP72, (c) CP73 e (d) CP74. _____	125
Figura 5.37 TPD( $\text{CO}_2$ ) do suporte $\gamma$ -Alumina _____	128
Figura 5.38 TPD( $\text{CO}_2$ ) dos catalisadores (a) CP61, (b) CP62, (c) CP63 e (d) CP64. _____	129

Figura 5.39 TPD(CO <sub>2</sub> ) dos catalisadores (a) CP67, (b) CP68, (c) CP69, (d) CP70	132
Figura 5.40 Curvas da dessorção do dióxido de carbono a temperatura programada para o suporte pentóxido de nióbio (Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )	134
Figura 5.41 Curvas da dessorção do dióxido de carbono a temperatura programada dos catalisadores (a) CP71(5% CaO/Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ),	135
Figura 5.42 Concentração e classificação dos sítios ácidos dos catalisadores suportados em gama-alumina (X CaO/ γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ).	139
Figura 5.43 Concentração e classificação dos sítios básicos dos catalisadores suportados em gama-alumina (XCaO/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ).	140
Figura 5.44 Concentração e classificação dos sítios ácidos dos catalisadores CP71, CP72, CP73 e CP74 suportados em pentóxido de nióbio (XCaO/Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )	142
Figura 5.45 Concentração e classificação dos sítios básicos dos catalisadores CP71(5% CaO/Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ), CP72(10%CaO/Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ), CP73(20%CaO/Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ) e CP74(30%CaO/Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ) e o suporte.	143
Figura 5.46 Espectros FT-IR do ácido oléico e produtos da reação de esterificação	147
Figura 5.47 Rendimento em éster etílico na reação de transesterificação do óleo de crambe bruto	148
Figura 5.48 Rendimento em éster etílico da reação de transesterificação catalisada pelo CP68 com óleo de crambe bruto e neutralizado.	149
Figura 5.49 Espectro FT-IR da ceras do óleo de crambe e padrões comparativos	151
Figura 5.50 Espectro FT-IR da espécie formada pela adsorção da piridina no catalisador CP68(10%CaO/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) (a) Lewis e Bronsted; (b) Lewis	152

### Lista de Tabela

Tabela 2.1. Fases e estruturas cristalinas do $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ formadas em _____	36
Tabela 2.2 Características e interpretações dos tipos de curva de histerese _____	43
Tabela 3.1 Comparação em ácidos graxos (%) do óleo de crambe _____	53
Tabela 3.2 Atividades dos catalisadores suportados em alumina, impregnados por diferentes precursores. _____	60
Tabela 3.3 Teor de éster metílico, na transesterificação heterogênea _____	61
Tabela 5.1 Comparação entre bandas dos espectros FT-IR para os catalisadores CP61, CP62, CP63, CP64 e suporte CP27 _____	99
Tabela 5.2 Comparação entre bandas dos espectros FT-IR para os catalisadores CP67, CP68, CP69, CP70 e suporte CP27 _____	101
Tabela 5.3 Comparação entre bandas dos espectros FT-IR para os catalisadores CP71, CP72, CP73, CP74 e suporte CP28. _____	104
Tabela 5.4 Propriedades texturais e estruturais do suporte ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) _____	106
Tabela 5.5 Propriedades texturais e estruturais dos catalisadores CP61, CP62, CP63 e CP64. _____	108
Tabela 5.6 Propriedades texturais e estruturais dos catalisadores CP67, CP68, CP69 e CP70. _____	109
Tabela 5.7 Propriedades texturais do suporte CP28( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ). _____	111
Tabela 5.8 Propriedades texturais e morfológicas dos catalisadores CP71(5%CaO/ $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ), CP72(10%CaO/ $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ), CP73(20%CaO/ $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ) e _____	113
Tabela 5.9 Concentração de sítios ácidos presente na superfície do suporte $\gamma$ -alumina. _____	119
Tabela 5.10 Concentração dos sítios ácidos na superfície dos catalisadores CP61(5%CaO/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ), CP62(10%CaO/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ), CP63(20%CaO/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) e CP64(30%CaO/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) _____	121
Tabela 5.11 Concentração de sítios ácidos na superfície do catalisador CP67, CP68, CP69 e CP70. _____	123
Tabela 5.12 Concentração de sítios ácidos na superfície do suporte $\text{Nb}_2\text{O}_5$ _____	124

Tabela 5.13 Concentração dos sítios ácidos dos catalisadores CP71(5%CaO/Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ); CP72(10% CaO/Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> );CP73(20% CaO/Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> );CP74(30% CaO/Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ).	127
Tabela 5.14 Concentração de sítios básicos presente na superfície do suporte $\gamma$ -alumina	128
Tabela 5.15 Concentração dos sítios básicos na superfície dos catalisadores CP61,CP62,CP63 e CP64	130
Tabela 5.16 Concentração dos sítios básicos na superfície dos catalisadores CP67,CP68,CP69,CP70(CaO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	133
Tabela 5.17 Concentração de sítios básicos do suporte pentóxido de nióbio (Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )	134
Tabela 5.18 Concentração de sítios básicos dos catalisadores.	136
Tabela 5.19 Propriedades texturais e estruturais dos catalisadores (CaO/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ).	138
Tabela 5.20 Propriedades texturais e estruturais dos catalisadores (CaO/Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )	141
Tabela 5.21 Composição dos ácidos graxos presentes no óleo de crambe	145
Tabela 5.22 Resultados da reação de esterificação índice de acidez e conversão	146
Tabela 5.23 Concentração dos Cátions Ca <sup>+2</sup> e Al <sup>+3</sup> na estrutura do catalisador CP68	153
Tabela 5.24 Concentração dos óxidos que compõe o catalisador CP68	153
Tabela 5.25 Resultado do teste de lixiviação	154

## Nomenclatura

---

TG	Termogravimétrica
DTG	Derivada termogravimétrica
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
CP61	Catalisador 5%CaO/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (impregnação umida)
CP62	Catalisador 10%CaO/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (impregnação umida)
CP63	Catalisador 20%CaO/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (impregnação umida)
CP64	Catalisador 30%CaO/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (impregnação umida)
TGA	Análise termogravimétrica
CP67	Catalisador 5%CaO/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (dispersão sólida)
CP68	Catalisador 10%CaO/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (dispersão sólida)
CP69	Catalisador 20%CaO/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (dispersão sólida)
CP70	Catalisador 30%CaO/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (dispersão sólida)
ATR	Reflectância total atenuada
CP71	Catalisador 5%CaO/Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (dispersão sólida)
CP72	Catalisador 10%CaO/Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (dispersão sólida)
CP73	Catalisador 20%CaO/Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (dispersão sólida)
CP74	Catalisador 30%CaO/Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (dispersão sólida)
P	Pressão
P <sub>0</sub>	Pressão atmosférica
P/P <sub>0</sub>	Pressão relativa
V	volume da solução padronizada (L),mL
F	fator de correção;
m	massa da amostra de óleo (g)
A <sub>x</sub>	área do pico formado pelo éster do referido ácido graxo
A <sub>T</sub>	área total soma de todas as áreas formadas pelos picos.
A	área dos picos presente no cromatograma
MM <sub>ag</sub>	massa molar média dos ácidos graxos
X(%)	porcentagem do ácido graxo
MM <sub>agi</sub>	massa molar do ácido graxo i presente no óleo
MM <sub>óleo</sub>	massa molar do óleo
MM <sub>glicerol</sub>	massa molar do glicerol
MM <sub>H<sub>2</sub>O</sub>	massa molar da água
H1	Tipo da Histerese
H2	Tipo da Histerese
H3	Tipo da Histerese
H4	Tipo da Histerese
PA	Para Análise
mmol	Milimol
u.a.	Unidade arbitraria
TPD	Dessorção a temperatura programada
BET	Brunauer–Emmett–Teller
BJH	Barrett-Joyner-Halenda
ANP	Agencia Nacional do Petroléo Gás natural e Biocombustível

---

## 1. INTRODUÇÃO

Combustíveis fósseis derivados do carvão mineral, do gás natural e do petróleo são obtidos a partir da exploração comercial de reservas espalhadas por várias regiões do mundo. Para atender a grande demanda mundial por energia, tem-se atualmente o alto consumo de combustíveis de origem fóssil, o qual gera como resíduos da combustão vários gases causadores do efeito estufa.

Atualmente no Brasil o consumo de petróleo é destinado a atender a demanda nacional por diesel, gás, gasolina, lubrificantes, nafta, óleo combustível e querosene de aviação. Conforme o anuário estatístico brasileiro do petróleo, gás natural e biocombustíveis de 2016, em 2015 o Brasil consumiu 3,157 milhões de barris/dia de petróleo, representando 3,32% do total mundial, colocando o país em quinto lugar no ranking mundial dos países consumidores de petróleo e 46,3% da produção de derivados energéticos de petróleo em 2015 foi destinado para a produção de diesel (ANP, 2016).

A produção de biodiesel pode ser realizada pelos processos de catálise homogênea (alcalina e ácida), catálise heterogênea química e catálise heterogênea enzimática e por tratamentos a altas pressões sem catalisador. Industrialmente a catálise homogênea é a mais empregada (Visentainer e Júnior, 2013). No entanto os processos homogêneos não permitem reutilização do catalisador e são necessários processos secundários para a separação produto e catalisador resultando na geração de elevada carga de resíduos.

Atualmente muitos estudos estão sendo desenvolvidos com o objetivo de empregar no processo produtivo o uso de catalisadores sólidos. O uso da catálise heterogênea possibilita em alguns casos o reuso do catalisador, apresenta facilidade de separação dos produtos reacionais obtidos e possui baixa geração de águas residuárias.

A catálise heterogênea para a produção de biodiesel é baseada no uso de catalisadores sólidos para acelerar a reação. Dentre os catalisadores sólidos, aplicados à reação de transesterificação, destaca-se o uso do óxido de cálcio.

Este catalisador comumente apresenta um ótimo rendimento em ésteres nas reações de transesterificação, baixo custo e variadas fontes de obtenção. No entanto os sítios básicos do CaO são facilmente envenenados pela moléculas de

água. Esta fragilidade limita o uso CaO como catalisador em grande escala. Assim depositar o CaO sobre um suporte torna-se uma alternativa de modo a minimizar o efeito causado pelas moléculas de água, ou por algum interferente presente nos reagentes como metais pesados, enxofre, fósforo, dentre outros.

O suporte pode ajudar na estabilidade térmica, resistência mecânica e fornecer uma área específica de modo que a fase ativa possa ser dispersa aumentando a área de contato e facilitando o acesso dos reagentes.

Os suportes catalíticos são formados pelas mais variadas composições químicas e arranjos estruturais, em que muitos materiais catalíticos são estruturados por meio da alumina e também por meio do óxido de nióbio.

Dos variados tipos de aluminas existentes, a gama alumina é amplamente usada como suporte na produção de catalisadores. O uso da gama alumina ( $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), como suporte na catálise heterogênea, é possível, por apresentar estabilidade térmica, sítios ácidos de Lewis e Bronsted, sítios básicos e elevada área superficial específica, promovendo alta dispersão das fases ativas, apresentando baixo custo e facilidade de controle das propriedades texturais. Outro destaque é a forma estrutural da  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  que possibilita a atividade de ligação com íons positivos, como os metais alcalinos terrosos, sendo que estas propriedades são bem aproveitadas pela catálise.

O óxido de nióbio apresenta sítios ácidos de Bronsted e Lewis, possui estrutura resistente ao ataque alcalino e ao ataque de muitos ácidos. Estas características impulsionam o estudo na produção de catalisadores suportados pela nióbia ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ). De modo que estas propriedades sejam incorporadas ao conjunto catalítico fase e suporte.

Assim, depositando-se óxido de cálcio (CaO) sobre o óxido de nióbio ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ), e sobre a gama alumina por meio da impregnação úmida e ou por dispersão sólida, pode-se obter os catalisadores formados por  $\text{CaO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{CaO}/\text{Nb}_2\text{O}_5$ , na qual suas atividades catalíticas podem ser avaliadas na reação de transesterificação do óleo de crambe.

Diante disto é de fundamental importância e relevância o desenvolvimento de estudos que visem aperfeiçoar e melhorar o processo produtivo de biodiesel, por meio da aplicação e do desenvolvimento científico e tecnológico da catálise heterogênea.

Sendo assim, deste estudo o objetivo geral foi sintetizar, por impregnação e por dispersão os catalisadores bifuncionais a base de óxido de cálcio utilizando como suportes a gama alumina e o óxido de nióbio (nióbia) e testar os catalisadores obtidos na produção de éster etílico a partir do óleo de crambe, via reação de transesterificação bem como também aplicar na esterificação do ácido oléico.

Como objetivos específicos:

- Produzir os suportes gama alumina ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) e nióbia ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ) por tratamento térmico;
- Sintetizar os catalisadores  $\text{CaO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{CaO}/\text{Nb}_2\text{O}_5$  em variados teores de  $\text{CaO}$ ;
- Caracterização físico-química e estrutural dos catalisadores;
- Avaliar o efeito dos teores de  $\text{CaO}$  depositado sobre os suportes;
- Comparar os catalisadores bifuncionais sintetizados por distintos métodos de preparo;
- Avaliar o caráter ácido-base dos sítios ativos e propriedades texturais;
- Selecionar e testar a atividade catalítica dos catalisadores confrontando com os resultados dos rendimentos em ésteres etílicos.

## 2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

### 2.1 Catálise

A importância da catálise deve-se ao grande número de aplicações dos processos catalíticos, na indústria química e petroquímica, na geração de energia, na preservação do meio ambiente e no desenvolvimento de novos materiais, pois o uso dos catalisadores permite que reações químicas sejam realizadas sob condições mais brandas, com reduzido consumo de energia. Embora muitos processos catalíticos importantes tenham sido, amplamente estudados e desvendados, ainda há grande espaço para o desenvolvimento de novos processos e de novos catalisadores mais eficientes nas diferentes áreas industriais (Barbaro e Liguori, 2010; Schmal, 2011).

### 2.2 Catalisadores suportados

Os catalisadores suportados consistem numa fase ativa dispersa sobre um suporte poroso. Esta fase pode estar impregnada na superfície externa do suporte ou na superfície interna dentro dos poros. Um suporte adequado deve apresentar um conjunto de propriedades, tais como: estabilidade térmica, resistência mecânica e elevada área específica, com alta porosidade (Campanati et al., 2003; Xia et al., 1999).

Assim, de modo amplo, o uso de suporte é uma ferramenta da catálise heterogênea capaz de conservar as propriedades físicas e químicas da fase ativa de modo a manter ou aumentar a atividade catalítica dos sítios. O suporte presente no material catalítico provê uma estrutura com resistência mecânica evitando a solubilização da fase ativa no meio reacional, provocada pelo atrito e temperatura. O uso do suporte pode proteger os sítios ativos da ação de venenos e aumentar a concentração de sítios ativos. Uma estrutura suportada minimiza a limitação de transferência de massa, pois proporciona maior dispersão da fase ativa sobre área específica porosa. O emprego de suporte também pode resultar em catalisador sólido, com sítios ácidos e sítios básicos, com características bifuncionais (Ciola, 1981; Umdu et al., 2009; Witoon et al., 2014; Zabeti et al., 2009).

Os catalisadores suportados podem ser utilizados em variados tipos de reatores e serem facilmente separados dos reagentes não convertidos em produtos da reação. Todos estes benefícios podem ajudar a minimizar os resíduos gerados em um processo (Barbaro e Liguori, 2010).

### 2.3 Óxido de Cálcio (CaO) Fase ativa

O CaO é um dos óxidos metálicos de terras alcalinas, é formado a partir de um cristal iônico e com baixa acidez de Lewis, devido à baixa eletronegatividade do cátion metálico, sua estrutura cristalina é formada por células unitárias cúbicas de fase centrada (CFC), conforme o esquema apresentado pela Figura 2.1. Como o ânion oxigênio conjugado possui forte característica básica, proporciona ao óxido de cálcio uma forte propriedade básica, ou seja, a basicidade do catalisador CaO ocorre devido à presença de íons oxigênio superficiais (Iizuka et al., 1971; Kouzu e Hidaka, 2012a; Witoon et al., 2014) observaram uma relação proporcional entre a basicidade e a cristalinidade do CaO, a basicidade aumentou com o aumento da cristalinidade do óxido de cálcio.

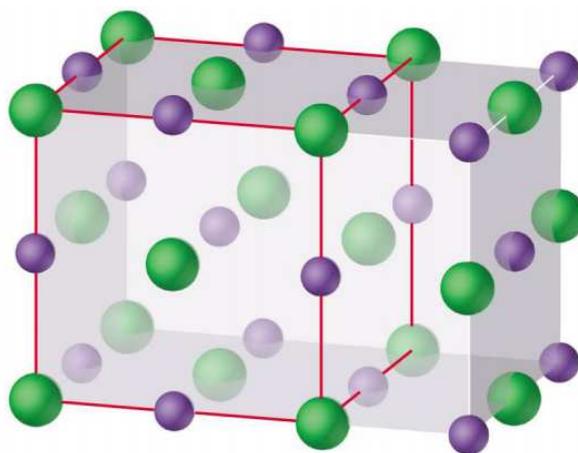


Figura 2.1 Estrutura do sal de rocha arranjo CFC  
Fonte: baseado em (Shriver e Atkins, 1999).

As propriedades básicas da superfície podem ser determinadas pela termodessorção de  $\text{CO}_2$  (TPD/ $\text{CO}_2$ ), que se baseia na adsorção e posterior dessorção de  $\text{CO}_2$ , mediante o aquecimento da amostra a uma taxa constante, ou por meio de indicadores ácido-base (Hattori, 1995; Witoon et al., 2014).

Os sítios básicos superficiais do CaO são sensíveis ao  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$ . Quando expostos, os sítios básicos são envenenados pelo  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$ . Rapidamente o CaO sofre hidratação levando à redução da força básica e formando  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ .

Comparando a força dos sítios básicos formados pelo CaO, com a força dos sítios básicos gerados pelo Ca(OH)<sub>2</sub>, estes apresentam valores diferenciados no qual os sítios de CaO possuem maior força (Granados et al., 2007; Kouzu et al., 2008a).

Assim para manter a atividade catalítica dos sítios básicos é de fundamental importância que seja feita a proteção da superfície do CaO, ou submeter ao pré-tratamento antes do uso em uma reação. Granados et al., (2007) demonstraram que o CO<sub>2</sub> é o principal agente de desativação, enquanto o efeito negativo da água é o de menor intensidade.

No entanto Liu et al. (2008) observaram que, pequenas quantidades de água podem melhorar a atividade catalítica de CaO. Este efeito causado pela presença da água também foi comentado por (Iizuka et al., 1971) que avaliaram o caráter básico do CaO obtido pela desidratação do Ca(OH)<sub>2</sub> calcinado a diferentes temperaturas. Na Figura 2.2 é apresentado o efeito da desidratação sobre a basicidade, área específica e a percentagem de desidratação. A basicidade aumenta rapidamente com a temperatura até atingir um máximo em torno de 500°C. Em seguida, a atividade é reduzida devido à desidratação provocada pelo aumento da temperatura.

Este comportamento está em concordância com os resultados obtidos por Liu et al. (2008), sobre o aumento da força básica do CaO, com pequena quantidade de água.

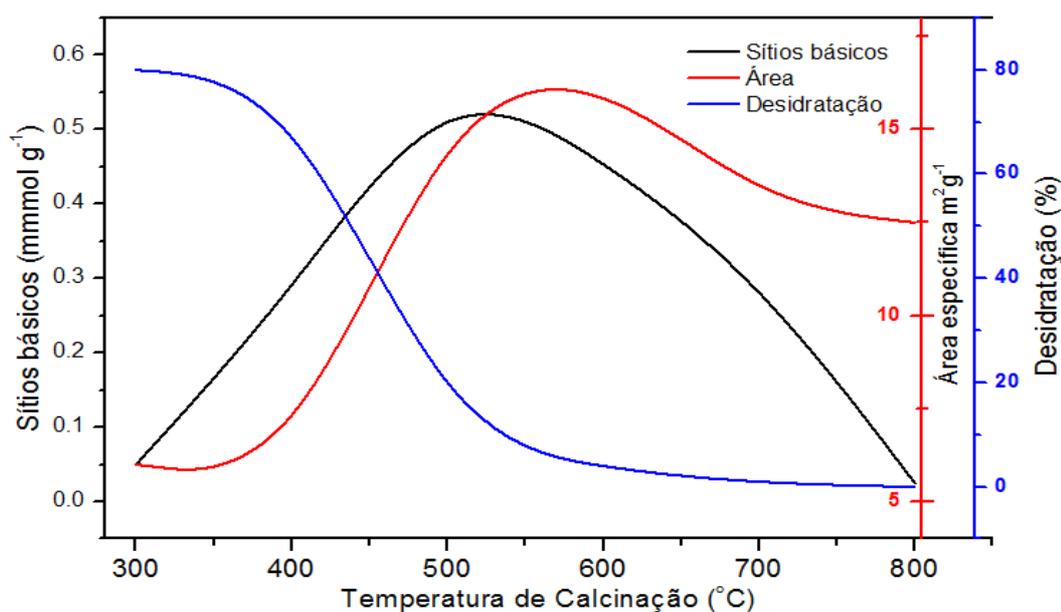


Figura 2.2 Mudanças na basicidade, área específica e percentagem de desidratação do CaO em função da temperatura de calcinação.

Fonte: adaptado de Iizuka et al. (1971)

A elevada força básica dos sítios superficiais do CaO é responsável pela ótima propriedade adsorvente e atividade catalítica deste óxido. Portanto, o óxido de cálcio tem sido usado como catalisador em variadas reações, como a isomerização orgânica, oxidação do metano e reação de transesterificação para a produção de biocombustível (Kawashima et al., 2009).

As reações de transesterificação catalisadas por CaO atingem altas conversões com tempos reacionais reduzidos em baixa temperatura e pressão. Pode ser empregado na transesterificação de variadas fontes de triacilglicerídeos. Com elevada atividade catalítica, possibilidade de reutilização, facilidade da separação dos produtos, menor solubilidade, fácil armazenamento e manipulação, isto tornam o CaO um excelente catalisador (Kouzu et al., 2008b; Yoosuk et al., 2010). Além da alta basicidade o fator econômico favorece o uso do CaO como catalisador sólido nas reações. Sendo o calcário uma das principais fontes do óxido, possui ampla disponibilidade e baixo custo (Kouzu e Hidaka, 2012a; Yoosuk et al., 2010).

Por meio do tratamento térmico o óxido de cálcio pode ser obtido, das mais variadas fontes como: carbonato de cálcio ( $\text{CaCO}_3$ ); nitrato de cálcio ( $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ), cloreto de cálcio ( $\text{CaCl}_2$ ); acetato de cálcio ( $\text{CH}_3\text{COCa}$ ); hidróxido de cálcio ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) e restos de organismos vivos como: concha de ostras; carapaça de caranguejo; casca de ovo; concha de caracol (Birla et al., 2012; Boey et al., 2011; Margaretha et al., 2012; Wei et al., 2009). Também podem ser precursores do CaO, o nitrito de cálcio  $\text{Ca}(\text{NO}_2)_2$ , sulfato de cálcio ( $\text{CaSO}_4$ ), dolomita ( $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ ) entre outros. Desta fontes precursoras de CaO a mais conveniente seria o que resultasse em maior concentração de sítios básicos e área específica.

Apesar das ótimas propriedades ativas do CaO, há a necessidade do uso de suportes sólidos com o intuito de potencializar e proteger as estruturas ativas da ação de agentes interferentes.

Na catálise heterogênea os suportes mais utilizados são: zeólitas, carvão ativado, sílicas, óxido de nióbio e a alumina (Ciola, 1981). Dentre as aluminas existentes, na catálise destaca-se a  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

## 2.4 Alumina

A alumina é uma das cerâmicas estruturais mais importantes, com vastas aplicações em uma variedade de setores industriais que vão desde produtos farmacêuticos, pigmentos para tintas, dispositivos microeletrônicos e muito mais (Ching et al., 2008).

### 2.4.1 Morfologia da Alumina

A alumina de fórmula molecular química  $Al_2O_3$ , representa uma série de compostos estruturados de hidróxidos de alumínio.

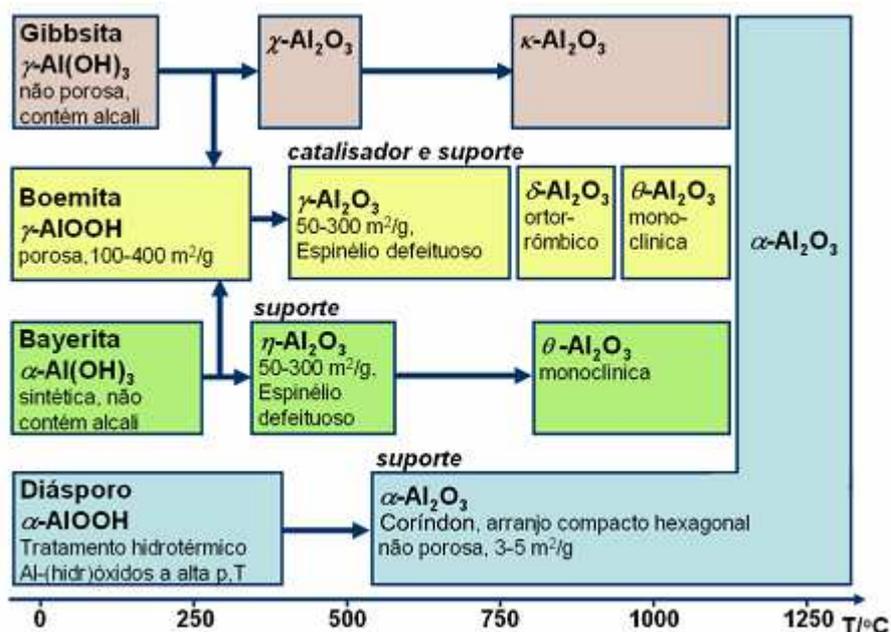
Segundo Carre (2008), os óxidos de alumínio ou alumina dividem-se em três famílias: hidratos aluminas, aluminas de transição e  $\alpha$ -alumina. O tipo de alumina obtida depende da natureza do hidratado de partida. A fórmula geral do hidrato de alumina é:  $Al_2O_3 \cdot xH_2O$ , sendo  $x$  o grau de hidratação. Existem pelo menos seis tipos hidratos, que estão bem definidos:

- Tri-hidróxido de Alumínio ( $Al(OH)_3$ ),  $x=3$ : gibbsita, bayerita e norstrandita;
- Mono-hidróxido de Alumínio ( $Al_2O_3 \cdot H_2O$  ou  $AlOOH$ ),  $x=1$ : boemita, diáspora;

Apesar da aparente simplicidade da fórmula  $Al_2O_3$ , as características da alumina dependem de uma série de fatores, como; forma cristalina, impurezas e microestrutura. Os estudos já realizados indicam a existência de sete fases cristalográficas principais, que são: alfa, gama, delta, eta, theta, kappa e chi, dependendo do precursor e da temperatura na qual o tratamento térmico é realizado (Arceo, 2012; Shirai et al., 2009). Sobre o efeito da variação da temperatura ocorre mudança de fase, tendo como consequência a redução de área específica, ocasionando a sinterização da fase ativa e mudanças no tamanho dos cristalitos (Cava et al., 2007).

A utilização da alumina em catálise está associada às características exibidas pelas diversas fases estruturais. O termo alumina não se refere propriamente a um único composto, mas a uma série de óxidos e hidróxidos de alumínio de fórmula geral  $Al_2O_3 \cdot nH_2O$ ,  $0 < n \leq 3$ . Embora a água esteja contida na fórmula geral desses compostos, a mesma, quando na estrutura da alumina, encontra-se na forma de grupos hidroxilas (Dalmaschio, 2008). A desidratação dos hidróxidos, que são geralmente as formas precursoras das aluminas, produz uma variedade de materiais denominados aluminas de transição. Em temperaturas elevadas,

normalmente superiores a 1200°C, todas as formas precursoras tendem a formar o coríndon ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) que é a fase termodinamicamente mais estável da alumina (Dalmaschio, 2008; Hudson et al., 2004; Rinaldi e Schuchardt, 2005). Na Figura 2.3, são demonstradas esquematicamente as fases de transformação da alumina em função da variação de temperatura.



Chi ( $\chi$ ); Kappa ( $\kappa$ ); Alpha ( $\alpha$ ); Gamma ( $\gamma$ ); Delta ( $\delta$ ); Theta ( $\theta$ ); Eta ( $\eta$ );

Figura 2.3 Sequência de formação de aluminas de transição via tratamento térmico

Fonte: (Sobrinho, 2006).

## 2.4.2 Aluminas de Transição

Em geral as aluminas de transição, podem ser dispostas em dois grandes grupos, distinguidos a partir de seus padrões de difração de raios X, grupo-gama( $\gamma$ ) e grupo delta ( $\delta$ ) (Hudson et al., 2004; Sobrinho, 2006). O **Grupo- $\gamma$**  é formado por aluminas obtidas entre 250°C e 600°C e compreende as formas  $\rho$ ,  $\chi$ ,  $\eta$  e  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . As principais características dessas aluminas são a baixa cristalinidade e a estrutura com extensiva porosidade que confere a esses materiais elevada área específica; **Grupo- $\delta$** , formado por aluminas obtidas entre 800°C e 1100°C e incluem as formas  $\kappa$ ,  $\theta$  e  $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Essas aluminas do grupo  $\delta$  possuem uma estrutura melhor ordenada, que resulta em um padrão de difração de raios X com picos mais estreitos se comparada ao grupo- $\gamma$  (Sobrinho, 2006).

A diferença nos padrões de difração de raios X está relacionada à temperatura de formação das aluminas. Para o grupo  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , formada em

temperaturas inferiores, a energia térmica é insuficiente para permitir um arranjo perfeito dos cátions  $\text{Al}^{3+}$ . À medida que o sistema recebe energia para vencer as barreiras de ativação, então este evolui para estruturas mais ordenadas, resultando na transição para as aluminas do grupo- $\delta$  (Faro et al., 2003).

A Figura 2.4 apresenta a cristalinidade das aluminas de transição, representadas pelas quantidades e intensidade dos picos presentes nos difratogramas, sendo  $\rho\text{-Al}_2\text{O}_3$  com estrutura de menor cristalinidade e a  $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$  com estrutura de maior cristalinidade.

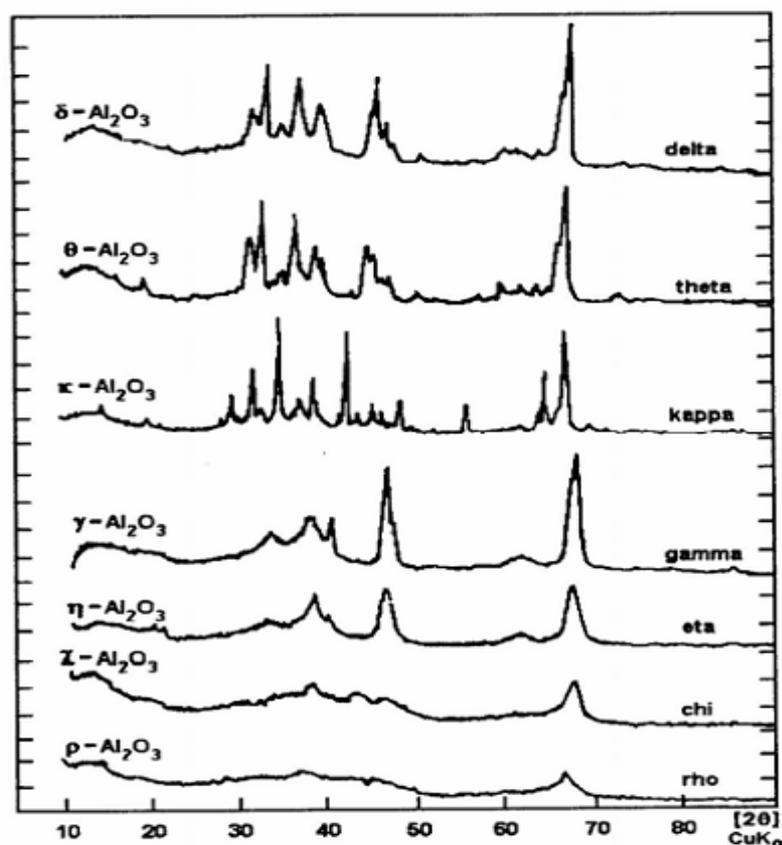


Figura 2.4 Difratogramas de raios X das diferentes fases da alumina ativada.  
Fonte: Monteiro (2005).

Nas aluminas de transição, não há a presença do cátion bivalente, surgindo por isso o termo espinélio defeituoso, como a estrutura da alumina possui apenas cátions trivalentes, algumas posições da rede permanecem vazias, para que a neutralidade elétrica do sólido seja garantida. Em um espinélio normal  $\text{A}^{2+}\text{B}^{3+}(\text{AB}_2\text{O}_4)$ , a célula unitária é formada por 32 ânions e 24 cátions ( $8\text{A}^{2+}:16\text{B}^{3+}$ ). Entretanto, só 21,4 íons  $\text{Al}^{3+}$  estão disponíveis para as posições dos cátions na alumina. Como consequência, para as aluminas de transição ocorre o surgimento das vacâncias de cátions aleatoriamente dispersos na rede, promovendo um arranjo

cristalino dos óxidos e hidróxidos e é baseado em íons de alumínio hexacoordenados por íons oxigênicos e/ou hidróxidos, sendo essa coordenação octaédrica organizada em um empacotamento cúbico ou hexagonal. Nas aluminas  $\alpha$  é designado empacotamento hexagonal, sendo que o empacotamento cúbico é designado pelo prefixo  $\gamma$  (Rinaldi e Schuchardt, 2005).

Suportes e catalisadores baseados em alumina de transição podem ser sintetizados a partir da desidratação térmica de Bayerita ou Gibbsita, respectivamente,  $\alpha\text{-Al(OH)}_3$  e  $\gamma\text{-Al(OH)}_3$ , ou boemita ( $\gamma\text{-AlOOH}$ ). As estruturas desses precursores são formadas de íons  $\text{Al}^{3+}$  hexacoordenados por oxigênio ou íons hidroxilas. Esses octaedros de coordenação podem apresentar um arranjo hexagonal (indicado pelo prefixo  $\alpha$ -) ou um arranjo cúbico (indicado pelo prefixo  $\gamma$ -).

A Gibbsita pode ser obtida pelo processo Bayer, na qual traços de álcalis estabilizam a estrutura. Aluminas isentas de álcalis são obtidas pelo método sol-gel ou pelo processo Ziegler. Outra rota de preparação é pela precipitação de soluções de sais de alumínio com amônia. Em pH fortemente básico (pH ~ 12) forma-se a bayerita, enquanto em pH neutro é obtida a boemita (Sobrinho, 2006).

## 2.5 $\gamma$ -alumina

Das aluminas de transição a gama alumina é destacada em muitos estudos, por causa de sua importante aplicação como fase ativa ou como suporte catalítico (Ching et al., 2008). O uso da gama alumina ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) como suporte na catálise heterogênea é possível por apresentar propriedades como estabilidade térmica e elevada área específica, o que promove a alta dispersão de fases ativas (Carrier et al., 2007).

### 2.5.1 Estrutura da $\gamma$ -alumina

Apesar de muitos estudos teóricos e experimentais sobre a  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , muito ainda se discute sobre sua estrutura e propriedades. A gama alumina não se apresenta de forma pura com único cristal. Sua estrutura tradicionalmente defendida é de que se apresenta na forma de um espinélio cúbico defeituoso com carência de cátions. Esta estrutura apresenta modelo de rede do tipo  $\text{AB}_2\text{O}_4$ , em que A é o local do cátion tetraédrico e B é o local dos cátions octaédricos. A vacância de cátions se faz necessária, a fim de se ajustar à estequiometria exata da fórmula  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Discute-

se a vacância ou carência de cátions ocorre em A ou B ou em ambos (Ching et al., 2008).

Ching et al. (2008) relatam, simulações teóricas mais rigorosas e sugerem que a estrutura da  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  não é um espinélio defeituoso com vacância catiônica, mas em vez disso é uma estrutura cristalina de baixa simetria na qual os íons de Al podem ter coordenação tanto tetraédrica como octaédrica.

A Figura 2.5 mostra o modelo de estrutura cristalina da  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , com marcas distintas para os diferentes tipos de íons e poliedros. Para efeito de comparação, na espinela reticular, para os sítios tetraédricos e octaédrico as percentagens locais, respectivamente são 66,7% e 33,3%. Isso implica que há mais sítios tetraédricos do que sítios octaédricos no modelo proposto (Ching et al., 2008).

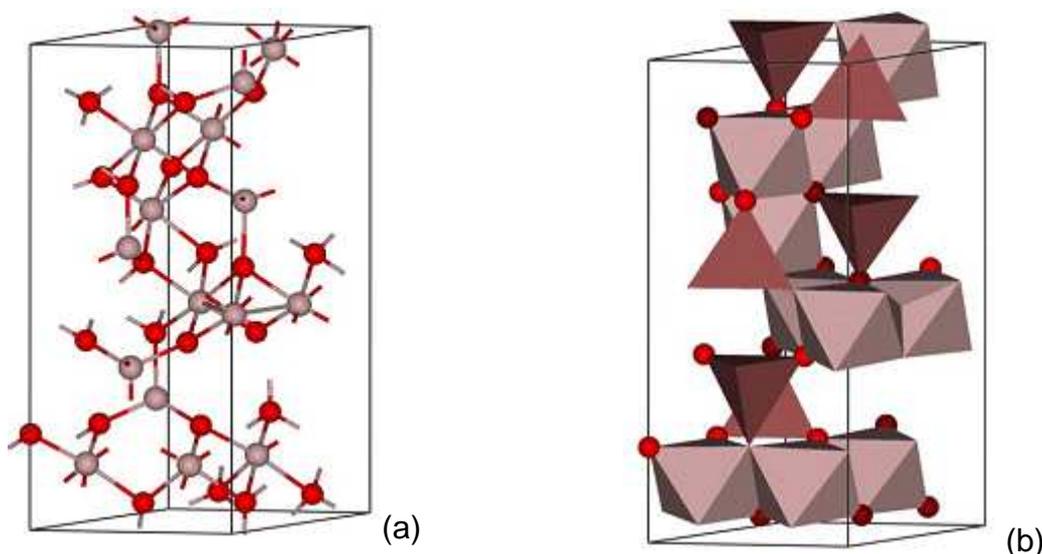


Figura 2.5 (a) Modelo de esferas para  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , as esferas vermelhas representam o alumínio (b) Mesmo modelo, mostrando os poliedros dos alumínio tetraedros e octaedros.

Fonte: (Ching et al., 2008).

### 2.5.2 Superfície da $\gamma$ -alumina

Na superfície das partículas de alumina normalmente são encontrados grupos hidroxilas, pois ao se truncar um cristal, surgem ânions e cátions coordenativamente insaturados que quando expostos, adsorvem uma variedade de moléculas para compensar pelo menos em parte esta insaturação gerada pelo truncamento. No caso dos óxidos, o que normalmente se observa é a adsorção química e/ou física de grande quantidade de água quando exposto à atmosfera (Faro et al., 2003). Mesmo após tratamento térmico a temperaturas elevadas (em

torno de 400 °C) sob vácuo, tais grupos podem ser detectados por meio de técnicas apropriadas, como a espectroscopia no infravermelho.

A formação dos grupos hidroxilas na superfície da alumina resulta na presença de sítios ácidos e básicos neste material, que muitas vezes é um dos atrativos que a torna interessante para aplicações em catálise. Dois fatores que chamam a atenção para aplicações tecnológicas são seu reduzido custo e a facilidade de obtenção deste material com elevada área específica frente à outros óxidos (Dalmaschio et al., 2010)

Existem alguns modelos para explicar a superfície das aluminas. O modelo de Peri, de Tsyganenko, Knözinger e Ratnasamy e modelo de busca (Arceo, 2012; Shirai et al., 2009). Destes modelos existentes, Peri é um pioneiro em estudar as superfícies das aluminas (Peri, 1965). Estes modelos relatam a disposição estrutural das hidroxilas na superfície da alumina após tratamento térmico. Esta organização estrutural contribui para a formação dos sítios na superfície da alumina.

### **2.5.3 Propriedades ácido-base da alumina**

A desidratação deixa um íon oxigênio na camada superficial e um íon alumínio coordenado, na camada inferior de forma incompleta. Este cátion é uma "lacuna" na estrutura, deficiente de elétrons e, portanto, atua como um local de ácido de Lewis, de modo que o íon de oxigênio tem propriedades básicas. Há, então, três tipos de sítios sobre a superfície da alumina: íons de oxigênio, íons hidroxila e íons de alumínio tri-coordenados. Os íons de oxigênio e alguns íons hidroxila apresentam propriedades básicas, enquanto íons de alumínio e outros íons hidroxila atuam como ácidos. A força, concentração de sítios e a atividade catalítica dependerão do grau de hidratação da superfície das aluminas (Carre et al., 2008).

A atividade catalítica da alumina é gerada por sítios básicos e sítios ácidos, conforme estudos apresentados por Carre et al. (2008), na superfície da alumina há presença de sítios de Brønsted e Lewis. De acordo com este estudo, os sítios básicos da alumina são formados ao mesmo tempo em que ocorre a formação de alguns sítios ácidos. A Figura 2.6 apresenta esta formação.

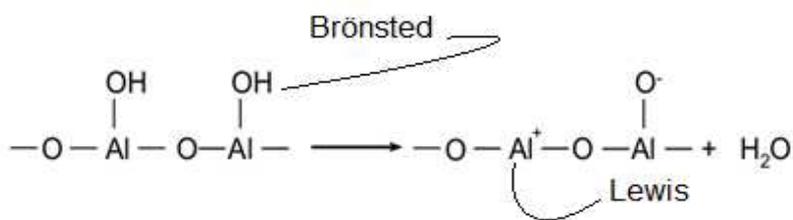


Figura 2.6 Desidroxilação da Alumina.  
Fonte: (Carre et al., 2008)

Como resultado da perda de água, a superfície da alumina expõe os íons de  $\text{Al}^{+3}$ ,  $\text{O}^{2-}$  e  $\text{OH}^-$ , que se combinam de maneira específica, formando diversos sítios. Adicionalmente, a perda de grupos  $\text{OH}^-$  gera uma deformação estrutural nos arranjos  $\text{Al}^{+3}$  e  $\text{O}^{2-}$  podendo deixar mais expostos os íons  $\text{Al}^{+3}$  (sítios ácidos de Lewis). Com isto, a acidez aumenta gradativamente com a elevação da temperatura até o nível máximo, ou seja, a formação da fase  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , onde existem apenas os sítios ácidos de Lewis, conforme apresentado na Figura 2.7 (Monteiro, 2005).

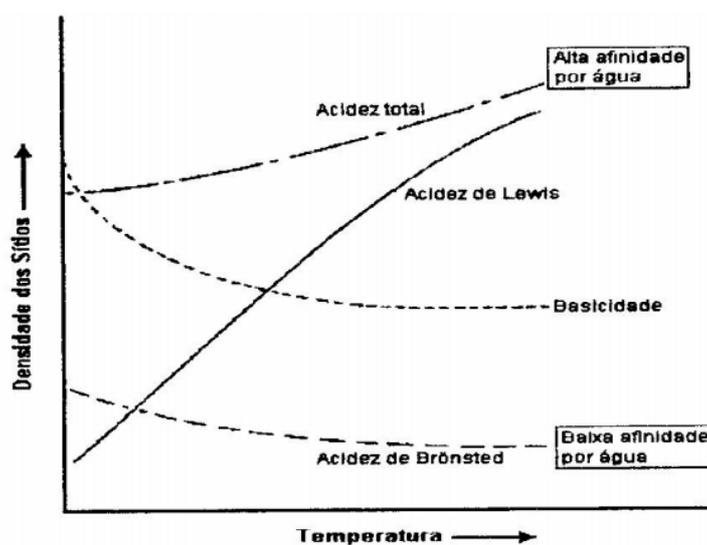


Figura 2.7 Efeito da temperatura na formação de sítios na alumina  
Fonte: Monteiro (2005).

Esta propriedade da alumina de apresentar sítios ácidos de Lewis, sítios ácidos de Brønsted e também sítios básicos, explica a aplicação das aluminas em vários processos catalíticos.

#### 2.5.4 Interação dos óxidos metálicos com a superfície da $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

A impregnação da fase ativa na superfície catalítica, não é apenas uma dispersão do óxido de metal sobre o suporte. Mas sim uma interação entre a  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

e o óxido metálico. A interação por meio da dispersão e recobrimento superficial define as propriedades físicas e químicas e o desempenho dos catalisadores, para variadas reações, cada óxido de metal possui características próprias no qual apresenta diferentes capacidades de dispersão para diferentes suportes (Xia et al., 1999; Yao et al., 2013).

A ocupação dos sítios octaédricos e tetraédricos disponíveis na superfície da  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , pelos cátions metálicos, estão relacionadas com as propriedades intrínsecas (valência, estrutura eletrônica, comprimento de ligação), com as quantidades de óxidos metálicos dispersos, e também com a temperatura de calcinação, que proporciona maior mobilidade na rede e a formação em grande quantidade da estrutura espinélio (Chen e Zhang, 1992a; Xia et al., 1999).

## 2.6 Pentóxido de Nióbio ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ )

O óxido de nióbio é aplicado em várias atividades industriais tais como: a produção de capacitores eletroquímicos, revestimentos, tintas, plásticos, nanofibras, nanofios, pigmentos de impressão em suplementos dietéticos, produção de ligas metálicas e catalisadores.

Devido às propriedades de resistência o nióbio é de grande interesse na tecnologia nuclear. Ele é utilizado como um aditivo em muitas ligas metálicas, o que melhora a resistência ao choque térmico, a ductilidade a quente e a resistência à tração. O nióbio é resistente à maioria dos compostos agressivos tais como os ácidos, incluindo nitro clorídrico (água régia), HCl,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$ , e  $\text{H}_3\text{PO}_4$  e muitos compostos orgânicos e inorgânicos. É atacado por ácidos inorgânicos concentrados (quentes), tais como HF e misturas de HF/ $\text{HNO}_3$ , e resistente a alcalino fundido (Nowak e Ziolk, 1999).

### 2.6.1 Estruturas do óxido de nióbio

Os principais óxidos formados pelo nióbio são designados como: pentóxido de nióbio  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  (óxido de nióbio V); dióxido de nióbio  $\text{NbO}_2$  (óxido de nióbio IV) e monóxido de nióbio  $\text{NbO}$  (óxido de nióbio II). Nos estados de oxidação mais baixos, o nióbio forma um grande número de retículos, com grupos de átomos metálicos ligados entre si (Braga et al., 2008; Nowak e Ziolk, 1999).

O óxido de nióbio ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ) possui formas diferentes. A presença de formas polimórficas e as transformações de fase de óxido de nióbio dependem fortemente

do tratamento térmico. Após os tratamentos térmicos entre 300 e 1000 °C do óxido de nióbio amorfo, o grau de cristalinidade aumenta para a fase e formas mais estáveis. Óxido de nióbio amorfo ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ) possui como unidades estruturais o  $\text{NbO}_6$  octaedro distorcido,  $\text{NbO}_7$  pentahedro e  $\text{NbO}_8$  hexahedro (Jehng and Wachs, 1992).

Dependendo da temperatura, após o tratamento térmico o  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  amorfo pode apresentar as seguintes fases: TT, T, M e H. Estas fases podem ser constituídas pelas seguintes formas cristalinas:  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$ ,  $\delta\gamma''$ ,  $\gamma''$ ,  $\alpha$  difusa,  $\xi$ , I, II, III,  $\beta\alpha''$ ,  $\beta''$ ,  $\eta$ ,  $\varepsilon$ , I-high. Quando uma amostra amorfa de pentóxido de nióbio é submetida a um tratamento térmico até 500°C a fase TT é formada, com estrutura hexagonal. A fase T com estrutura ortorrômbica forma-se em 600°C, em 800°C é formada a fase M ou B com estrutura monoclinica e em 1000°C e acima forma-se a fase H com estrutura monoclinica (Braga et al., 2008; Izumi e Kodama, 1978; Schäfer et al., 1966; Weissman e Ko, 1990). Na Tabela 2.1 são apresentadas a temperatura de tratamento, fase e estrutura formada.

Tabela 2.1. Fases e estruturas cristalinas do  $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  formadas em diferentes temperaturas de tratamento.

Fase	Estrutura	Temperatura de tratamento (°C)
TT	Hexagonal	500
T	Ortorrômbica	600
M ou B	Monoclinica	800
H	Monoclinica	1000

Fonte: Braga et al. (2008)

### 2.6.2 Acidez do Óxido de Nióbio

Os sítios ácidos superficiais são os responsáveis pela atividade catalítica ácida que proporciona a interação do óxido de nióbio com vários compostos orgânicos, inorgânicos, com outros metais e outros óxidos. A estrutura química do óxido de nióbio possui sítios ácidos de Lewis e Brønsted. Isto só é possível quando, o óxido de nióbio for calcinado em temperaturas baixas, na faixa de 100-300°C. A acidez e a atividade catalítica do óxido de nióbio diminuem de maneira drástica para temperaturas de calcinação acima de 400°C. A calcinação em 500°C pode torna a acidez (Jehng et al., 1992; Tanabe, 1999).

A atividade superficial do nióbio pode ser alterada pela combinação da fase ativa e suporte. Os sistemas gerados pela monocamada e suporte resultam em oscilação dos sítios ácidos de Bronsted e Lewis (Datka, 1992).

Vários óxidos metálicos foram usados como fase ativa suportadas pelo óxido de nióbio, tais como o Ru, Rh, Pt, Re, Ni, Cr, W, Co, V, P, Ge, Mo, Sb, Pb, Bi, Fe. As interações suporte fase ativa proporcionaram melhoramentos nas propriedades estruturais e seletividade do nióbio (Nowak e Ziolek, 1999).

## **2.7 Preparação dos Catalisadores**

### **2.7.1 Impregnação**

Esta etapa consiste em incorporar o componente ativo em meio aquoso ao suporte, em concentração suficiente para atingir determinado teor sobre o suporte, podendo ter como variáveis na adsorção da fase ativa o tempo, a temperatura e o pH. Após evaporar o solvente o processo é seguido da secagem e calcinação. Com isto, espera-se decompor o sal, depositando o metal sobre a superfície interna e externa do suporte (Ciola, 1981; Schmal, 2011).

Na impregnação em que se tem interação com o suporte, ocorre o surgimento de ligações covalentes e iônicas. Neste caso, por espectroscopia no infravermelho é possível observar se há diferentes tipos de ligações de hidroxila sobre as superfícies de óxidos. Tem-se como exemplo a alumina que possui grupos de hidróxido em frequências baixas, altas e intermediárias.

### **2.7.2 Dispersão**

O termo dispersão sólida refere-se a junção de sólidos constituídos por pelo menos dois componentes diferentes, sendo um suporte, que pode ser cristalino ou amorfo (Dixit e Niranjan, 2014). Nesta etapa tem-se a incorporação da fase ativa ao suporte.

Segundo Zhu et al. (2006) uma variedade de estudos tem sido realizada para explorar a interação entre o suporte e óxidos sólidos dispersos. Xia et al. (1999) pressupõe que nesta interação, os cátions do composto iônico são incorporados nos locais vazios disponíveis na camada superficial do suporte e os ânions são acomodados na parte superior dos cátions para compensação de carga.

Os catalisadores produzidos pela interação óxido metálicos e suportes óxidos tem atraído muita atenção devido às amplas aplicações destes catalisadores em variados processos como: hidrodessulfurização, quebras, polimerização, oxidação parcial de hidrocarbonetos, e da redução seletiva de óxidos nitrosos (Zhu et al., 2006).

## 2.8 Caracterização dos catalisadores

### 2.8.1 Difração de raios X (DRX)

A difração de raios X é uma análise indispensável para o estudo na determinação da estrutura dos materiais. Esta é utilizada em laboratório para fazer a identificação de fases, análise quantitativa das fases e para a determinação do tamanho dos cristaltos e da cristalinidade de um material (Schmal, 2011). Esta análise possibilita avaliar a influência dos tratamentos térmicos aplicados sobre os catalisadores, quanto a formação resultante de uma estrutura cristalina ou amorfa.

Ao incidir um feixe de raios X em um cristal, o mesmo interage com os átomos presentes, originando o fenômeno de difração. A difração de raios X ocorre segundo a Lei de Bragg ( $n\lambda = 2d \sin\theta$ ), em que  $n$  representa número inteiro,  $\lambda$  comprimento de onda dos raios x incidentes,  $d$  distância interplanar,  $\theta$  ângulo de difração; a qual estabelece a relação entre o ângulo de difração e a distância entre os planos que a originaram (característicos para cada fase cristalina).

O dispositivo mais frequentemente utilizado para medidas de difração de raios X é o difratômetro de policristais ou difratômetro de pó, representado pela Figura 2.8. Este equipamento de um lado possui um tubo de raios X e um sistema de fendas DS que irradia a amostra colocada no centro de um goniômetro. O tubo e o sistema de fendas definem a direção do feixe incidente. Do outro lado, possui um detector disposto de tal maneira a contar os fótons de raios X que chegam a um ângulo  $2\theta$  em relação ao feixe incidente e emergem na direção S. No decorrer do experimento, o ângulo  $2\theta$  varia de um valor mínimo a um valor máximo, na condição de um plano qualquer ( $h k l$ ), produz difração no seu respectivo ângulo  $2\theta$ , sendo registrado em um difratograma (Schmal, 2011).

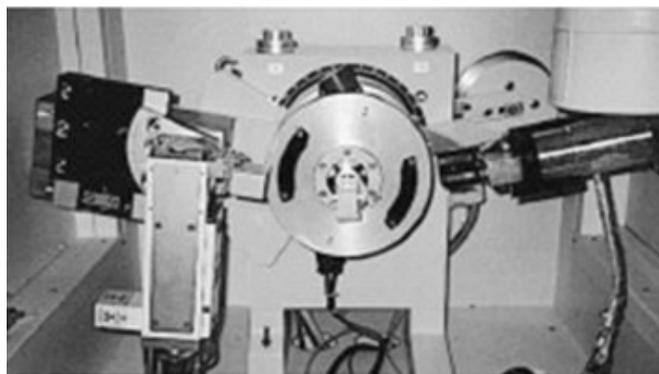


Figura 2.8 Difratômetro de raios-X

### 2.8.2 Dessorção da amônia a temperatura Programada (TPD/NH<sub>3</sub> e TPD/CO<sub>2</sub>)

A dessorção da amônia é um método utilizado para determinar o número total de sítios ácidos de um catalisador. A utilização da amônia se justifica pelas suas características básicas, possibilitando a adsorção na forma NH<sub>3</sub> e NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, em toda a superfície do catalisador. Esta mesma técnica, também, pode ser utilizada para a determinação das propriedades básicas do catalisador, porém, por meio da dessorção do CO<sub>2</sub> (Schmal, 2011).

### 2.8.3 Dessorção a temperatura programada TPD(NH<sub>3</sub>)

A amônia é uma excelente molécula para testar as propriedades ácidas dos catalisadores sólidos. A forte basicidade e o pequeno tamanho molecular da amônia permite a detecção de sítios ácidos localizados em estreitos poros dos sólidos. A dessorção a temperatura programada pode mostrar facilmente a acidez dos catalisadores (Pereira, 2010; Costa et al., 1999). O TPD de amônia é uma técnica de baixo custo, bem estabelecida e que permite obter resultados satisfatórios em pouco tempo, é um método relativamente eficiente para se determinar a força total dos sítios ácidos, bem como a distribuição da força dos ácidos (Costa et al., 1999; Moreno e Rajagopal, 2009a).

Neste método a molécula sonda é adsorvida sobre a amostra limpa posteriormente com o aumento da temperatura de forma controlada processa-se a dessorção. A determinação da quantidade dessorvida e consequentemente o número de sítios ácidos pode ser determinado analisando-se o gás que deixa a amostra. O número total de sítios ácidos está relacionado à área total sob as curvas de TPD, enquanto a força é proporcional à temperatura na qual ocorre a dessorção das moléculas de NH<sub>3</sub>. Quanto mais forte o sítio ácido, maior a interação com o adsorvato e maior a temperatura necessária da dessorção (Costa et al., 1999; Moreno e Rajagopal, 2009a).

Os picos formados pela dessorção da amônia abaixo de 400°C é uma indicação que os catalisadores são formados por sítios ácidos fracos e moderados os picos formados pela dessorção da amônia nas regiões acima de 400°C é uma indicação da presença de sítios ácidos fortes que correspondem aos sítios ácido de Lewis (Hölderich, 2001; Pereira, 2010; Rinaldi et al., 2006). Os sítios ácidos de

Brönsted correspondem aos sítios formados em temperaturas inferiores, a 400°C (Hölderich, 2001)

#### **2.8.4 Dessorção a temperatura programada dióxido de carbono(TPD CO<sub>2</sub>)**

A dessorção a temperatura programada (TPD) é uma método apropriado para obter informações detalhadas, sobre o comportamento da adsorção/dessorção em uma superfície. O dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) é amplamente utilizado como molécula sonda para estudar as propriedades dos sítios básicos na superfície dos óxidos metálicos (Hattori, 1995; Klepel e Hunger, 2005).

Conforme já descrito anteriormente para os sítios ácidos a classificação quanto à força dos sítios básicos também está vinculada a temperatura de dessorção das moléculas de CO<sub>2</sub> quimissorvidas a superfície do catalisador. Quanto mais fortes os sítios básicos presente na superfície catalítica maior será a temperatura de dessorção.

#### **2.8.5 Caracterização Textural**

Os métodos de adsorção são importantes para as determinações, de área específica, área metálica, volume e distribuição de poros de materiais sólidos porosos, aplicados à catálise heterogênea.

O conhecimento das propriedades texturais ou morfológicas de um catalisador tem uma grande importância prática, dado que a dimensão das partículas/porosidade tem uma influência direta sobre o número e acessibilidade dos sítios ativos. O conhecimento dos parâmetros morfológicos permite compreensão da evolução do catalisador durante o procedimento de preparo.

Da mesma forma, o conhecimento dos parâmetros morfológicos é útil para compreender o comportamento catalítico durante a reação. Por um lado, o processo catalítico ocorre sobre a superfície do catalisador, então, a sua área afeta fortemente a atividade catalítica. Por outro lado, para atingir a superfície, as moléculas dos reagentes devem se mover pelo sistema poroso, bem como os produtos da reação têm que deixar o catalisador. Assim, o processo de transferência de massa no interior das partículas depende do tamanho dos poros (difusão de massa em macroporos, difusão Knudsen em mesoporos e difusão molecular em microporos) e fator de tortuosidade (Leofanti et al., 1998).

A área específica está intimamente relacionada com outra grandeza, o volume poroso (volume de vazios por unidade de massa); podem definir-se volumes porosos extras e intragranulares. Classificam-se os poros dos sólidos, quanto ao seu diâmetro, em: Macroporos ( $d_p > 50$  nm); Mesoporos ( $2 \leq d_p \leq 50$  nm); Microporos ( $0,3 < d_p < 2$  nm) (Sing et al., 1985).

Normalmente procura-se obter uma distribuição estatística do diâmetro dos poros. O método normalmente utilizado para determinar a área específica consiste na adsorção de uma espécie molecular à sua superfície. Conhecendo a área ocupada por cada molécula e quando a adsorção ocorre em apenas uma camada, a quantidade adsorvida, dá diretamente a área total da amostra.

Em síntese as técnicas e métodos usados para a caracterização da morfologia dos catalisadores, variam conforme o tamanho da partícula. A técnica de adsorção de  $N_2$  a 77K para a determinação da área específica, usa o método BET e t-plot para meso e macroporos, e o método BJH para mesoporos. Adsorção de  $N_2$  a 77K para a determinação do volume e diâmetro de poro aplica-se o método t-plot para micro e meso-poros e BHJ para meso-poros.

### 2.8.6 Isotermas

As isotermas de adsorção/dessorção são classificadas em seis tipos e são apresentadas pela Figura 2.9 (a). A isoterma do tipo I é característica de sólidos microporosos de baixa área superficial. A isoterma do tipo II representa os sólidos não porosos ou macroporosos. A isoterma do tipo III surge quando as moléculas do adsorbato apresentam maior interação entre si do que com o sólido. Isoterma do tipo IV apresenta histerese e é característica de sólidos mesoporoso, esta associada com a condensação capilar. As isotermas do tipo V podem ser observadas para certos adsorventes porosos. Elas estão relacionadas às isotermas do tipo III em que a interação adsorvente-adsorbato é fraca. A isoterma de tipo VI, representa a adsorção de multicamadas uniforme sobre um adsorvente com superfície não porosa (Sing et al., 1985). Nas isotermas tipo II e IV o ponto B indica o estágio em que a cobertura da monocamada esta completa e a multicamada esta prestes a começar.

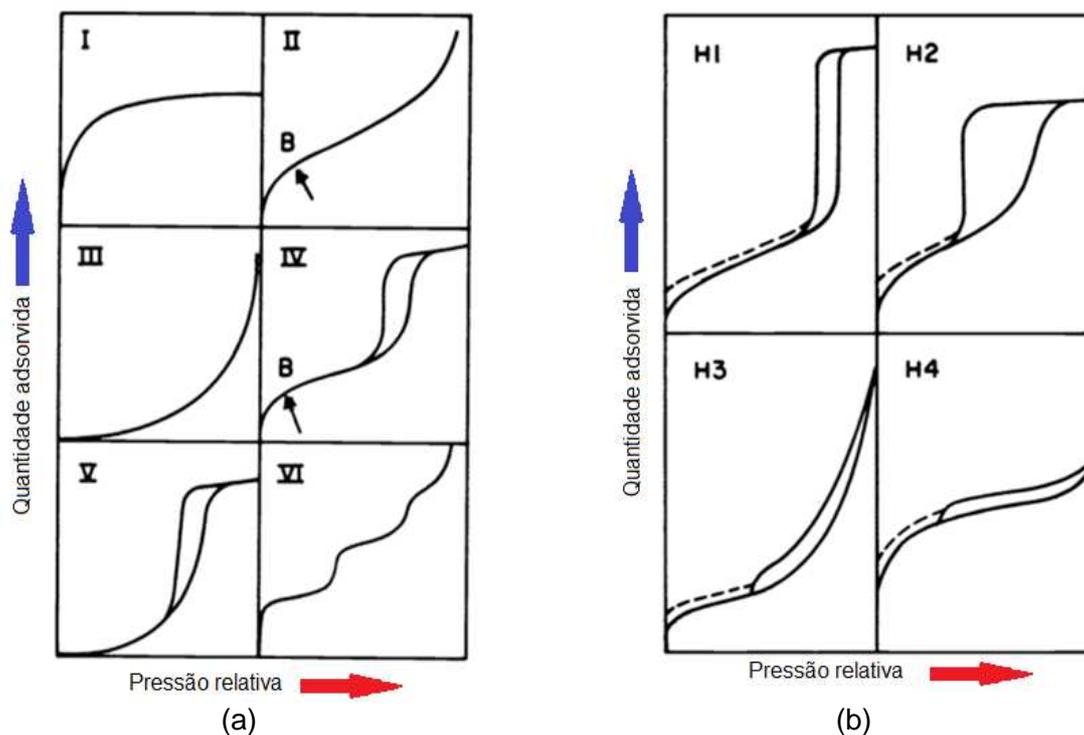


Figura 2.9 Tipos de Isotermas e histereses  
Fonte: Sing et al. (1985).

#### 2.8.6.1 Histerese

As curvas de histerese estão geralmente associadas a condensação capilar em estruturas mesoporosas. Estas curvas de histerese podem exibir uma ampla variedade de formas e tipos, elas são classificadas em quatro tipos conforme designação de uma comissão da IUPAC (Sing et al., 1985). Os tipos de curvas de histereses são apresentadas pela Figura 2.9 (b).

Histerese do tipo H1: As curvas de adsorção e dessorção são quase verticais e paralelas para um longo intervalo de absorção de gás ( $P/P_0$ ). Esta histerese é frequentemente associada a materiais porosos, constituídos por aglomerados ou compactos de esferas uniformes bastante regular e com distribuição estreita do tamanho dos poros.

Histerese do tipo H4: As curvas de adsorção e dessorção permanecem quase na horizontal e paralelas entre si em um longo intervalo e  $P/P_0$ .

Histerese do Tipo H2 e H3: Podem ser consideradas intermédias entre os extremos, as histereses H1 e H4. Uma característica comum a muitas curvas de histerese é que a região que conduz ao ponto inferior no fecho das curvas ocorre para uma pressão relativa, que é quase independente da natureza do adsorvente poroso, mas depende principalmente na natureza da adsorção. Embora o efeito de

vários fatores na histerese de adsorção não é totalmente compreendido, as formas de curvas de histerese, muitas vezes têm sido identificadas com estruturas de poros específicos (Sing et al., 1985). Mais algumas interpretações e características destas curvas de histerese são apresentadas na Tabela 2.2.

Tabela 2.2 Características e interpretações dos tipos de curva de histerese

Tipo	Característica	Interpretação usual
H1	Curvas de adsorção e dessorção paralelas e na vertical	poros regulares sem canais comunicantes
H2	Curvas de adsorção e dessorção inclinadas quase na vertical	Poros com seções estreitas e largas e possível interconexão
H3	Como base na isoterma tipo II a curva de histerese apresenta ampla faixa em $P/P_0$	Poros tipo fenda, a interação adsorvente-adsorbato resultaria em uma isoterma tipo II, sem poros
H4	Como base na isoterma tipo I a curva de histerese apresenta ampla faixa em $P/P_0$	Poros tipo fenda, a interação adsorvente-adsorbato resultaria em uma isoterma tipo I.

Fonte: (Condon, 2006).

### 2.8.7 Análise térmica

Análise Térmica é um termo que abrange um grupo de técnicas nas quais uma propriedade física ou química de uma substância, ou de seus produtos de reação, é monitorada em função do tempo ou temperatura, enquanto a temperatura da amostra, sob uma atmosfera específica, é submetida a uma programação controlada. A análise térmica tem seu campo de atuação voltado ao estudo de: processos como catálises e corrosões, propriedades térmicas e mecânicas como expansão térmica e amolecimento, diagramas de fase e transformações.

A análise termogravimétrica (TGA) é uma das técnicas de análise térmica em que a perda de massa da amostra é monitorada como uma função da temperatura. A utilização da TGA, além da estabilidade térmica, permite avaliar a quantidade de água fisissorvida nas amostras (Ranucci et al., 2013).

### 2.8.8 Microscopia Eletrônica (MEV).

O uso da microscopia eletrônica de varredura (MEV), por apresentar excelente profundidade de foco, permite a análise com grandes aumentos de superfícies irregulares. O MEV é indicado para estudar a topografia de superfície de objetos sólidos (Schmal, 2011). A técnica de microscopia eletrônica de varredura possibilita o estudo da morfologia, distribuição das partículas e o tamanho das partículas dos materiais. A microscopia eletrônica de varredura (MEV) pode ser

acoplada o sistema de EDS (*Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy*), que possibilita a determinação da composição qualitativa e semiquantitativa das amostras (Ranucci et al., 2013).

### 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo será apresentada uma revisão bibliográfica abordando temas relacionados com a produção de biodiesel, síntese de catalisadores e suportes e trabalhos que avaliaram o uso de catalisadores heterogêneos: CaO, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e também usando diferentes tipos de suportes nas reações de transesterificação.

#### 3.1 Produção do catalisador óxido de cálcio (CaO)

Na literatura existem diversos relatos do uso do óxido de cálcio como catalisador de obtido por diferentes fontes precursoras, sendo que a principal forma de sua ativação é por tratamento térmico em uma ampla faixa de ativação. As propriedades texturais morfológicas e a concentração de sítios ativos estão vinculadas as fontes precursoras e as condições de tratamento. Assim as variáveis existentes para a produção dos catalisadores tornam uma opção à serem usadas de modo à obter catalisadores sólidos mais ativos e robustos.

Chen e Wang (2006), produziram o catalisador CaO, por meio da calcinação do carbonato de cálcio em atmosfera inerte a 900 °C por 2 horas.

Kouzu et al. (2009) obtiveram CaO, a partir da calcinação do calcário a 900 °C durante 1,5 horas sob fluxo de gás hélio. A área específica obtida foi de 13 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> determinada pelo método da adsorção de nitrogênio a 77K. A força básica foi determinada pelo método do indicador atingindo o valor de 15,0 < H<sub>+</sub> < 18,4.

Yoosuk et al. (2010) produziram CaO por meio do tratamento térmico da calcita (CaCO<sub>3</sub>) a 800 °C durante 3 h. O produto sólido (CaO) foi submetido a refluxo em água a 60 °C durante 6 h, e a amostra foi filtrada e seca a 120 °C durante uma noite, subsequentemente calcinada a 600 °C durante 3 horas a fim de alterar a forma de hidróxido de cálcio para óxido. O procedimento de hidratação e desidratação do CaO, usado neste estudo, resultou no aumento da área específica, volume de poros e força básica dos sítios com redução do tamanho dos cristalitos.

Kouzu e Hidaka (2012b), apresentaram uma revisão de trabalhos que empregaram o catalisador CaO na reação de transesterificação. Neste estudo foram

utilizados como reagentes para obtenção do CaO, o nitrato de cálcio, acetato de cálcio, oxalato de cálcio, carbonato de cálcio e hidróxido de cálcio, calcário e dolomita ( $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ ). Todos estes compostos foram calcinados nas respectivas temperaturas: 600 °C; 800 °C; 900 °C; 700 °C e 800 °C.

Por tratamento térmico do calcário comercial, Moriyasu et al. (2012) produziram óxido de cálcio. Após o tratamento térmico, as partículas do catalisador foram reduzidas a 0,5  $\mu\text{m}$ . O biodiesel foi utilizado como o solvente de moagem, para que a superfície do catalisador CaO fosse resguardada da desativação, provocada pelo contato com  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$ .

Soares et al. (2012) prepararam catalisadores de cálcio suportado em sílica extraída da casca de arroz. Foi usado como precursor da fase ativa (CaO) o  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . Os catalisadores foram preparados por impregnação de forma a obter os teores de cálcio em 10,15, 20 %(m/m). Os suportes e as respectivas soluções foram colocados em um evaporador rotativo por 3h, a 50°C. Em seguida, o material foi filtrado sob vácuo e levado à estufa por 12h, a 60°C, e finalmente calcinado a 500 °C, por 2h.

### 3.2 Produção do suporte catalítico óxido de nióbio ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ )

Machado et al. (1999) produziram o catalisador pentóxido de nióbio a partir da calcinação do ácido nióbio ( $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ), o tratamento térmico foi por um período de 4 horas na temperatura de 600 °C, obtendo mesoporos com 39,5  $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$  de área específica.

Por meio da calcinação do ácido nióbio (CBMM) a 500 °C por 4 horas (Rocha et al., 2007) obtiveram  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  com área específica de 26  $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ .

Passos et al. (1998) obtiveram o suporte  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  por meio da calcinação do ácido nióbio ( $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ) (CBMM-HY 340) a 500 °C por 2 horas, resultando um suporte com área específica de 65  $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ .

Wachs e Goutam (1994), apresentaram estudos avaliando o efeito da fase ativa sobre diferentes suportes na reação de oxidação do metanol. Para isto foram preparados vários suportes, entre estes o  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ . O óxido de nióbio foi submetido ao pré-tratamento em 450 °C, resultando em uma área específica de 55  $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ .

Mendes et al. (2003) produziram  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  a partir do oxalato amoniacal de nióbio e oxalato de nióbio (CBMM). O  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  foi calcinados a 600 °C em fluxo de ar a

50 mL min<sup>-1</sup>., por 16 horas. Usando o Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> como fase ativa proporcionou-se o aparecimento de sítios ácidos de Brönsted sobre a alumina.

### 3.3 Produção do suporte catalítico óxido de alumina ( $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)

Para testar a eficiência dos catalisadores formados por óxido de vanádio (V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) suportado em alumina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), Wachs et al. (1993) fizeram um pré-tratamento do Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a 500 °C formando a gama alumina com área específica de 180 m<sup>2</sup>.

Abdel-Rehim et al. (2006) produziram gama alumina para suportar alguns catalisadores, usados na reação de desidratação do isopropanol. A  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> foi obtida por meio da calcinação da boemita por 3 horas a 500 °C.

Lin et al. (2007) produziram o suporte gama alumina a partir do tratamento térmico da alumina bruta, a 500 °C durante 3 horas.

Rocha et al. (2007) produziram a gama alumina ( $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) por meio da calcinação da boemita a 550 °C por 3 horas. Obtiveram um suporte com área específica de 200 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>. Os catalisadores obtidos foram usados nas reações de hidrodesulfurização e hidrogenitrogenação.

Cava et al. (2007) usando precursores poliméricos, produziram nano partículas de  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. O polímero obtido foi tratado termicamente a 400 °C e 500 °C para queimar os resíduos orgânicos. Em seguida foi calcinado nas temperaturas variando entre 700-1200 °C para formação da fase  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Os autores avaliaram em qual temperatura ocorreu maior formação de gama alumina. Benjapornkulaphong et al. (2009), usaram Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> comercial como suporte. Após tratamento térmico a 450 °C, por 2 horas obtiveram uma alumina com 126 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> de área específica.

### 3.4 Produção de catalisadores suportados pelo óxido de nióbio (Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)

A adição de metais ou óxidos metálicos sobre a superfície do óxido de nióbio resulta em catalisadores com atividade catalítica potencializada (Pai e Fang, 2013).

Machado et al. (1999) produziram catalisadores de cobre suportados em óxido de nióbio destinados a obtenção de H<sub>2</sub>. Após a impregnação do suporte com uma solução de nitrato de cobre, os catalisadores foram calcinados a 375 °C por 5 horas. Os autores obtiveram rendimentos de 100%.

Passos et al. (1998) prepararam a partir de uma solução aquosa de  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ , o catalisador  $\text{Pt}/\text{Nb}_2\text{O}_5$ . Usando o método de umidade incipiente, foi adicionada ao suporte uma solução de platina na concentração 1% em massa, a secagem foi em  $120\text{ }^\circ\text{C}$  por 16 h e a calcinação a  $500\text{ }^\circ\text{C}$  por 2 horas. Também avaliaram o método da troca iônica na síntese do catalisador. Em pH 10, foi feita a impregnação da solução de platina por um período de 4 horas com agitação contínua, após filtração a mistura sólida foi seca a  $120\text{ }^\circ\text{C}$  e calcinada a  $300\text{ }^\circ\text{C}$  e  $500\text{ }^\circ\text{C}$  por 2 horas. Conforme os resultados da TPR (redução com temperatura programada), as estruturas dos catalisadores foram influenciadas pela variação de temperaturas de calcinação e pelo método de fixação da fase ativa ao suporte. O catalisador impregnado por troca iônica apresentou maior conversão de n-heptano.

Wachs e Goutam (1994) avaliaram o efeito da concentração de vanádio nos catalisadores de óxido de vanádio suportado em  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  e suportado em  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Foi preparada uma solução aquosa de triisopropóxido de óxido de vanádio em metanol. O suporte foi submetido à impregnação úmida com a solução de vanádio em ambiente inerte (nitrogênio). Em seguida a mistura foi agitada em temperatura ambiente por 16 horas. Posteriormente, foi feita a secagem a  $120\text{ }^\circ\text{C}$  em fluxo de nitrogênio. Em seguida a calcinação foi conduzida a  $450\text{ }^\circ\text{C}$  para o  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  e  $500\text{ }^\circ\text{C}$  para  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . O efeito da concentração de vanádio sobre a superfície do  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  foi avaliado nas seguintes frações mássicas: 1 a 6% sobre a superfície do  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  e prova em branco com também  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  sem impregnação. Para o  $\text{Al}_2\text{O}_3$  o efeito da concentração do óxido de vanádio foi avaliado nas seguintes frações mássicas: 1%, 3%, 10%, 15%, 20% e também do suporte  $\text{Al}_2\text{O}_3$  sem impregnação. Os resultados para a reação de oxidação do metanol indicaram que o catalisador suportado com  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  com concentração de vanádio em 3% foi mais eficiente. Os catalisadores com  $\text{Al}_2\text{O}_3$  impregnado com óxido de vanádio apresentaram menor eficiência que a alumina pura sem impregnação.

Os catalisadores usados por Jehng et al. (1992) foram preparados pelo método de impregnação incipiente ou impregnação úmida. Os sais precursores dos óxidos foram dissolvidos em água destilada e impregnados no suporte ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ). As amostras foram expostas à temperatura ambiente durante 16 horas para remover o excesso de água, em seguida secas a  $120\text{ }^\circ\text{C}$  por um período de 16 horas. Após o processo de secagem, as amostras foram calcinadas a  $500\text{ }^\circ\text{C}$ , durante 2 horas para redução dos sais e a formação dos catalisadores suportados no  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ . Os sais

sensíveis à umidade foram preparados em metanol e calcinados em ambiente inerte. Foi observado que a área específica do  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  reduz com o aumento da carga de óxido suportado e com o aumento.

Suhu et al. (2014) produziram catalisadores  $\text{CaO}/\text{Nb}_2\text{O}_5$  por meio da misturas de óxidos de cálcio-óxido de nióbio ( $\text{CaO}-\text{Nb}_2\text{O}_5$ ). Neste estudo, os pesquisadores avaliaram o efeito da temperatura de calcinação sobre a basicidade total e a área superficial catalítica. Os catalisadores foram submetidos à calcinação na faixa de temperatura de 300 a 800 °C por 5 horas. Para a caracterização dos catalisadores foi usada a difração de raio X (DRX), dessorção do  $\text{CO}_2$  a temperatura programada (TPD- $\text{CO}_2$ ), fisissorção de  $\text{N}_2$ . Foi observado que nas temperaturas de calcinação acima de 600 °C, ocorreu redução da basicidade e área específica, por meio da sinterização e aglomeração do suporte. E nas calcinações com temperaturas abaixo de 600 °C ocorreu a formação de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  e  $\text{CaCO}_3$  causando redução da área específica e basicidade total. Na temperatura de calcinação em 600 °C o catalisador  $\text{CaO}/\text{Nb}_2\text{O}_5$ , apresentou maior basicidade e maior área específica.

Conforme os trabalhos apresentados, de maneira geral, é possível observar que a temperatura de calcinação do  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  influenciou as propriedades texturais bem como a formação sítios ativos superficiais. Assim a sintetização dos catalisadores suportados pelo pentóxido de nióbio pode resultar em catalisadores com desempenho de alta performance, ou não. As condições de trabalho bem como os produtos e metodologias utilizados na produção dos catalisadores em geral definem o resultado de se obter um bom catalisador em que irá proporcionar alta conversão do produto que se deseja obter.

### **3.5 Produção de catalisadores suportados em alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )**

Passos et al. (1998) impregnaram platina em alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Na concentração de 1% em massa, uma solução comercial de  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  foi impregnada sobre a alumina, seguida de secagem por 16 horas a 120 °C e calcinação a 530 °C. O catalisador resultante apresentou atividade catalítica na conversão de olefinas em n-heptano.

Xie e Li (2006), produziram catalisador básico por meio da impregnação do iodeto de potássio em alumina. Sobre 10 g de alumina foram adicionado 30 mL da

solução de Iodeto de Potássio (KI). O excesso de água foi retirado em um evaporador rotativo a 80 °C e seco em estufa a 120 °C por um período de 12 horas. Em seguida a mistura foi calcinada a 500 °C por 3 horas resultando em um catalisador com sítios básicos.

Arzamendi et al. (2007) prepararam o catalisador  $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$  por meio da impregnação uma solução de NaOH à gama alumina comercial, com diâmetro de partículas 212-300  $\mu\text{m}$ , previamente calcinada a 500 °C por 12 horas. Sobre a alumina foi adicionado uma solução de NaOH. Após a impregnação os catalisadores foram secos a 120 °C por 12 horas, sob pressão reduzida a 10 kPa. Em seguida calcinados no forno mufla a 400 °C por 12 horas, resultando catalisadores com áreas específicas variando de 90 a 44  $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ , conforme as concentração de NaOH usado.

Li et al. (2007) prepararam o catalisador  $\text{Eu}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ , por meio da impregnação da pseudoboemita com uma solução aquosa de  $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ . A secagem foi a 110 °C por 24 horas. O catalisador foi calcinado na mufla com rampas de temperatura: 300 °C por 2 h, 500 °C por 3 h e 900 °C por 8 h. O catalisador resultante apresentou área específica de 103,6  $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ .

Benjapornkulaphong et al. (2009), produziram os seguintes catalisadores alcalinos:  $\text{Li}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{K}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ . Foi utilizado o método da impregnação úmida. As soluções de nitrato precursoras de cada óxido suportado foram preparadas na concentração de metal de 20  $\text{mmol g}^{-1}$  suporte em água deionizada à temperatura ambiente. O suporte foi adicionado a cada uma das soluções em agitação. Após 2 horas de mistura os catalisadores foram secos a 120 °C por uma noite. A calcinação foi avaliada na faixa de temperatura de 450-850 °C por 4 horas. Os catalisadores produzidos apresentam boa atividade catalítica na reação de transesterificação.

Zabeti et al. (2010) prepararam catalisador de óxido de cálcio suportado na alumina ( $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ), na proporção em massa de 1:1 de acetato de cálcio e alumina. Foi adicionada à mistura sólida uma quantidade de água suficiente para cobrir a mistura. A solução foi agitada por 4 horas à temperatura ambiente e seca a 100 °C durante uma noite. O catalisador foi calcinado a 718 °C durante 5 horas. O catalisador obtido apresentou área específica de 82,74  $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$  e concentração de sítios básicos 190  $\mu\text{molCO}_2 \text{g}^{-1}$

Para variadas finalidades e diferentes condições emprega-se a alumina como suporte para diversas fases ativa. O uso da alumina como suporte proporciona obtenção de catalisadores específicos para cada finalidade reacional. Sempre com o objetivo de produzir catalisadores que apresente alto desempenho catalítico e estrutura capaz de resistir as agressões do ambiente reacional.

### **3.6 Biodiesel**

A Agência Nacional do Petróleo do Brasil definiu por meio da portaria 225 de setembro de 2003 (ANP, 2016), biodiesel como sendo o conjunto de ésteres de ácidos graxos oriundos de biomassa, que atendam a especificações determinadas para evitar danos aos motores. O biodiesel é uma evolução na tentativa de substituição do óleo diesel por biomassa, iniciada pelo aproveitamento de óleos vegetais. É obtido geralmente por meio da reação de óleos vegetais, gorduras animais novas ou usadas, com um intermediário ativo formado pela reação de um álcool em presença de um catalisador, processo conhecido como transesterificação. Os produtos da reação química são uma mistura de ésteres alquílicos (o biodiesel) e o glicerol. O biodiesel é destinado ao consumo direto ou como aditivo e o glicerol é destinado a outros segmentos industriais.

O biodiesel é uma excelente alternativa para atender as demandas energéticas em todo o mundo. Este biocombustível substitui o óleo diesel em motores de ciclo diesel, com a vantagem de não necessitar de adaptações mecânicas, e com reduzida emissão de poluentes gerados com queima (Rosa et al., 2014)

### **3.7 Óleo de Crambe**

Originário da região do mediterrâneo, o crambe contém um óleo não comestível (Qi et al., 2014). É pouco conhecido no Brasil e seu cultivo foi iniciado em 1995, no Mato Grosso do Sul. A planta é altamente tolerante à seca, possui ciclo curto (90 a 95 dias), com todo o seu cultivo mecanizado. A planta adapta-se muito

bem aos climas quentes e frios, sendo resistente às pragas e doenças (Colodetti et al., 2012). As sementes do crambe podem apresentar entorno de 37% de óleo.

Como é uma cultura de inverno, o cultivo de crambe atraiu o interesse dos produtores de soja no Brasil, sendo uma alternativa para a segunda cultura e servindo como cultura de rotação. A agricultura brasileira é praticamente toda mecanizada assim o cultivo do crambe tornou-se de fácil produção e baixo custo (Colodetti et al., 2012; Rosa et al., 2014).

O óleo de crambe contém alto teor de ácido erúcido, um ácido graxo de cadeia longa tem alto valor industrial agregado (Qi et al., 2014). É utilizado para a fabricação de produtos químicos intermediários, que posteriormente são utilizados como insumos na fabricação de sacos plásticos, cosméticos, produtos de higiene pessoal, detergentes para roupa, etc. O óleo de crambe é um lubrificante com alta eficiência, sendo altamente biodegradável quando comparado com os óleos minerais, utilizado isoladamente ou como aditivo, nos mais diversos fins industriais (Carlsson et al., 2007; Jasper et al., 2010).

O ácido graxo erúcido presente no óleo de crambe o torna impróprio para o consumo humano, porém proporciona ao óleo de crambe a propriedade de tolerância a altas temperaturas (Carlsson et al., 2007; Feroldi et al., 2012).

Um fator a ser ponderado é que, o ácido erúcido possui uma cadeia longa insaturada e composta por 22 carbonos o que resulta em um óleo com viscosidade cinemática de  $49,4 \text{ mm}^2 \text{ s}^{-1}$ . Se comparado, este valor da viscosidade está bem acima da viscosidade do óleo da soja ( $31,5 \text{ mm}^2 \text{ s}^{-1}$ ) (Wazilewski et al., 2013). A viscosidade esta relacionada com a resistência interna oferecida ao movimento, porém esta resistência é facilmente reduzida com o aumento da temperatura (Canciam, 2012).

Na Tabela 3.1 é apresentado a composição dos ácidos graxos presente no óleo de crambe. Sendo o ácido erúcido o componente predominante seguido do ácido oléico e demais ácidos graxos. Os valores apresentados são os percentuais de ácidos graxos relatado por vários autores.

Tabela 3.1 Comparação em ácidos graxos (%) do óleo de crambe

Ácido Graxo	Símbolo	% <sup>(a)</sup>	% <sup>(b)</sup>	% <sup>(c)</sup>	% <sup>(d)</sup>
Palmítico	C16:0	-	1,6	1,8	2
Estearico	C18:0	1,1	0,6	0,7	1
Oléico	C18:1	17,8	12,2	17,2	19
Linoléico	C18:2	6,1	8,0	8,7	-
Linolênico	C18:3	2,8	6,6	5,2	7
Araquídico	C20:0	1,7	-	0	2
Gadoléico	C20:1	6,7	4,4	3,4	-
Behênico	C22:0	3,7	2	2	1
Erúcido	C22:1	56,7	56,8	56,2	59
Lignocérico	C24:0	-	-	0,7	1
Nervônico	C24:1	-	0,7	1,6	-
Outros		-	6,2	2,5	-

Fontes: (a):(Feroldi et al., 2012); (b):(Muuse et al., 1992); (c):(Bondioli et al., 1998); (d):(Bhuiya et al., 2016).

Pela facilidade de cultivo e devido as propriedades do óleo extraído dos grãos de crambe, atualmente um novo destino está sendo empregado ao crambe, à produção de biocombustível (Lara-Fiozeze et al., 2013).

Como o cultivo do crambe não exige cuidados demasiados e possui elevada produtividade de grãos, isto proporciona uma viabilidade econômica atrativa em destinar a demanda agrícola a produção de biodiesel (Feroldi et al., 2012). Outro fator considerável é o custo de produção. De acordo com Jasper et al. (2010) o custo de produção do crambe é o menor custo entre as principais culturas oleaginosas produzidas.

O biodiesel produzido a partir do óleo de crambe apresenta baixo ponto de fusão (-12 °C), boa estabilidade oxidativa, estabilidade às variações térmicas, reduz as alterações viscosimétricas quando misturado ao biodiesel produzido com óleo da soja. Pesquisas mostram que o biodiesel do óleo de crambe é mais estável que o biodiesel do óleo da soja, e que a reação de transesterificação via rota etílica apresenta resultados satisfatórios (Feroldi et al., 2012; Rosa et al., 2014; Wazilewski et al., 2013).

Conforme estudos de Rosa et al. (2014) as emissões de CO, NO<sub>x</sub> e SO<sub>2</sub>, após a combustão do biodiesel produzido a partir do óleo crambe, foram inferior quando comparados com a combustão do diesel mineral. Isto reforça ainda mais o uso do óleo de crambe como matéria-prima para a produção de biodiesel, pois além de possuir uma cadeia renovável os resíduos da queima são de menor concentração e o biodiesel obtido apresenta-se estável.

### 3.8 Reação de transesterificação

#### 3.8.1 Catálise homogênea

Embora bastante eficiente, o uso da catálise homogênea requer a implementação de processos secundários de purificação do biodiesel e do glicerol residual, tais como, a extração líquido-líquido, destilação simples, entre outros que, por sua vez, geram uma quantidade excessiva de resíduos líquidos não recicláveis (Barros et al., 2008).

#### 3.8.2 Catálise heterogênea

A reação de transesterificação heterogênea oferece vantagens técnicas e ambientais, pois facilita a separação do catalisador dos produtos reacionais, permite a reutilização do catalisador sólido ao longo de sua vida útil e minimiza a geração de efluentes. Além disso, facilita consideravelmente a recuperação e a purificação da glicerina. Vários sólidos têm sido propostos como catalisadores em potencial para a síntese do biodiesel. O desempenho destes materiais como catalisadores estão naturalmente relacionados com a natureza dos sítios ácidos e básicos encontrados nestes materiais (Di Serio et al., 2008).

A

Figura 3.1 apresenta um esquema de uma reação de transesterificação catalisada.

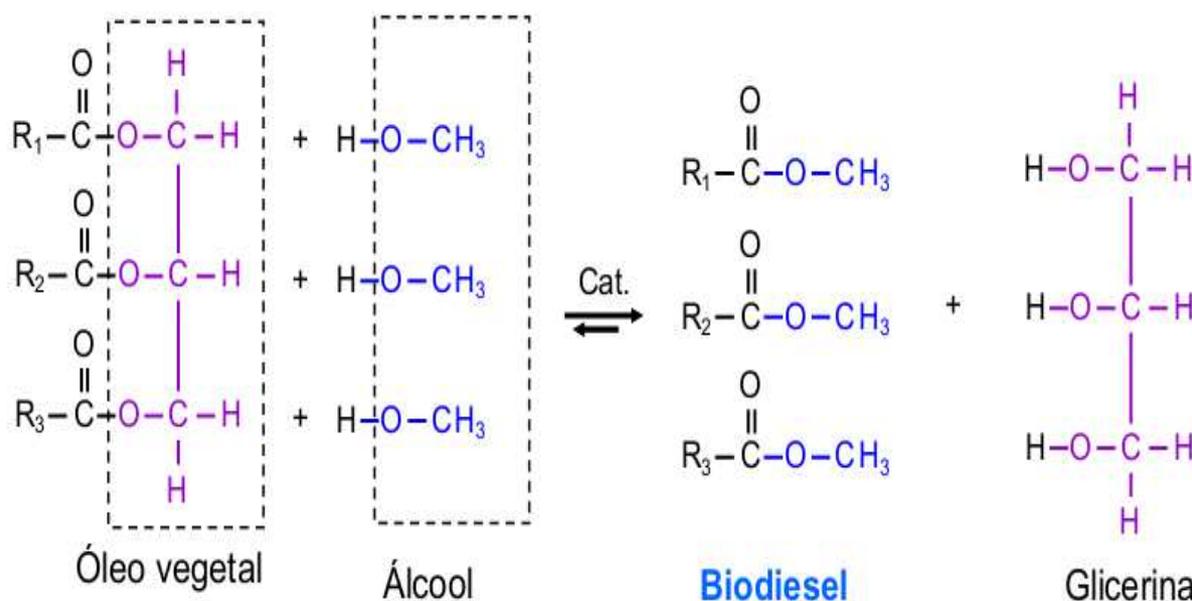


Figura 3.1 Reação de transesterificação de um triacilglicerídeo

Fonte: (Geris et al., 2007; Zabeti et al., 2009)

### 3.8.3 Transesterificação catalisada por sítios de Brønsted-Lowry

A atividade catalítica de sólidos que possuam sítios básicos de Brønsted-Lowry está relacionada a fenômenos de interação entre o álcool usado como agente de transesterificação e a superfície do sólido catalítico.

Já os catalisadores ácidos de Brønsted-Lowry, homogêneos ou heterogêneos, são capazes de protonar o grupamento carbonila dos materiais graxos, levando à formação de carbocátions conforme representado na Figura 3.2.

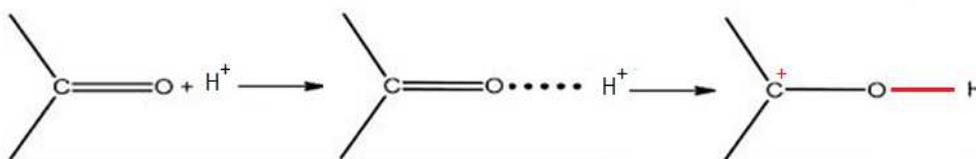


Figura 3.2 Protonação do grupo carbonila de materiais graxos por um ácido de Brønsted-Lowry.

### 3.8.4 Transesterificação catalisada por sítios de Lewis

Sólidos que possuem sítios ácidos e/ou básicos de Lewis estão entre os mais estudados como catalisadores em potencial para a produção do biodiesel. Para uma melhor compreensão da ação destes catalisadores, é apresentado, a seguir, o mecanismo geralmente associado à ação de ácidos de Lewis em reações de esterificação, representado pela Figura 3.3 e de bases de Lewis em reações de transesterificação representado pela Figura 3.4.

Na Figura 3.3 pode ser observado que as moléculas de ácidos graxos são adsorvidas na superfície do catalisador e, devido à interação ácido-base entre o par de elétrons do oxigênio carbonílico do ácido graxo e o metal presente na estrutura do catalisador, há um aumento na densidade de carga positiva no carbono carbonílico, favorecendo o ataque nucleofílico do par de elétrons da hidroxila alcoólica, com a conseqüente formação de um intermediário tetraédrico. Este intermediário elimina uma molécula de água e o monoéster graxo formado permanece adsorvido na superfície do catalisador. Com a dessorção do monoéster, a superfície do catalisador fica livre para participar dos próximos ciclos catalíticos (Cordeiro et al., 2011).

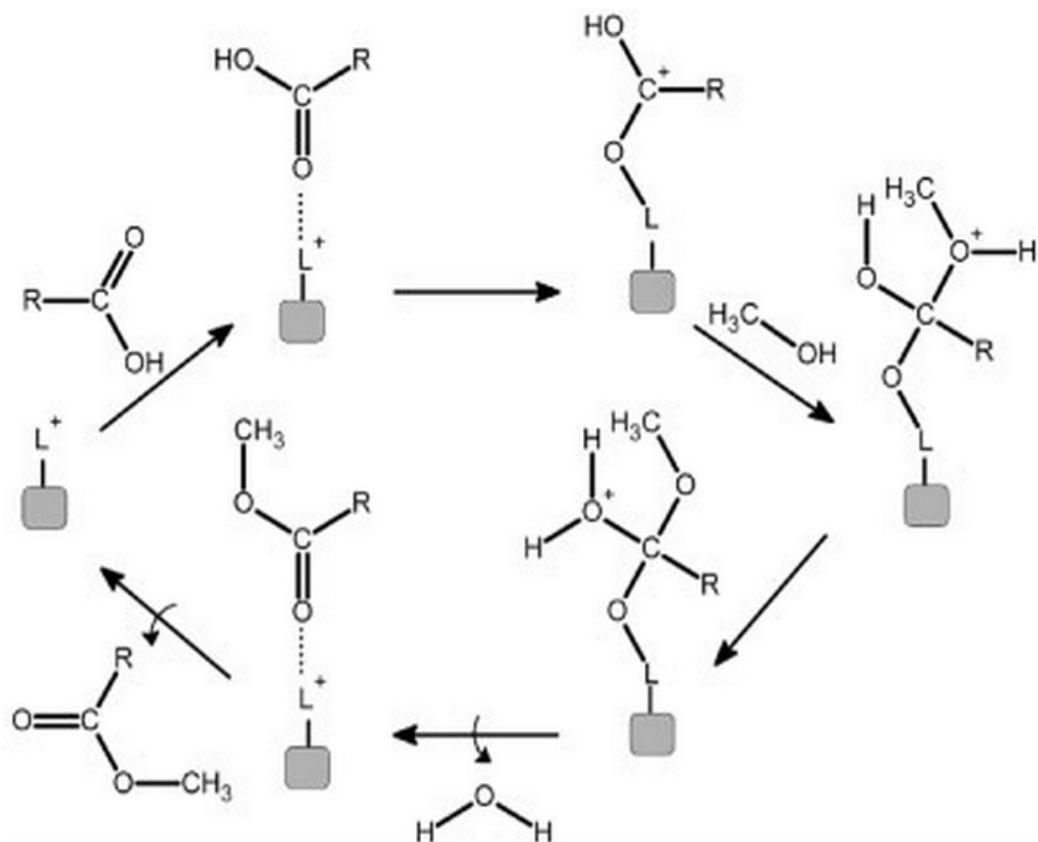


Figura 3.3 Mecanismo de esterificação em meio heterogêneo. "L" representa o sítio ácido de Lewis e "R", o radical do ácido graxo  
 Fonte:Cordeiro et al. (2011).

Na Figura 3.4 pode ser observada a interação entre o sítio básico de Lewis do catalisador com uma molécula de álcool, em uma reação de transesterificação. Esta interação ácido-base favorece o ataque nucleofílico do par de elétrons do oxigênio da hidroxila alcoólica ao carbono da carbonila do éster reagente, com a consequente formação de um intermediário tetraédrico, que originar a outra molécula de éster e um íon alcóxido. O alcóxido remove um próton da superfície do catalisador, com a formação de outra molécula de álcool, regenerando assim o sítio básico do sólido catalítico, que fica novamente disponível para participar de um novo ciclo de catálise (Cordeiro et al., 2011).

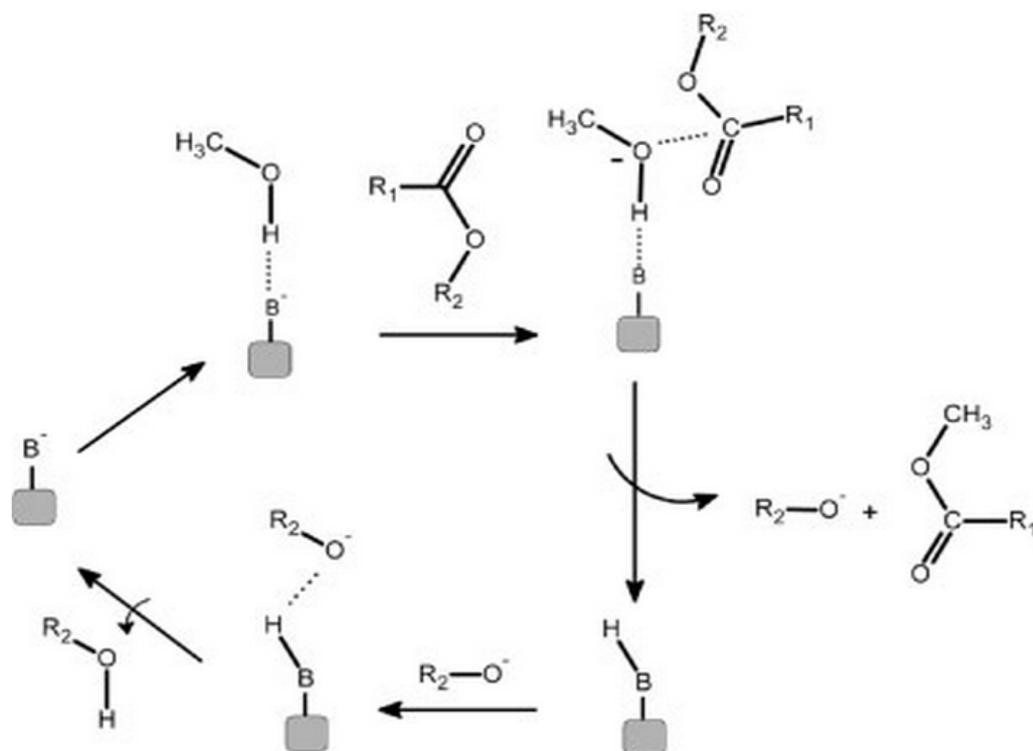


Figura 3.4 Mecanismo de transesterificação em meio heterogêneo. “B” representa o sítio básico de Lewis, “R” e “R<sub>L</sub>” são radicais  
 Fonte:Cordeiro et al.(2011).

### 3.8.5 Mecanismo da reação de transesterificação catalisada por CaO

Kouzu et al. (2008a) propõem o mecanismo de reação de transesterificação catalisada por CaO. A reação é representada na Figura 3.5, na qual o mecanismo é dividido em três etapas na seguinte sequência:

- Etapa 1: Os sítios básicos do catalisador atacam o hidrogênio da hidroxila do álcool de cadeia curta, neste caso o metanol; forma-se o ânion metóxido;
- Etapa 2: O ânion metóxido ataca o carbono da carbonila de uma molécula de triacilglicerídeos; isto conduz à formação do intermediário alcoxycarbonílico; então, o intermediário alcoxycarbonílico é dividido em duas moléculas: ésteres de ácidos graxos e ânions de diglicerídeos;
- Etapa 3: Formação da hidroxila (OH) na molécula de diacilglicerol e liberação do catalisador.

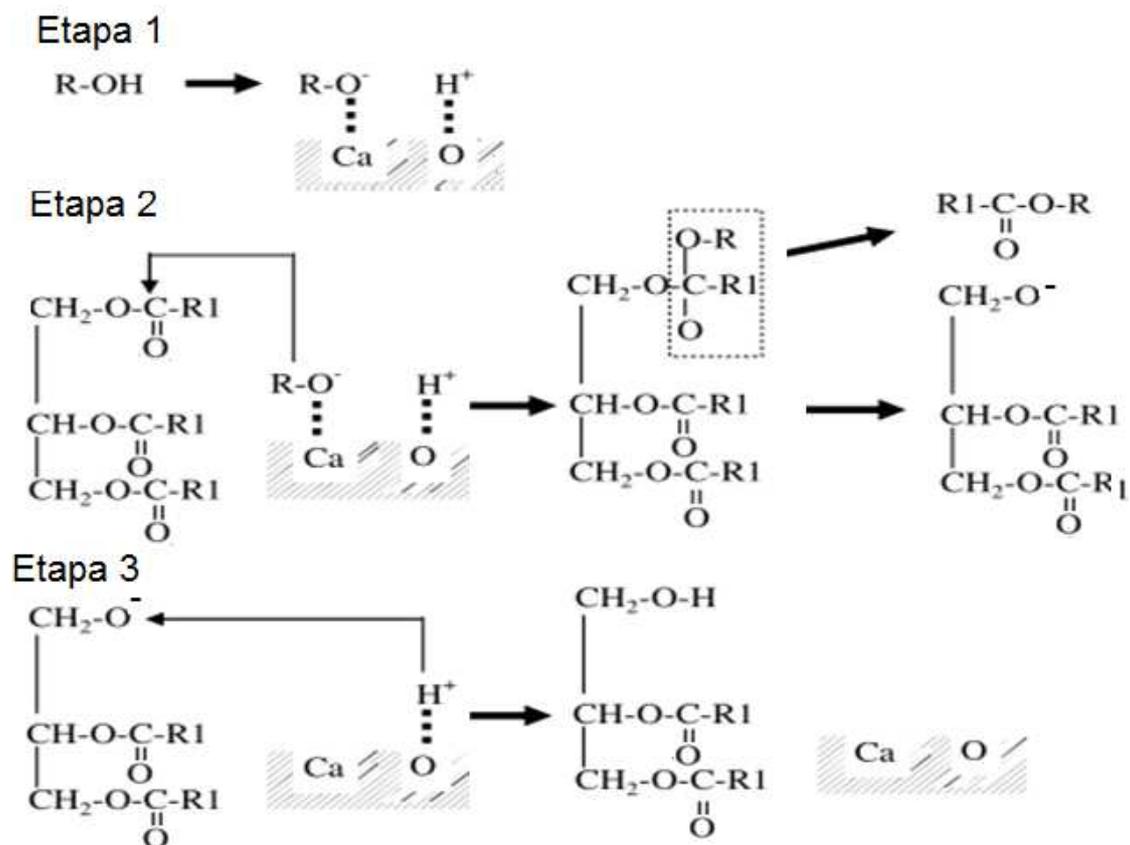


Figura 3.5 Rota da reação de transesterificação de triglicerídeos com metanol utilizando CaO

Fonte: Kouzu et al. (2008a).

### 3.9 Produção de biodiesel por catálise heterogênea

O teste da atividade catalítica (eficiência) é uma aplicação do material catalítico em situação real de uso. A atividade bem sucedida do catalisador pode ser avaliada pelo rendimento alcançado em uma reação química. Para isto é necessário levar em consideração todas as condições do sistema reacional, como: temperatura, razão molar, presença de água, ativação dos catalisadores, tempo de reação, qualidade dos reagentes e interferentes.

Muitos estudos já foram desenvolvidos aplicando a catálise heterogênea ao processo de transesterificação de triacilglicerídeos. Dentre os catalisadores avaliados na literatura, destaca-se os óxidos metálicos, principalmente o óxido de cálcio.

### **3.9.1 Avaliação catalítica do CaO na reação de transesterificação**

Chen e Wang, (2006) analisaram o desempenho do CaO na transesterificação do óleo da semente algodão. A temperatura reacional foi mantida entre 200 a 230°C durante 200 minutos, o rendimento em éster metílico foi de 95%. Na razão óleo catalisador de 2% e razão metanol óleo foi de 12:1, com agitação magnética.

Kouzu et al. (2012) apresentaram resultados os quais empregaram o CaO como catalisador em uma reação de transesterificação. Os diferentes rendimentos obtidos nas reações de transesterificação catalisada por CaO foram atribuídos aos diferentes precursores do CaO. Os rendimentos e os precursores foram respectivamente 50%, 80%, 80%, 80%, 49% para nitrato de cálcio, oxalato de cálcio, carbonato de cálcio, hidróxido de cálcio, calcário.

Umdu et al., (2009), avaliaram a atividade catalítica do CaO puro e CaO suportado sobre alumina, na transesterificação dos lipídios de algas para produzir o biodiesel. O catalisador suportado apresentou mais atividade do que CaO puro, segundo os autores isto ocorreu devido ao tamanho de 5nm do cristalito de CaO formada sobre o suporte, enquanto o tamanho do cristalito de CaO puro foi de 164nm.

### **3.9.2 Avaliação catalítica dos catalisadores suportados pela alumina na reação de transesterificação**

Xie e Li (2006) testaram a atividade catalítica da alumina e de vários catalisadores suportados. A alumina foi impregnada por diferentes precursores de sais de potássio. Os testes foram realizados em uma reação de transesterificação sob as seguintes condições: razão molar metanol/óleo, 15:1 porcentagem massica de catalisador, 2% tempo de reação de 6 horas. Os resultados obtidos por estes autores são apresentados na Tabela 3.2.

Tabela 3.2 Atividades dos catalisadores suportados em alumina, impregnados por diferentes precursores.

Catalisador	Conversão (%)
$\text{Al}_2\text{O}_3$	Não apresentou atividade
$\text{KF}/\text{Al}_2\text{O}_3$	85,8
$\text{KCl}/\text{Al}_2\text{O}_3$	Não apresentou atividade
$\text{KBr}/\text{Al}_2\text{O}_3$	16,7
$\text{KI}/\text{Al}_2\text{O}_3$	87,4
$\text{K}_2\text{CO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$	48
$\text{KNO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$	67,4
$\text{KOH}/\text{Al}_2\text{O}_3$	80,2

Fonte: Xie e Li (2006)

Li et al., (2007) avaliaram a atividade catalítica do  $\text{Eu}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ , na reação de transesterificação do óleo de soja. Foram usadas as seguintes condições: razão molar metanol/óleo 6:1, temperatura reacional 70 °C, tempo de reação 8 horas. A conversão atingida foi de 63%. A reação foi conduzida em um reator de leito fixo e os reagentes (óleo e metanol) foram desidratados antes da reação de transesterificação.

Zabeti et al., (2009) usaram o planejamento estatístico composto central (DCCR) para otimizar as variáveis de produção do catalisador  $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ . Assim no estudo as variáveis temperatura de calcinação e dosagem de precursor do CaO foram definidas como variáveis independentes. A basicidade e o rendimento em éster metílico foram usados com variáveis respostas. Ao final de 5 horas de reação foi obtido 95% de conversão do óleo de palma em éster metílico. A maior basicidade atingida foi de 190  $\mu\text{mol g}^{-1}$ . A condição ótima para a produção do catalisador foi na temperatura de calcinação de 718 °C e 100% em massa de precursor de CaO para massa de gama alumina. A reação de transesterificação foi feita na temperatura de 65 °C com agitação magnética, razão molar (metanol/ óleo) 12:1 e 3,5% de catalisador sobre a massa de óleo.

Além disso Zabeti et al., (2009) também usaram o planejamento estatístico composto central (DCCR) para otimizar as variáveis da reação de transesterificação do óleo de palma para a produção de éster metílico. Para otimização da conversão da reação foi elaborado um planejamento estatístico composto central (DCCR) com 3 fatores e 5 níveis. Os valores dos parâmetros de reação otimizados foram: 5,97%

de massa de catalisador; razão molar álcool/óleo foi de 12,14:1; temperatura de reação em 64,29 °C; rendimentos em éster metílico igual a 98,64%, o tempo de reação foi fixado em 5 horas.

Benjapornkulaphong et al. (2009), compararam a atividade catalítica de diferentes óxidos suportados sobre a alumina. Os catalisadores foram testados na reação de transesterificação do óleo de palma. Os resultados do teor de éster metílico obtidos são apresentados na Tabela 3.3. A reação de transesterificação foi conduzida nas seguintes condições: 60 °C de temperatura, 6:5 razão molar metanol/óleo 10% razão mássica de catalisador e óleo e tempo de reação de 3 h. Os autores também avaliaram o efeito da temperatura na calcinação dos catalisadores. Para o catalisador CaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a temperaturas de calcinação em 450 °C, apresentou maior rendimento em éster metílico.

Tabela 3.3 Teor de éster metílico, na transesterificação heterogênea de óleo de palma

Catalisador	Temperatura de calcinação (°C)	Éster metílico (%)
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	450	0
Li <sub>2</sub> O/ Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	450	91,6
Na <sub>2</sub> O/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	650	24,7
K <sub>2</sub> O/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	550	34,5
MgO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	450	10,4
CaO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	450	94,3
CaO	450	38,5
Ca(OH) <sub>2</sub>	450	5,7
CaCO <sub>3</sub>	450	3,4

Fonte: Benjapornkulaphong et al. 2009)

### 3.9.3 Avaliação Catalítica dos Catalisadores suportados pelo óxido de nióbio na reação de transesterificação

Conforme levantamento bibliográfico poucos estudos foram direcionados a produção de catalisadores formados por CaO/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> aplicados a reação de transesterificação.

Suhu et al., (2014) avaliaram a atividade catalítica do CaO/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, na reação de transesterificação do óleo de palma. Neste estudo os resultados indicaram uma conversão de 98% em biodiesel. Os pesquisadores usaram as seguintes condições de reação: razão molar metanol/óleo 12:1, percentual mássico de catalisador 3%,

temperatura de reação 65°C e tempo reacional de 2 horas. Neste estudo não foi avaliado o efeito da lixiviação do catalisador.

### 3.10 Considerações finais da Revisão Bibliográfica

A revisão da literatura mostrou que existem vários estudos atuais que buscam novos tipos de catalisadores heterogêneos para produção de biodiesel.

Conforme relatado por vários pesquisadores o óxido de cálcio, possui características muito atrativas para ser usado como catalisador. Pois é de fácil obtenção e reduzido custo, podendo ser obtido por meio do tratamento térmico de variadas matérias-primas como o calcário,  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{Ca(OH)}_2$ , dentre outros. O CaO possui alta basicidade, fácil manuseio, baixa solubilidade e potencial de regeneração e reuso nas reações. Na literatura existem diversos relatos da avaliação de sua atividade catalítica. Em particular como catalisador nas reações de transesterificação que, em geral apresentou excelente desempenho.

O óxido de cálcio tem mostrado bons rendimentos na reação de transesterificação, no entanto, os sítios básicos são facilmente envenenados pela presença do  $\text{CO}_2$  e água. Isto pode ser um limitante do seu uso como catalisador em escala industrial.

Uma alternativa para se tentar minimizar a desativação causada pela água e pelo  $\text{CO}_2$ , ou por outros contaminantes presentes nos reagentes, tais como: metais pesados; enxofre; fósforo etc., é a produção de catalisadores suportados. A presença do suporte pode proporcionar ao catalisador maior atividade catalítica, resistência mecânica, maior dispersão da fase ativa e aumento da área específica e ainda, facilitar o acesso dos reagentes aos sítios.

Outra vantagem é que o suporte proporciona resistência à solubilização do CaO no álcool, evitando a catálise homogênea e o comprometimento da qualidade do produto final. O uso do suporte permite que sejam incorporadas pequenas partículas de óxido de cálcio, favorecendo uma maior exposição dos sítios ativos, aumento da atividade e seletividade e redução do tempo reacional. Além disso, os catalisadores suportados, por apresentarem maior tamanho de partícula, são mais facilmente separados ao término da reação.

O uso da gama alumina ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ), como suporte na catálise heterogênea é possível, por apresentar estabilidade térmica, sítios ácidos de Lewis e Bronsted,

sítios básicos e elevada área superficial, promovendo alta dispersão das fases ativas, baixo custo e facilidade de controle das propriedades texturais. Outro destaque é a forma estrutural da  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  que possibilita a atividade de ligação com íons positivos, como os metais alcalinos terrosos, propriedades que favorece seu uso na catálise. Assim estas propriedades podem resultar em catalisadores com alto desempenho catalítico.

Portanto o desenvolvimento de estudos para se avaliar as propriedades catalíticas formadas na sintetização dos catalisadores de CaO suportados gama alumina ( $\text{CaO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) está em consonância com vários outros trabalhos científicos reportados pela literatura, porém observou-se que nenhum estudo foi apresentado comparando os efeitos dos vários teores de CaO depositado sobre a  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  por métodos distintos, a impregnação úmida e dispersão sólida. Bem como, considerando-se o usando de distintos precursores da fase ativa. Também neste, estudou-se a formação da estrutura do suporte em conjunto com a fase ativa já formada o CaO puro por tratamentos térmicos, em virtude disto teve-se com variáveis a rampa de aquecimento, temperatura e tempo de tratamento. O que resultou em custo reduzido de produção dos catalisadores e fácil reprodutibilidade.

Outro material que devido as suas características tem grande potencial para ser usado como suporte é o pentóxido de nióbio ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ). Na superfície do  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  têm-se sítios ácidos de Bronsted e Lewis o que garante alta acidez ao óxido de nióbio. Ao contrário na superfície CaO existe sítios básicos. A interação superficial dos óxidos pode gerar um catalisador com características bifuncional. Um estudo sobre a proporção ideal do CaO, na superfície do suporte ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ), bem como a otimização das temperaturas do tratamento térmico, poderiam gerar um catalisador  $\text{CaO}/\text{Nb}_2\text{O}_5$  com sítios básicos e sítios ácidos. Isto significaria amplitude nas reações de esterificação e transesterificação ao mesmo tempo ou mesmo alto desempenho em síntese reacional.

Na revisão percebeu-se a escassez de relatos de trabalhos sobre a impregnação de metais alcalinos sobre o  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ . Portanto neste trabalho foi abordado a síntese dos catalisadores  $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{CaO}/\text{Nb}_2\text{O}_5$ , sua caracterização estrutural e morfológica e avaliação da atividade catalítica. Os suportes foram produzidos por tratamento térmico. A  $\gamma$ -alumina foi obtida a partir da gibbsita não porosa fornecido pela Alcoa do Brasil. O  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  foi obtido a partir do tratamento térmico do  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  hidratado fornecido pela Companhia Brasileira de Metal e

Metalurgia (CBMM). A fase ativa CaO, teve como precursor o nitrato de cálcio tetra hidratado ( $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) e o próprio CaO sólido após hidratado e desidratação. A atividade catalítica dos catalisadores foi avaliada por meio da reação de transesterificação e esterificação do óleo de crambe.

## 4. MATERIAIS E MÉTODOS

Vários catalisadores de óxido de cálcio suportados  $\gamma$ -alumina e suportados em pentóxido de nióbio foram sintetizados. O potencial e desempenho dos catalisadores produzidos, neste trabalho, foram avaliados por meio das caracterizações e a atividade catalítica em uma reação de transesterificação e esterificação.

### 4.1 Preparo dos catalisadores

Um esquema geral dos catalisadores sintetizados e avaliados é apresentado no fluxograma conforme a Figura 4.1.

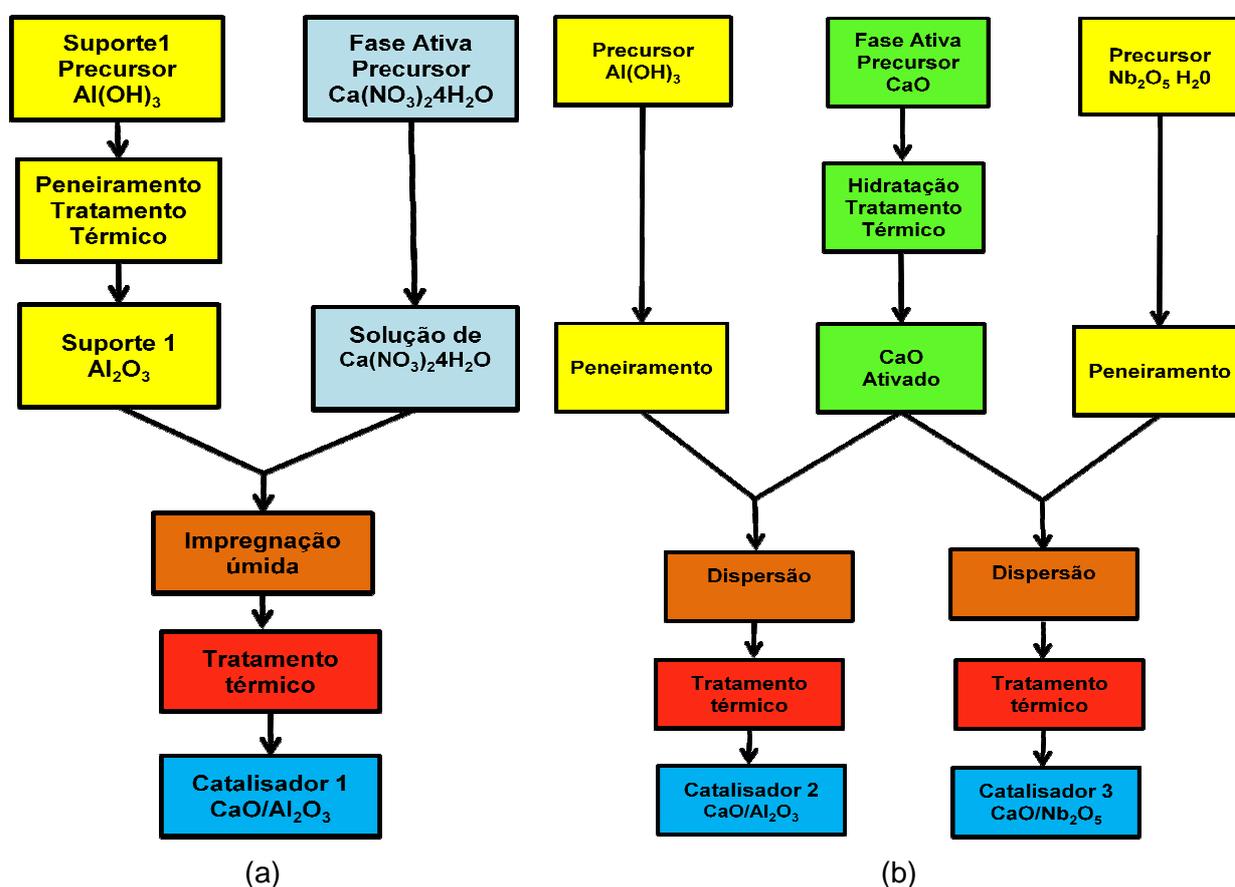


Figura 4.1 Fluxograma da síntese dos catalisadores

Na Figura 4.1(a) é apresentado o esquema dos catalisadores sintetizados por impregnação úmida suportados somente pela alumina e na Figura 4.1(b) tem-se o esquema dos catalisadores sintetizados por dispersão sólida resultado em catalisadores suportados em alumina e catalisadores suportados em pentóxido de nióbio.

A formação do óxido de cálcio a partir da nitrato de cálcio ocorre somente na temperatura de 600 °C, isto impossibilitou a produção de catalisadores de CaO/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> produzidos por impregnação via úmida, visto que, na temperatura de 600 °C o pentóxido de nióbio perde praticamente todos os sítios ácidos.

#### **4.1.1 Síntese dos Suportes**

Os suportes foram produzidos por meio do tratamento térmico dos seus precursores. A  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a partir da gibbsita Al(OH)<sub>3</sub> e Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> a partir do Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> hidratado.

##### **Preparo do suporte $\gamma$ -alumina ( $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)**

A gama alumina foi obtida a partir da gibbsita Al(OH)<sub>3</sub>, fornecida pela Alcoa do Brasil, produzida pelo processo Bayer (Shirai et al., 2009).

A gibbsita foi peneirada em granulometria de 100 mesh, as partículas retidas foram rejeitadas, e as partículas que não foram retidas foram submetida a um tratamento térmico a 250 °C por 4 horas com rampa de aquecimento a 5 °C min<sup>-1</sup>, ocorrendo a formação da boemita. Com base no estudo de Boumaza et al. (2009), a boemita foi submetida a um tratamento térmico a 600 °C por um período 24 horas com a rampa de aquecimento de 5 °C min<sup>-1</sup> para a formação da gama alumina ( $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Após o resfriamento em dessecador contendo sílica gel o suporte foi armazenado em frascos âmbar.

##### **Preparo do suporte óxido de nióbio (Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)**

O suporte pentóxido de nióbio foi preparado a partir do pentóxido de nióbio hidratado, fornecido pela Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração (CBMM). Primeiramente o pentóxido hidratado foi selecionado em peneira de 100 mesh e as partículas que não foram retidas foram tratadas termicamente por meio da calcinação a 400 °C por um período de 4 horas e com rampa de aquecimento a 5 °C min<sup>-1</sup> em uma mufla. Nesta temperatura de calcinação o Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, apresentará uma fase TT como estrutura hexagonal (Braga et al., 2008; Braga, 2007). A acidez e a atividade catalítica do óxido de nióbio diminuem de maneira drástica para temperaturas de calcinação superior a 400 °C.

Após atingir o tempo de calcinação esperou-se o resfriamento da mufla atingir 50 °C, então, o suporte já pronto foi armazenado em frasco âmbar.

#### **4.1.2 Preparo da fase ativa (CaO)**

A fase ativa depositada sobre a superfície dos suportes teve como precursores o nitrato de cálcio tetrahidratado  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  da marca synth com teor de 100% e o óxido de cálcio puro (CaO) da marca vetec com teor de 95%.

#### **Preparo do precursor CaO**

O CaO (PA) foi hidratado em quantidade de água suficiente para o recobrimento do CaO sob agitação e refluxo por 6 horas a 60 °C formando  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . Após filtragem o catalisador foi seco a 120 °C por 12 horas em seguida calcinado a 600 °C durante 3 horas, formando o óxido de cálcio (CaO). Após o resfriamento em dessecador, contendo sílica gel, o CaO foi moído e submetido ao peneiramento. A fração de sólidos menor que 100 mesh foi usada para a produção dos catalisadores por dispersão da fase sólida.

A hidratação, seguida da desidratação do CaO, secagem e calcinação visa obter aumento da área específica, do volume de poros e força básica dos sítios com redução do tamanho dos cristalitos (Yoosuk et al., 2010).

#### **Preparo do precursor $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$**

Uma solução estoque de nitrato de cálcio  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  na concentração de 40000 mg L<sup>-1</sup> foi preparada a partir do sal.

Para esta solução estoque foi determinado a concentração real de  $\text{Ca}^{+2}$  por meio da fotometria de chama. A solução estoque foi armazenada em frasco âmbar, para posterior impregnação no suporte.

#### **4.1.3 Síntese dos Catalisadores suportados em $\gamma$ -alumina ( $\text{XCaO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ )**

Para a produção dos catalisadores suportados em alumina foram usados dois métodos: A impregnação via úmida usando a solução de nitrato de cálcio  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  e a dispersão sólida usando o óxido de cálcio (CaO).

Para a produção dos catalisadores suportados em pentóxido de nióbio foi usado somente a dispersão sólida do óxido de cálcio (CaO) sobre o suporte, conforme já esclarecido anteriormente.

### Impregnação via úmida

Impregnação úmida: Usando como base de cálculo 1 g de suporte, foi adicionado sobre a  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  volume da solução estoque de nitrato de cálcio suficiente para atingir o teor percentual (m/m) de CaO desejado. Após completou-se o volume com água destilada na quantidade suficiente para recobrir o suporte. Esta mistura suporte solução de nitrato foi feita diretamente dentro de um cadinho de 50 mL. Os cadinhos contendo a mistura foram transferidos para estufa de secagem a 80 °C até a secagem total. Após deu-se início ao tratamento térmico usando o forno mufla. Foi empregada uma rampa de aquecimento de 5 °C min<sup>-1</sup> até 600 °C e mantido por 4 horas. Nesta temperatura todo o nitrato é removido. Os catalisadores foram resfriados até a temperatura ambiente, posteriormente foram triturados, peneirados em peneiras de 100 mesh e armazenados em frascos de vidros ambar.

Os catalisadores produzidos via impregnação úmida, suportados em  $\gamma$ -alumina foram preparados com as seguintes teores de CaO sobre o suporte (5; 10; 20 e 30%), os quais foram nomeados por: CP61(5%CaO/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ), CP62(10%CaO/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ), CP63(20%CaO/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) e CP64(30%CaO/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ).

### Dispersão sólida

Usando como base de cálculo 1 g de suporte, foi adicionado sobre a  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  óxido de cálcio (CaO) pré-tratado. Foram adicionadas diferentes quantidades em massa de CaO até atingir os seguintes teores mássicos de óxido de cálcio em 5, 10, 20 e 30%. Após esta adição sobre a  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  mistura foi mantida sob agitação manual por 30 minutos, em seguida iniciou-se o tratamento térmico no forno mufla até 600 °C por 4 horas e com rampa de 5 °C min<sup>-1</sup>. Após o tratamento térmico os catalisadores foram peneirados em peneiras de 100 mesh. As partículas retidas foram separadas e as demais foram armazenadas em frasco de vidro âmbar para posterior caracterização.

Os catalisadores produzidos por dispersão sólida foram representados por: CP67(5%CaO/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ), CP68(10%CaO/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ), CP69(20%CaO/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) e CP70(30%CaO/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ).

#### 4.1.4 Síntese dos Catalisadores Suportados em pentóxido de nióbio (XCaO/ $\gamma$ -Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)

Na produção dos catalisadores suportados em Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> foi empregado a dispersão sólida do óxido de cálcio sobre a Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Para isto foram preparadas misturas com os seguintes teores mássicos de óxido de cálcio em 5, 10, 15 e 20% sobre o suporte. A mistura foi preparada diretamente nos cadinhos de porcelana de 60 mL forma alta. A mistura foi mantida sob agitação manual por 30 minutos em seguida iniciou-se o tratamento térmico no forno mufla até temperatura de 400 °C, por 4 horas, sob uma rampa de aquecimento de 5 °C min<sup>-1</sup>. Temperaturas acima de 400 °C causa a redução da acidez. Após o tratamento térmico e quando atingiu-se a temperatura ambiente, os catalisadores foram peneirados em peneiras de 100 mesh. Em seguida armazenados em frascos âmbar.

## 4.2 Caracterização dos catalisadores e suporte

Foram caracterizados os catalisadores suportados em alumina produzidos por via úmida CP61(5%CaO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), CP62(10%CaO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), CP63(20%CaO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) e CP64(30%CaO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) e por dispersão sólida CP67(5%CaO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), CP68(10%CaO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), CP69(20%CaO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) e CP70(30%CaO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

Da mesma forma foram caracterizados os catalisadores suportados em pentóxido nióbio (Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) produzidos por dispersão sólida: CP71(5%CaO/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>), CP72(10%CaO/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>), CP73(20%CaO/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) e CP74(30%CaO/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>).

### 4.2.1 Análise Termogravimétrica (TGA)

A análise termogravimétrica é uma das técnicas de análise térmica, em que a perda de massa da amostra é monitorada como uma função da temperatura. As curvas termogravimétricas foram determinadas em uma termobalança modelo ST6000 da PerkinElmer. As análises foram efetuadas sob fluxo de nitrogênio, e a faixa de temperatura estudada foi da temperatura ambiente 30 °C até 700 °C, com uma taxa de aquecimento de 5 °C min<sup>-1</sup>, usando aproximadamente 10 mg de amostra.

#### 4.2.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A morfologia dos materiais foi estudada por meio da microscopia eletrônica de varredura (MEV), as imagens foram geradas no microscópio eletrônico de varredura da Shimadzu modelo SS-550.

Os catalisadores e suportes foram fixados em um porta amostra de alumínio por meio de uma fita de carbono adesiva dupla-fase. Em seguida, as amostras foram metalizadas sob alto vácuo no metalizador modelo SCD 050 da Baltec, onde as amostras foram recobertas por uma fina camada de ouro.

#### 4.2.3 Difração de raios X (DRX)

A difração de raios-X foi usada para avaliar a formação de fase cristalina nos catalisadores. As análises foram realizadas num equipamento da marca Shimadzu, modelo XRD 6000, usando radiação Cu K $\alpha$  nas condições de 40 kV e 30 mA com goniômetro ao passo de 1°Cmin<sup>-1</sup>, sob uma faixa de varredura de 5° a 80° (2 $\theta$ ) e  $\lambda=1,5\text{nm}$ .

#### 4.2.4 Espectroscopia no infravermelho (IR)

Os catalisadores foram analisados no espectrofotômetro no infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR), modelo Frontier (Perkin Elmer) usando a técnica refletância total atenuada (attenuated total reflectance, ATR). Os espectros foram obtidos na faixa do infravermelho médio (MIR) compreendida entre 650 e 4000 cm<sup>-1</sup>, com uma resolução de 1cm<sup>-1</sup> e 32 acumulações por amostra.

Os catalisadores foram secos a 100 °C, por 30 minutos. As amostras foram inseridas sobre o cristal e compactas por uma prensa presente no acessório de reflexão total atenuada (ATR).

#### 4.2.5 Fisissorção de Nitrogênio

As análises foram realizadas num equipamento modelo ASAP 2020C, marca Micrometrics. O experimento de adsorção de N<sub>2</sub> foi a temperatura de 77K. As

isotermas foram obtidas em uma faixa de pressão relativa ( $P/P_0$ ) de 0,001 a 0,98.

Antes do início da adsorção de nitrogênio as amostras foram submetidas à um processo de degaseificação por 3 h a 200 °C. Os parâmetros morfológicos determinados foram: a área específica, calculada segundo o método Brunauer-Emmet-Teller (BET) usando  $P/P_0 < 0,3$  (Brunauer et al., 1938). O volume específico do poro e o diâmetro médio de poro foram determinados pelo método de Barrett-Joyner-Halenda (BJH) (Barrett et al., 1951).

### 4.3 Dessorção a Temperatura Programada (TPD)

Este método permite avaliar a intensidade da força dos sítios básicos e sítios ácidos do catalisador e também quantificar os sítios. Os catalisadores,  $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}/\text{Nb}_2\text{O}_5$  e os suportes  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  foram avaliados em termos de força ácida pelo método da dessorção a temperatura programada de amônia TPD ( $\text{NH}_3$ ) e força básica através dessorção a temperatura programada do dióxido de carbono TPD ( $\text{CO}_2$ ).

#### 4.3.1 Dessorção a Temperatura programada de amônia TPD ( $\text{NH}_3$ )

A concentração de sítios ácidos na superfície dos catalisadores e suportes foi determinada por meio da técnica de adsorção/dessorção de amônia ( $\text{NH}_3$ ). As análises foram realizadas usando um equipamento da Quantachrome Instruments modelo Chembet-3000, disposto no laboratório do departamento de engenharia química. Uma quantidade de amostra de 100 a 200 mg foi pesada e adicionada ao reator de quartzo. Em seguida os catalisadores foram ativados no degaseificador do equipamento na temperatura de 300 °C por 1h com fluxo de nitrogênio a  $19\text{mLmin}^{-1}$ . Na etapa seguinte os catalisadores foram saturados com amônia, na temperatura de 100 °C utilizando-se uma mistura 5% de amônia em nitrogênio, com vazão de  $90\text{ mL min}^{-1}$ . O excesso de amônia fisissorvida foi removida por uma corrente de nitrogênio com vazão de  $90\text{ mL min}^{-1}$ , por 2 horas. A dessorção foi realizada até 700 °C com rampa de aquecimento de  $10\text{ °C min}^{-1}$ , mantendo-se nesta temperatura por 30 min.

A partir das curvas geradas na dessorção foi feita a quantificação dos sítios ácidos relacionando as áreas formadas com a área da curva padrão de  $\text{NH}_3$  e como a massa de amostra usada.

#### 4.3.2 Dessorção a Temperatura programada de dióxido de carbono (TPD CO<sub>2</sub>)

As determinações da basicidade dos catalisadores e suportes foram feitas do equipamento AutoChem 2920 da Micromeritics localizado no laboratório de troca iônica departamento de engenharia química. Foi pesado aproximadamente 100 mg de amostra dentro de um reator de quartzo, em seguida foi feita uma ativação a 300 °C sob fluxo de gás hélio com vazão de 25 mL min<sup>-1</sup> por uma hora. Após resfriamento até 70 °C iniciou-se a saturação com CO<sub>2</sub> por 30 minutos. Com o forno a 100 °C o CO<sub>2</sub> em excesso e o CO<sub>2</sub> fisiossorvido foram removidos por meio da corrente de gás hélio (inerte) com tempo de tratamento de uma hora. Nesta etapa a amostra estava pronta para a dessorção. Foi feita a dessorção do CO<sub>2</sub> até 700 °C com rampa de aquecimento de 5 °C min<sup>-1</sup>. A partir das curvas geradas na dessorção a temperatura programada foi feita a quantificação dos sítios básicos por meio das áreas formadas. Sendo a área formada diretamente proporcional a quantidade de moléculas de CO<sub>2</sub> adsorvido e também proporcional a concentração de sítios básicos do catalisador por massa de amostra usada.

Os cálculos da concentração dos sítios básicos foram baseados na literatura (R.; Rinaldi e Schuchardt, 2004). Este método é frequentemente utilizado para medir o número e a força dos sítios básicos. A força e a quantidade de sítios básicos são refletidas na temperatura dessorção e a área do pico, respectivamente.

O intervalo de temperatura usado na dessorção a temperatura programada do TPD(CO<sub>2</sub>), foi com base nos trabalhos de Rinaldi e Schuchardt (2004); Albuquerque et al. (2008a) e Hattori (1995) onde foi aplicado a temperatura na faixa de 100 a 800 °C.

Para a avaliação qualitativa, quanto à força dos sítios básicos, considerou-se a temperatura de dessorção no ponto de máximo do pico formado. Os sítios básicos foram classificados, como fracos para temperatura variando de 100 a 250 °C, moderado para temperatura de 250-400 °C e forte para temperatura de 400 a 600 °C (Pereira, 2010).

Para a avaliação quantitativa quanto à concentração dos sítios básicos, usou-se a área formada sob o pico da curva de dessorção das moléculas de dióxido de carbono.

#### 4.4 Caracterização do óleo de crambe

O óleo utilizado na reação de transesterificação para a produção de ésteres etílicos foi o óleo de crambe. Este óleo bruto foi cedido pela Fundação MS para Pesquisa e Difusão de Tecnologias Agropecuárias localizada na cidade de Maracaju em Mato Grosso do Sul. O processo de extração do óleo foi feito por extração mecânica usando prensas e extrusoras.

Pós o recebimento no laboratório o óleo de crambe foi submetido ao um pré-tratamento de filtragem para retiradas de resíduos proveniente das sementes de crambe, em seguida foi armazenado em frasco fechado ao abrigo da luz, de modo a retardar a degradação do óleo.

Para a caracterização do óleo foi determinado o índice de acidez, a composição dos ácidos graxos presente e a massa molar do óleo.

##### 4.4.1 Determinação do Índice de Acidez

O índice de acidez indica o estado de conservação do óleo, definido como a massa em miligrama (mg) de hidróxido de potássio necessária para neutralizar os ácidos graxos livres em um grama de óleo.

A acidez livre decorre da hidrólise parcial dos triacilgliceróis, estando intimamente relacionada com a natureza e a qualidade do óleo (Jorge, 2009).

O índice de acidez foi determinado pelo método de Adolfo Lutz (Lutz, 2008), na qual 2 g da amostra de óleo e 25 mL da solução de éter: álcool (2:1) (V:V) são colocados num Erlenmeyer de 250 mL, a solução é submetida à agitação até dissolução total. Em seguida são adicionadas duas gotas de indicador fenolftaleína 1%, sendo a amostra titulada com uma solução de hidróxido de sódio 0,1 mol L<sup>-1</sup> padronizada, até o aparecimento de uma coloração rósea, a qual deve persistir por aproximadamente 30 segundos. Assim, o índice de acidez foi calculado pela Equação 4.1.

$$\text{índice de acidez}(mgKOH/g) = \frac{V \cdot f \cdot M \cdot MM \cdot 1000}{m} \quad 4.1$$

Sendo que:

V= volume da solução de NaOH gasto na titulação (L)

f= fator de correção

M= molaridade (mol L<sup>-1</sup>)

MM= massa molar da base (g/gmol)

m= massa de óleo (g)

#### 4.4.2 Determinação da composição de Ácidos Graxos do Óleo

Para a determinação da composição dos ácidos graxos presentes no óleo por cromatografia gasosa, os óleos a serem analisados precisam ser convertidos em componentes de maior volatilidade, neste caso em ésteres metílicos (Visentainer e Franco, 2006).

Inicialmente, 100 mg de amostra de óleo foi transferida para um tubo de ensaio com tampa. Adicionou-se 4 mL de solução 0,5 mol L<sup>-1</sup> de NaOH em metanol. Fechou-se o tubo de ensaio, o qual foi aquecido em banho-maria a 90 °C, até dissolver todo o óleo e a solução tornar-se transparente. Esfriou-se o tubo de ensaio em água corrente e acrescentou-se 5 mL do reagente esterificante (metanol). Posteriormente, se aqueceu-se novamente em banho-maria e adicionou-se 4 mL da solução saturada de cloreto de sódio. Agitou-se vigorosamente o tubo por 30 segundos e após, adicionou-se 5 mL do solvente (n-heptano). Agitou-se novamente o tubo por mais 30 segundos, em seguida a solução foi resfriada e deixada descansar por aproximadamente por 90 minutos na geladeira. O sobrenadante foi separado e utilizado para a determinação da perfil de ácidos graxos através da cromatografia gasosa usando a coluna capilar específica BP – X70 – SGE de 30 m x 0,25 mm. O gás hélio foi utilizado como gás de arraste, a razão split foi de 1:10, a temperatura da coluna foi iniciada em 140 °C até 250 °C a taxa de 5 °C min<sup>-1</sup>. A temperatura do detector foi fixada em 220 °C e do injetor em 260 °C.

A composição em ácidos graxos foi determinada a partir da Equação 4.2

$$\text{Porcentagem do ácido graxo X(\%)} = \frac{AX}{AT} \cdot 100 \quad 4.2$$

Sendo: A: área dos picos de ésteres presente no cromatograma

Ax: área do pico formado pelo éster do referido ácido graxo

A<sub>T</sub>: área total (soma de todas as áreas formadas pelos picos de ésteres)

#### 4.4.3 Determinação da Massa Molar do Óleo

A determinação da massa molar média dos ácidos graxos presentes no óleo de crambe foi determinada pela Equação 4.3, adaptada de Ehimen et al.( 2010).

$$MM_{ag} = \sum MM_{agi} X(\%)_{ag} \quad 4.3$$

Sendo:

$MM_{ag}$  = massa molar média dos ácidos graxos;

$MM_{agi}$  = massa molar do ácido graxo *i* presente no óleo;

$X(\%)_{ag}$  = percentagem determinada a partir da composição de ácidos graxos.

A formação da molécula de triglicerídeo ocorre pela combinação das moléculas de ácido graxo com uma molécula de glicerol e pela condensação de três moléculas de água (Ehimen et al., 2010; Fillières et al., 1995). Assim a massa molecular média do óleo de crambe foi calculada Equação 4.4

$$MM_{\text{óleo}} = 3 \sum MM_{ag} + MM_{\text{glicerol}} - 3 MM_{H_2O} \quad 4.4$$

Sendo:

$MM_{\text{óleo}}$  = massa molar do óleo;

$MM_{agi}$  = massa molar média do ácido graxo;

$MM_{\text{glicerol}}$  = massa molar do glicerol (87 g/gmol);

$MM_{H_2O}$  = massa molar da água (18 g/gmol).

#### 4.5 Neutralização

A neutralização em óleos e gorduras consiste na reação entre um álcali e um ácido graxo com formação de sal alcalino e água, conforme a Equação 4.5, a finalidade principal dessa reação é eliminar os ácidos graxos livres do óleo sob a forma de sais (chamado sabões), pela utilização de uma solução alcalina, normalmente o hidróxido de sódio (NaOH) (Jorge, 2009).



O processo de neutralização usando o hidróxido de sódio também remove fosfolípidios residuais e parte dos compostos corantes à ação de branqueamento.

Por ser um tratamento simples este método de neutralização é usado a nível mundial, neste método a concentração de álcali a ser usada na neutralização depende de vários fatores, como a acidez e as gomas presentes no óleo (Jorge, 2009).

O procedimento de neutralização inicia-se com a mistura da solução de hidróxido de sódio a 3% com o óleo bruto. A mistura foi aquecida a 85 °C por um tempo de 7 a 10 minutos e após centrifugou-se a mistura a 5000 rpm por 10 minutos, separando o óleo neutralizado do resíduo sólido. O sobrenadante, a parte superior, sendo o óleo e a parte inferior, o resíduo sólido, constituído de sabão e outros sólidos existentes no óleo bruto. Ao óleo separado foi adicionado 10% de água quente na razão (v/v) e aquecido até atingir 90 °C, em seguida o óleo foi centrifugado novamente, seco a vácuo em 600 mmHg por 1 h e tratamento térmico a 60 °C por 4 horas.

A quantidade de NaOH foi calculada tendo como base de cálculo a proporção molar de 1:1 (NaOH:Ácido oléico) e o percentual de ácido erúico presente no óleo de crambe.

#### **4.6 Desempenho dos catalisadores**

A atividade dos catalisadores foi avaliada por meio da esterificação do ácido oléico e transesterificação do óleo de crambe. Foi empregado na avaliação catalítica os catalisadores que apresentaram maior concentração de sítios ativos e área específica. Além disso foi avaliada a atividade catalítica dos suportes ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$  e  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ).

##### **4.6.1 Reação de esterificação**

Foi esterificado o ácido oléico reagente de grau analítico da marca Synth com índice de acidez na faixa de 196 -207( $\text{mg g}^{-1}$ ), com o álcool etílico absoluto da marca Biotec. As condições da reação para esterificação, foram as seguintes temperatura de reação a 150 °C, razão molar ácido oléico álcool etílico 1:10, 6% de catalisador em relação a massa de ácido oléico e tempo de reação de 6 horas, 1450 rpm. Estas condições foram definidas com base nos dados bibliográficos das reações de transesterificação. A conversão foi calculada considerando-se o consumo do ácido oléico na reação o que conseqüentemente reduz o índice de acidez. Assim o índice de acidez da mistura reacional foi calculado pela Equação 4.1 e a conversão pela Equação 4.6. Considerou-se dois brancos, um sendo uma reação sem catalisador e outro a acidez inicial.

$$X(\%) = 100 \left( 1 - \frac{\text{Índice de acidez}}{\text{Índice de acidez inicial}} \right)$$

4.6

#### 4.6.2 Reação de Transesterificação

As condições reacionais utilizadas nos experimentos de transesterificação do óleo de crambe bruto e neutralizado foram as seguintes: razão molar óleo/álcool = 1:10, temperatura de reação = 150 °C, tempo de reação = 6 h, velocidade de agitação = 800 e 1450 rpm, massa de catalisador em relação a massa de óleo = 6%. Estas condições foram definidas baseadas em dados bibliográficos.

A Figura 4.2 apresenta o fluxograma da avaliação catalítica por meio da produção de éster etílico.

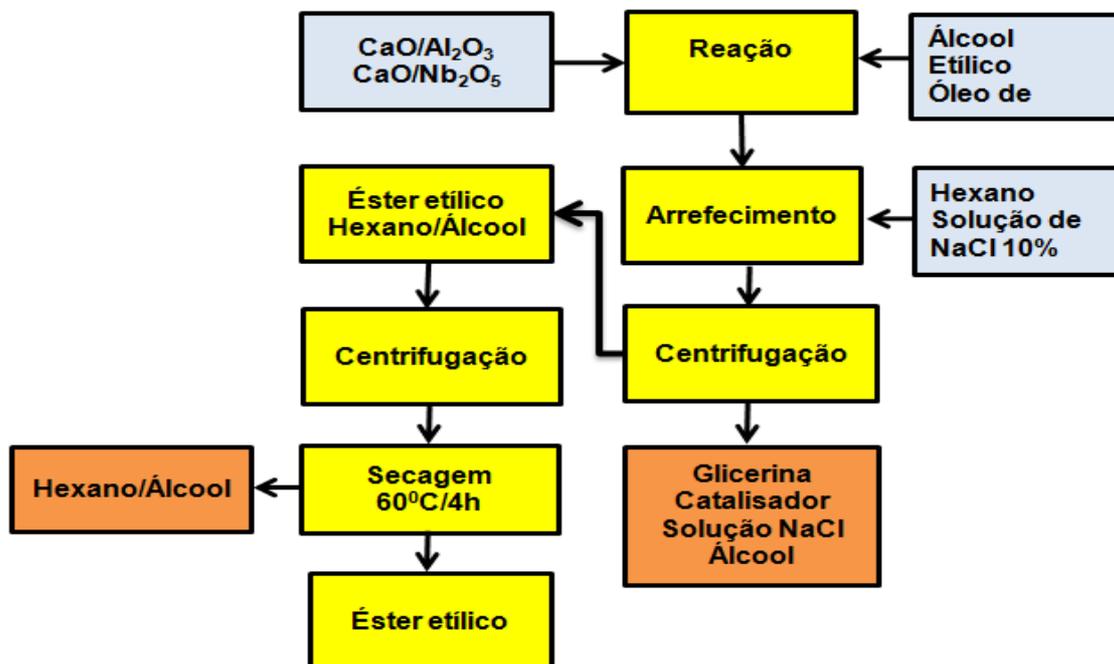


Figura 4.2 Fluxograma do processo utilizado para a produção de éster etílico

#### 4.6.3 Esquema da unidade experimental

As reações de transesterificação, esterificação e teste de lixiviação aconteceram em uma unidade experimental esquematizada na Figura 4.3.

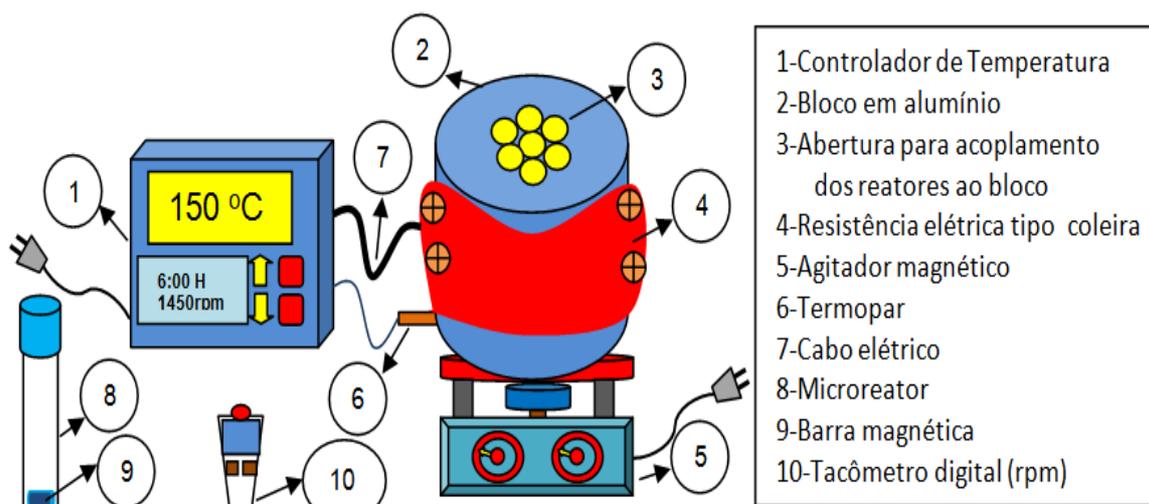


Figura 4.3 Esquema da unidade experimental das reações  
 Fonte: Própria

Os testes catalíticos foram realizados em microreatores de vidro de 11x130 mm com volume aproximado a 10 mL (Tang et al., 2013). Foi usadas tampas em PVC e ou tampas em alumínio com material de vedação e anel de borracha nitrílica que garantiram uma efetiva vedação sem perda do meio reacional. O uso de microsistemas reacionais permite usar pequenas quantidades de óleo, álcool e catalisador. É um sistema compacto, versátil que possibilita a preparação de várias amostras e operação simplificada.

Como sistema de agitação foi usado uma microbarra magnética lisa em teflon de 3x10 mm e um agitador magnético de alta rotação. Para o controle e aferição da rotação foi usado um tacômetro digital com feixe de raio laser.

As reações de transesterificação do óleo de crambe foram realizadas do seguinte modo: dentro do microreator foram adicionados 0,0582 g de catalisador, 0,46 g de álcool etílico absoluto e 0,9692 g de óleo de crambe. Estas quantidades estão na razão molar óleo/álcool (1:10) e 6% de catalisador em relação a massa de óleo de crambe. Com estas quantidades o volume reacional dentro do microreator atingiu aproximadamente em 2 mL.

#### 4.6.4 Preparação da amostra

Ao final de 6 horas de reação a mistura reacional foi resfriada em banho de gelo e adicionou-se 1 mL de hexano e 1 mL da solução de NaCl 10% para facilitar a separação das fases, seguida de centrifugação por 10 minutos a 4000 rpm. A fase oleosa contendo os ésteres ficou na parte superior e fase polar contendo catalisador álcool, água e glicerina ficou na parte inferior.

A parte superior contendo os ésteres produzidos foi transferida com auxílio de uma pipeta de Pasteur para um frasco tipo eppendorf de 1,5 mL e centrifugada a 14000 rpm por 15 minutos, a parte líquida foi transferida para um frasco âmbar de 3 mL e acondicionado na estufa em 60 °C por quatro horas para retirada de possíveis resíduos remanescentes de solventes. Em seguida o frasco contendo a amostra foi armazenado na geladeira até a determinação da concentração de éster por cromatografia gasosa.

#### 4.7 Análises Cromatográficas

De acordo com o método de Visentainer et al. (2013), em um balão volumétrico de 10 mL foi pesado com exatidão 20 mg de produto obtido na reação de transesterificação e adicionado 0,2 mL de padrão interno (PI), uma solução de éster metílico (tricosanóico), de concentração conhecida. O volume final do balão foi completado com n-hexano. Em seguida a amostra foi injetada no cromatógrafo a gás, com detector de ionização de chama (DIC), contendo uma coluna capilar específica para separação de ácidos graxos BP – X70 – SGE de 30 m x 0,25 mm. O gás hélio foi utilizado como gás de arraste, numa razão split de 1:10. A análise foi realizada com programação de temperatura da coluna, iniciando a 140 °C e aquecimento até a temperatura atingir 250 °C a uma taxa de 5 °C min<sup>-1</sup>. A temperatura do detector era de 220 °C e do injetor para 260 °C.

##### 4.7.1 Cálculo da quantificação dos Produtos de Reação

Conforme o método de Visentainer et al. (2013), a quantificação dos ésteres presente no biodiesel em (% m/m) é determinado pela relação das massas e das áreas produzidas pelo padrão interno e amostra no cromatograma. As seguintes relações entre as massas e áreas, são descritas pela Equação 4.7 :

$$M_X = \left( \frac{M_P A_X}{A_P M_B} \right) \cdot 100 \quad 4.7$$

Sendo:  $M_X$ = percentual mássico de éster;  $M_B$ =Massa de biodiesel utilizada (mg);  $M_P$ =Massa de padrão interno (mg);  $A_P$ = Área do padrão interno;  $A_X$ = Somatório das áreas de todos os ésteres etílicos, exceto a do padrão interno.

Fonte:(Visentainer e Júnior, 2013)

#### 4.8 Avaliação da Lixiviação do catalisador

Para se avaliar a lixiviação do catalisador foi preparada uma reação nas mesmas condições da reação de transesterificação, porém sem a adição de óleo de crambe, assim no reator tinha somente álcool etílico absoluto e catalisador. As condições foram: tempo de reacional de 6 horas; 1450 rpm; razão molar óleo/álcool 1:10; temperatura de reação 150 °C; 6% de catalisador (m/m). Usando somente como base de cálculo 1 mol de óleo de crambe.

Após o tempo reacional a mistura álcool catalisador foi centrifugada a 3000 rpm por 10 minutos, em seguida o sobrenadante parte álcool foi separado da parte sólida o catalisador. Em seguida o sobrenadante foi armazenado em um frasco tipo eppendorf de 1,5 mL e centrifugado a 14000 rpm por 10 minutos novamente a parte superior foi separada e acondicionada em um frasco tipo eppendorf de 1,5 mL e destinada a análise de TXRF.

#### 4.9 Fluorescência de Raios X por Reflexão Total (TXRF)

Para a análise em TXRF, o preparo da amostra consistiu na mistura de 990 µL de amostra e 10 µL de solução padrão de Gálio (1000 mg L<sup>-1</sup>). Em seguida 5µL desta amostra previamente preparada foi adicionada ao centro de um pequeno disco de quartzo seguido secagem a temperatura ambiente por 24 horas.

Para as determinações, o disco de quartzo foi acoplado ao amostrador do equipamento (Marca: Bruker, Moledo: S2 PICOFOX). A irradiação foi originada por um feixe de raios-X gerados em uma fonte de Molibdênio com energia de 20 keV em um tempo de 600 segundos. Os raios-X característicos, emitidos pela amostra, foram detectado por um detector semicondutor. O software Spectra foi usado para converter o número de contagens de raios-X em concentração elementar, este relaciona a sensibilidade e a intensidade relativa de cada elemento presente na amostra, incluindo o padrão interno.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesta seção serão apresentados os resultados obtidos da caracterização de todos os catalisadores sintetizados, em seguida serão apresentados os catalisadores selecionados para os testes da atividade catalítica, a caracterização do óleo de crambe e por fim os resultados da atividade catalítica das reações de esterificação e transesterificação.

### 5.1 Análise Termogravimétrica –TGA-( $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)

A análise termogravimétrica foi realizada no precursor do suporte  $\gamma$ -alumina ( $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) e catalisadores CaO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Os catalisadores em alumina foram sintetizados por impregnação úmida a partir do Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O e por dispersão sólida a partir do CaO sólido.

Os catalisadores produzidos via impregnação úmida são representados por CP61(5%CaO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>),CP62(10%CaO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>),CP63(20%CaO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), CP64(30%CaO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

Os catalisadores produzidos por dispersão sólida são representados por CP67(5%CaO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>),CP68(10%CaO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>),CP69(20%CaO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), CP70(30%CaO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

Nas curvas de TGA, os desníveis em relação ao eixo das ordenadas correspondem às variações de massa da amostra. A curva termogravimétrica derivada (DTG), registra a variação da massa em relação ao tempo que são proporcionais às alterações de massa da amostra.

#### 5.1.1 Suporte Alumina ( $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)-CP27

A Figura 5.1 apresenta a curva da análise termogravimétrica, da alumina hidratada (gibbsita) precursora da  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Observa-se a variação da massa e sua primeira derivada em função da temperatura, seja as curvas da TGA e DTG. Esta curva retrata o comportamento térmico da alumina durante as mudanças de fase até a temperatura de 800 °C.

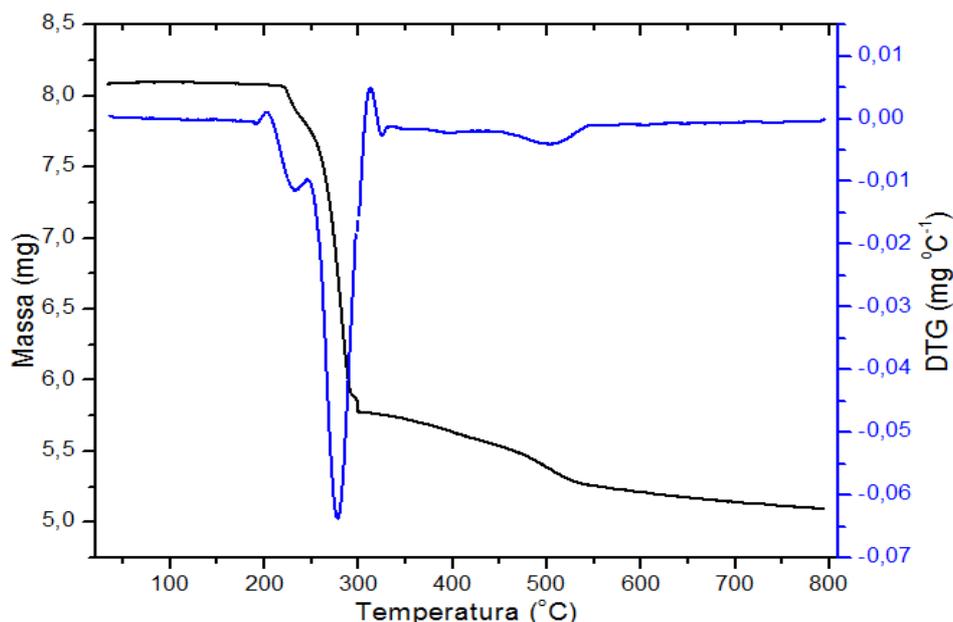


Figura 5.1 Curvas de TG e DTG do suporte  $\gamma$ -alumina.

A Figura 5.1 mostra que o processo do tratamento térmico é caracterizado pela ocorrência de dois eventos principais. O primeiro evento e de maior intensidade, ocorre na faixa de temperatura de (200 – 300 °C). O segundo evento de menor intensidade, ocorre na faixa de temperatura (450 - 550 °C). Resultados semelhantes foram reportados na literatura (Boumaza et al., 2010; MacKenzie et al., 1999)

O primeiro evento como mostra a curva da DTG é bem acentuado na temperatura próxima a 300 °C. Este comportamento indica a mudança de fase da alumina hidratada (gibbsita) para fases de transição. Esta mudança de fase se caracteriza pela desidratação dos hidróxidos contidos na estrutura da alumina dando origem a formação da boemita (MacKenzie et al., 1999; MacKenzie et al., 2000).

A variação de massa que ocorreu no segundo evento aconteceu próximo a temperatura de 500 °C, devido a formação da  $\gamma$ -alumina (Boumaza et al., 2010; Carrier et al., 2007; Tsuchida e Horigome, 1995).

O evento da perda de massa que ocorreu na temperatura próxima a 300 °C resultou na redução de 29,01% da massa inicial. O segundo representou perda de massa de 3,09%. Considerando ambos os eventos houve uma redução total de 32,1%, valores similares foram obtidos por MacKenzie et al. (1999), com redução de 33,3% e 34,6%.

### 5.1.2 Catalisadores impregnados com óxido de cálcio utilizando como suporte a $\gamma$ -alumina e $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ como precursor do CaO

Os catalisadores foram preparados para as seguintes teores mássicos de CaO ao final do tratamento térmico respectivamente: 5%, 10%, 20% e 30%. Usando como precursor do óxido de cálcio (CaO) o nitrato de cálcio tetra hidratado  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  e o óxido de cálcio PA (CaO) para o suporte  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

Na Figura 5.2 (a), (b), (c) e (d) são apresentados as curvas TGA e DTG dos catalisadores CP61, CP62, CP63 e CP64, respectivamente. Para estes catalisadores a  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  foi impregnada com a solução de  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ .

As curvas apresentam em destaque dois eventos principais de perda de massa. O primeiro evento ocorreu em temperatura próxima a  $100^\circ\text{C}$  correspondente a perda de massa pela remoção da água fisiosorvida. O segundo evento ocorreu na faixa de temperatura ( $300 - 600^\circ\text{C}$ ), decorrente da decomposição do nitrato a óxido, ocorrendo a formação do CaO sobre o  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

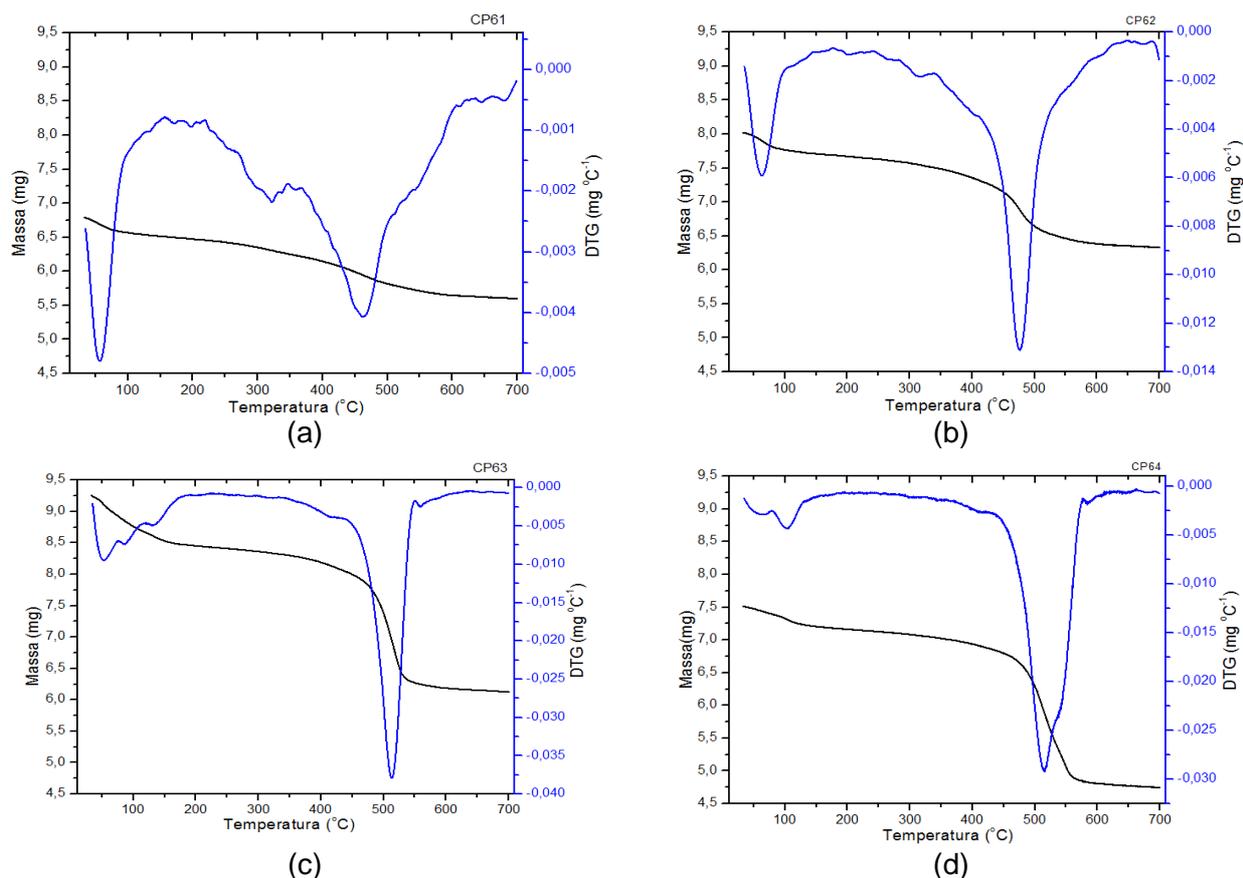


Figura 5.2 Curvas de TG e DTG dos catalisadores a) CP61, b) CP62, c) CP63 e d) CP64 suportados em  $\gamma$ -alumina por impregnação

Na Figura 5.2 as variações da massa nas curvas termogravimétricas são relativas a redução do sal precursor o  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  para formação do óxido de

cálcio. Os picos apresentados na curva DTG mostram que a variação de massa mais intensa ocorreu na temperatura de 500 °C. Nesta temperatura todo o nitrato foi transformado em CaO. Observando as curvas da DTG dos catalisadores, nota-se um deslocamento de pico em função da concentração de CaO impregnado no suporte na faixa de temperatura de 400 a 600 °C. Este comportamento do deslocamento das curvas da TGA/DTG dos catalisadores se aproxima da curva da TGA do nitrato de cálcio tetra-hidratado puro apresentado na Figura 5.3.

A pequena variação da massa que ocorreu na temperatura próxima a 100 °C é devido ao remoção da água fisiosorvida. Os picos formados nas faixas entre 100-200 °C foram causadas pela remoção da água de cristalização presente na molécula do nitrato de cálcio hidratado as demais redução de massa a partir de 500 °C ocorrem pela decomposição do nitrato de cálcio em óxido de cálcio. Este resultado está de acordo com o trabalho de Soares et al. (2012) que impregnou o CaO sobre a casca de arroz.

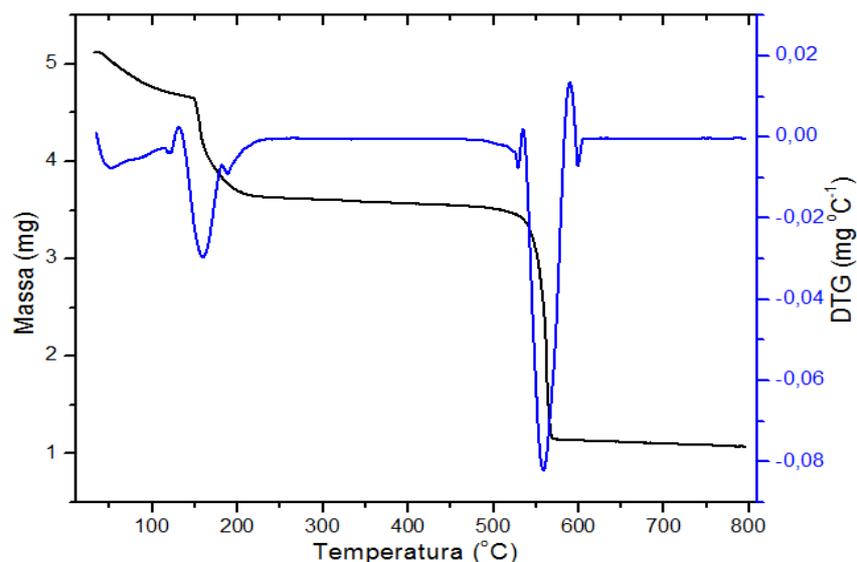


Figura 5.3 Curvas de TG e DTG do nitrato de cálcio

### 5.1.3 TGA Catalisadores sintetizados pela dispersão CaO sobre a $\gamma$ -alumina

Para os seguintes catalisadores a variação de massa está associada a mudança de fase da alumina hidratada (gibbsita) para a  $\gamma$ -alumina associada ao CaO sólido incorporado a  $\gamma$ -alumina.

As curvas apresentadas em Figura 5.4 (a), (b), (c) e (d) representam as curvas dos catalisadores CP67(5%CaO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), CP68(10%CaO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>),

CP69(20%CaO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) e CP70(30%CaO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Os catalisadores foram preparados com as seguintes concentrações de CaO ao final do tratamento térmico, respectivamente: 5%,10%, 20% e 30%, usando como precursor da fase ativa o CaO sólido de grau analítico.

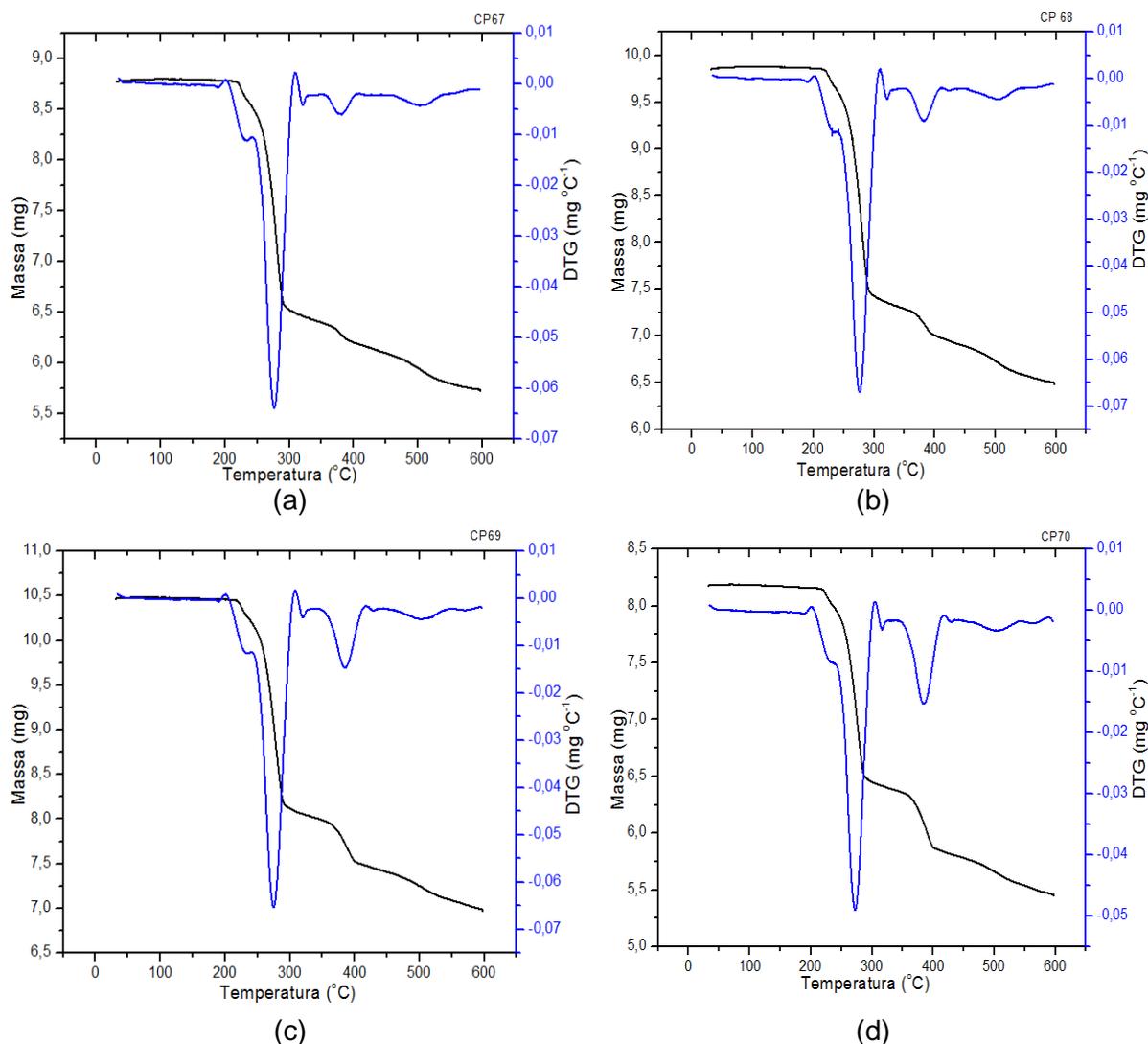


Figura 5.4 Curvas de TG e DTG para os catalisadores CP67,CP68,CP69,CP70 suportados em  $\gamma$ -alumina por dispersão

Observa-se nas curvas apresentadas pela Figura 5.4 que o maior percentual da variação de massa ocorreu próximo a 300 °C e que a perda de massa total ficou na faixa de 33,36% a 34,69%. O comportamento das curvas de TGA dos catalisadores é similar aos resultados da  $\gamma$ -alumina, apresentados na Figura 5.1, com a ocorrência de eventos próximos a 300 °C e em 500 °C. No entanto na região de temperaturas acima de 300 °C, verifica-se que o comportamento das curvas de

TGA para os catalisadores CP67(5%CaO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), CP68(10%CaO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), CP69(20%CaO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) e CP70(30%CaO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) apresentam comportamento distinto da curva de TGA do suporte  $\gamma$ -alumina. Estas diferenças no comportamento são decorrentes das variações das concentrações e óxido de cálcio CaO em cada um dos catalisadores. Os eventos endotérmicos com perda de massa ocorrem nas seguintes faixa de temperaturas de (200-300 °C), (350-420 °C) e (450-550 °C). Os eventos que aconteceram de 200 a 420 °C são decorrentes a mudança estrutural para a formação da  $\gamma$ -alumina, conforme já comentado em item anterior. O evento endotérmico próximo a 400 °C apresentou picos com intensidades proporcionais às concentrações de CaO. Este evento nesta temperatura também foi apresentado por Mirghiasi et al. (2014) que produziu nano partículas de óxido de cálcio.

A adição CaO sólido sobre a superfície da boemita, proporcionou uma condição de caráter básico na formação estrutural dos catalisadores. Carrier et al. (2007) afirma que o pH do meio interfere na estabilidade termodinâmica da alumina. Isto justifica a diferença de comportamento das curvas de TGA dos catalisadores, Figura 5.4 (a), (b), (c) e (d), com a curva de TGA da  $\gamma$ -alumina, Figura 5.1.

A dispersão de sólidos iônicos sobre a superfície de suportes tem a tendência em ocorrer espontaneamente sobre o suporte, de modo a formar monocamadas. A  $\gamma$ -alumina possui uma estrutura em forma de espinelio defeituoso envolvendo um arranjo cúbico de íons O<sup>2-</sup>. De modo geral, a estrutura da alumina é formada por duas camadas intituladas, camada C e camada D constituídas por íons alumínio octaédricos e tetraédricos, hidróxidos e oxigênio, conforme apresentada pela Figura 5.5.

Nesta mesma formação estrutural surgem as vacâncias tetraédricas e as vacâncias octaédricas. Estas vacâncias proporcionam os espaços para a dispersão dos cátions metálicos sobre a superfície do suporte (Yao et al., 2013; Chen et al., 1996).

A dispersão metálica ocupa as vagas octaédricas da camada C formando uma estrutura octaédrica estável. Em um segundo momento ao aumentar a concentração de óxido, os íons positivos tendem a ocupar as vagas octaédricas na camada D resultando na formação de uma estrutura relativamente instável (Yao et al., 2013).

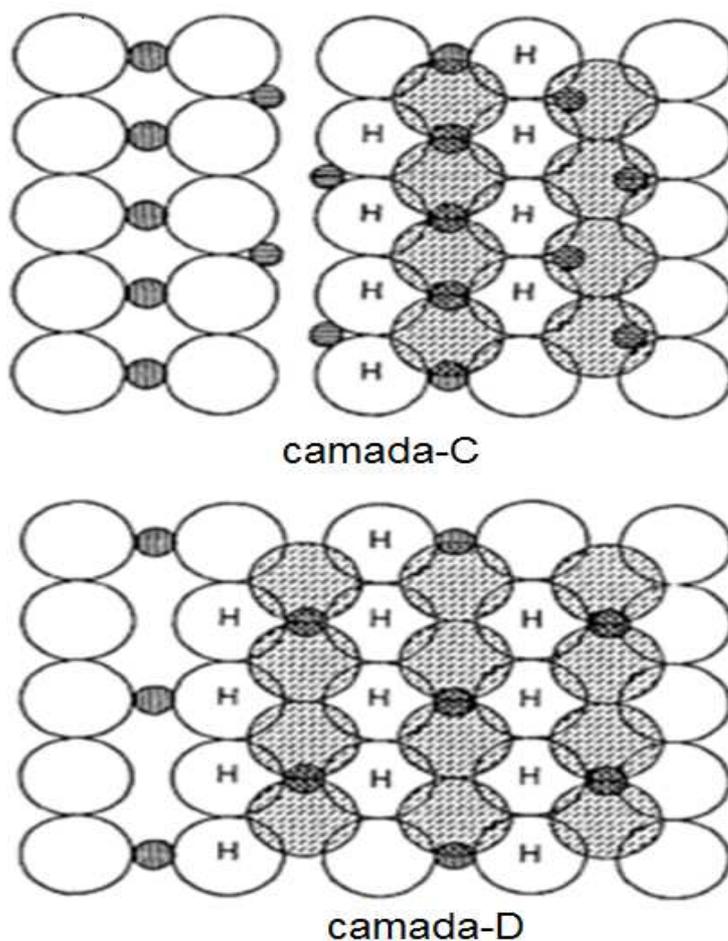


Figura 5.5 Estrutura  $\gamma$ -Alumina  
 Fonte: adaptado de Chen e Zhang (1992a).

## 5.2 Análise Termogravimétrica -TGA – ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ )

A análise termogravimétrica foi realizada no precursor do suporte e pentóxido de nióbio ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ) e nos catalisadores  $\text{CaO}/\text{Nb}_2\text{O}_5$ .

Os catalisadores produzidos por dispersão sólida foram representados por, CP71(5% $\text{CaO}/\text{Nb}_2\text{O}_5$ ),CP72(10% $\text{CaO}/\text{Nb}_2\text{O}_5$ ),CP73(20% $\text{CaO}/\text{Nb}_2\text{O}_5$ ),CP74(30%  $\text{CaO}/\text{Nb}_2\text{O}_5$ ) e o suporte pentóxido de nióbio ou nióbia ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ) representado por CP28.

### 5.2.1 Suporte pentóxido de nióbio ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ )-CP28

A Figura 5.6 apresenta curva de TGA e DTG do pentóxido de nióbio hidratado precursor do suporte  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ .

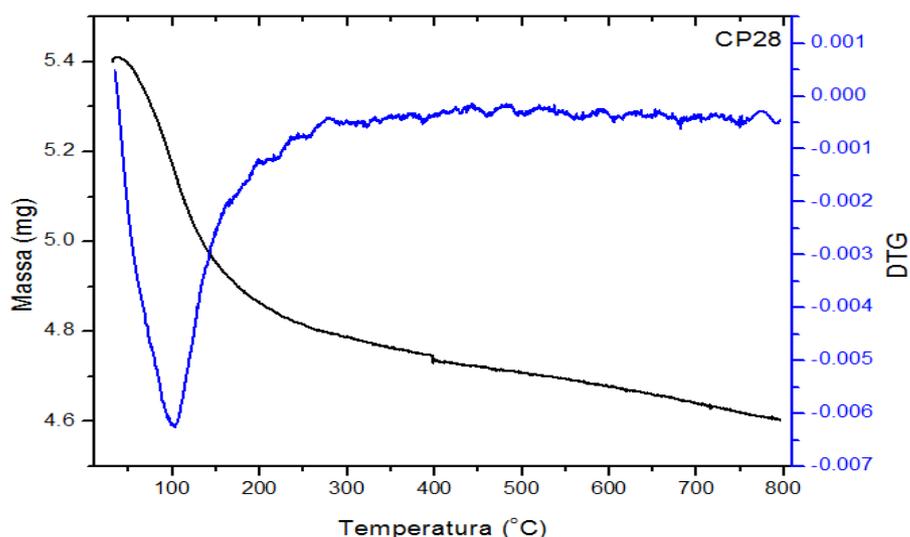


Figura 5.6 Curvas de TGA e DTG do suporte Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

Como pode ser observado na Figura 5.6 a variação da massa do pentóxido de nióbio hidratado em função do aquecimento é mais intensa para temperaturas abaixo de 200 °C. Nesta temperatura possivelmente o gradiente de massa é gerado pela perda de água fisicamente adsorvida e pela remoção de água de cristalização por meio desidroxilação do (OH<sup>-</sup>) ligado a estrutura do Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Pela curva da DTG é possível observar pequenas variações da massa ao longo das temperaturas até 800 °C. Indicando que a mudança na estrutura do suporte ocorreu com pequena variação da massa após atingir 300 °C. A redução da massa foi de aproximadamente 14,26% na faixa de temperatura até 800 °C. O comportamento da TGA e o percentual de redução da massa ficaram próximos dos resultados apresentados por Luisa Marin et al. (2014). Estes autores apresentaram estudo avaliando a acidez do óxido de nióbio nano estruturado.

### 5.2.2 Catalisadores sintetizados pela dispersão CaO do sobre o Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

Os catalisadores foram preparados por dispersão sólida do CaO sobre o Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, nas seguintes concentrações: 5%, 10%, 20% e 30%. As Figura 5.7 (a), (b), (c) e (d) apresentam as curvas da TGA para os respectivos catalisadores CP71(5%CaO), CP72(10%CaO), CP73(20%CaO) e CP74(30%CaO).

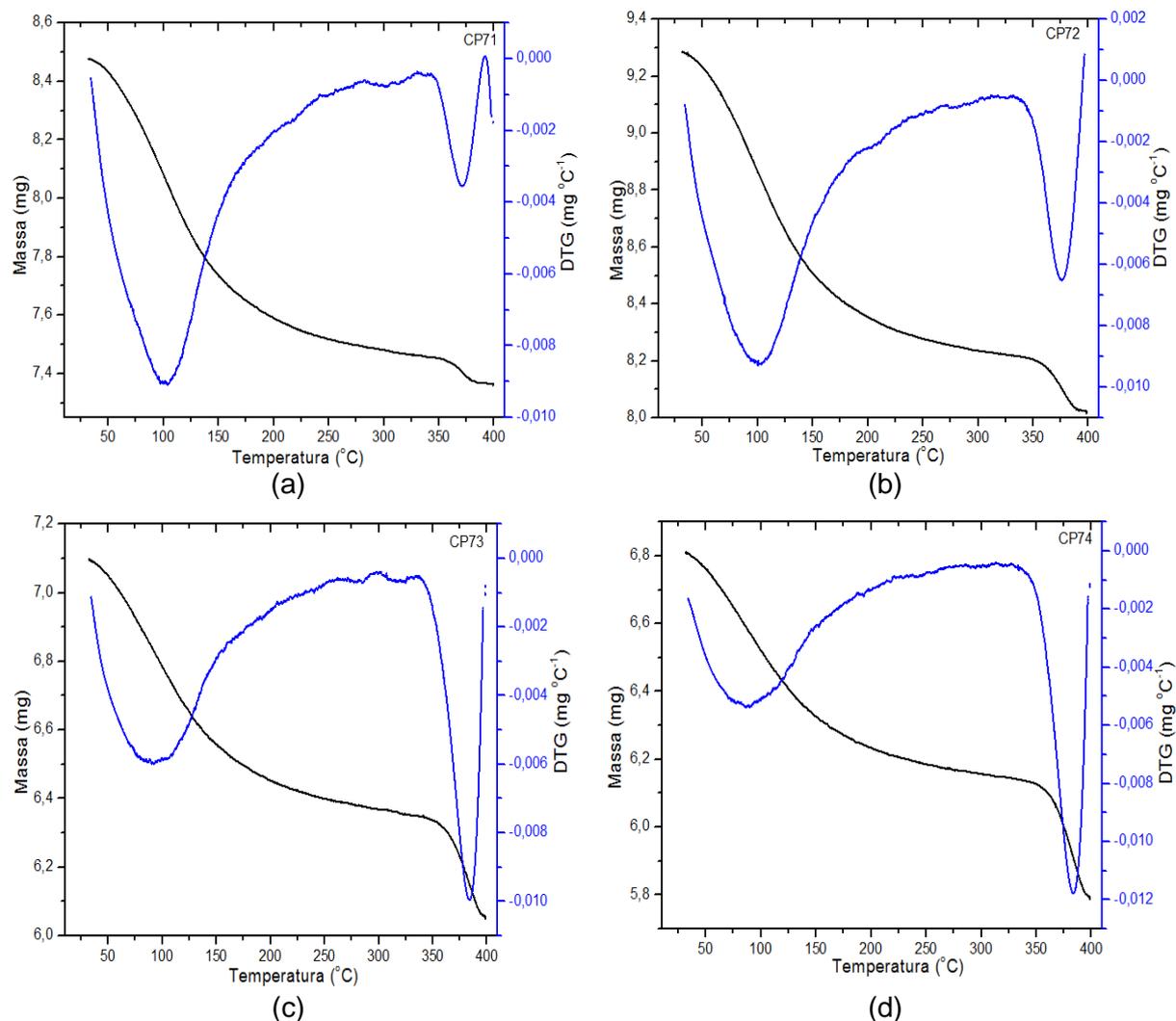


Figura 5.7 Curvas de TG e DTG dos catalisadores CP71(5% CaO/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>), CP72(10%CaO/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>), CP73(20%CaO/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>), CP74(30%CaO/ Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)

Nas Figura 5.7 (a), (b), (c) e (d) observa-se que as curvas de TGA mostram um perfil diferente do suporte e com eventos endotérmicos proporcionais ao aumento da concentração de CaO, o que leva a uma conclusão que este último evento foi causado pela presença do CaO disperso sobre a suporte.

Os percentuais de redução de massa ficou na faixa de 12 a 15%. Conforme as curvas de DTG Figura 5.7 os gradientes de massa ocorrem com maior intensidade na temperatura próxima a 100 °C possivelmente pela remoção de moléculas de água fisiosorvida e na temperatura próxima a 370 °C ocorridas pela presença e interação CaO do com o suporte Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Este segundo evento a 370 °C foi proporcional aos teores de CaO depositados sobre o suporte.

### 5.3 Difractometria de raios X (DRX)-(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)

A Figura 5.8 apresenta de forma comparativa os difratogramas das aluminas gibbsita (CPA), boemita (CP26) e  $\gamma$ -Alumina (CP27). Como podem ser observados, os difratogramas mostram as mudanças estruturais ocorridas na alumina por meio da calcinação. Inicialmente ocorre a transformação da gibbsita em boemita por meio tratamento térmico até 300 °C, num segundo momento ocorreu a transformação da boemita em  $\gamma$ -Alumina pelo tratamento térmico até 600 °C. Este procedimento para a obtenção da  $\gamma$ -Alumina também foi usado por Cruz et al. (2007).

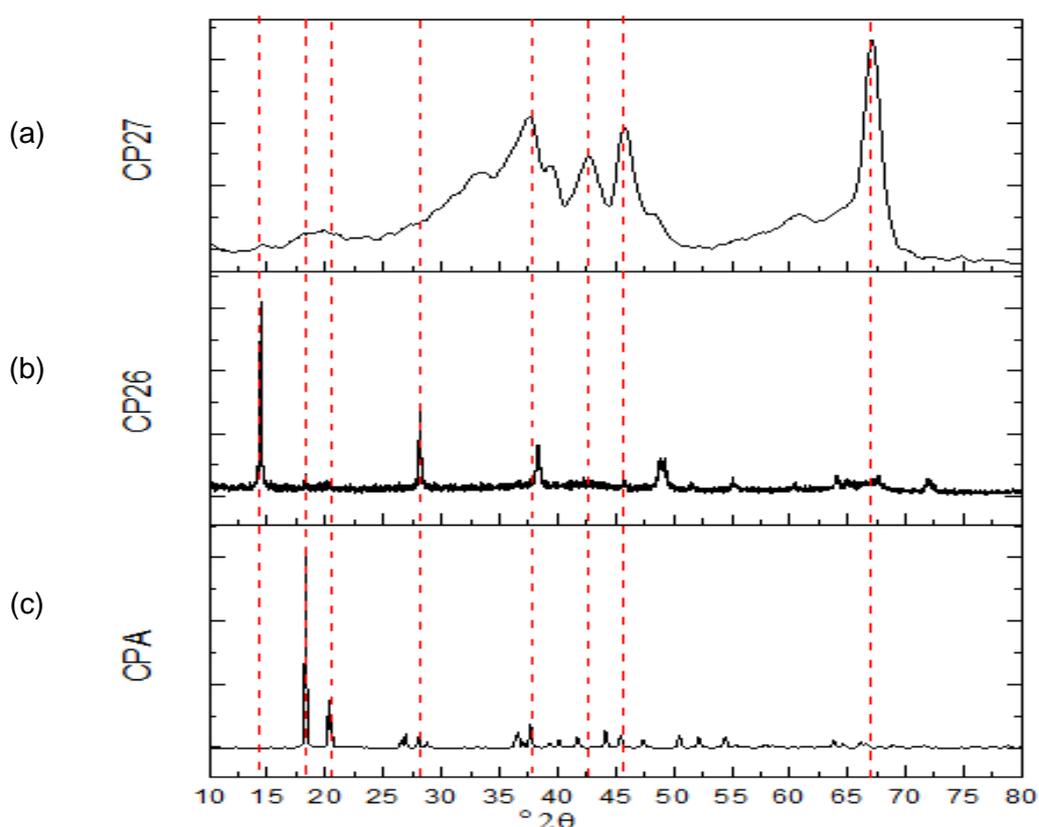


Figura 5.8 Difractograma de Raio X das aluminas: (a) CPA-gibbsita, (b) CP26-boemita (c) CP27- $\gamma$ -Alumina.

A transformação da gibbsita em boemita é marcada pela redução da cristalinidade da gibbsita  $^{\circ}2\theta$  e pelo surgimento de fases cristalinas ambas em ângulos baixo,  $^{\circ}2\theta(18,2\ 20,4)$  e  $^{\circ}2\theta(14,3\ 27,9)$ .

A modificação da boemita em  $\gamma$ -alumina é caracterizada pela formação e intensificação das fases cristalinas em ângulos maiores e perda das fases cristalinas em ângulos baixos.

A gibbsita apresentou picos característicos em vários ângulos no qual os picos de maior intensidade estão em  $^{\circ}2\theta$ (18,2 20,4). O difratograma obtido esta de acordo com arquivos cristalográficos do JCPDS (Joint Commitee on Powder Diffraction Standards): 12-0460; 29-0041 e 70-2038. O difratograma da gibbsita pode ser melhor visualizado na Figura 5.9.

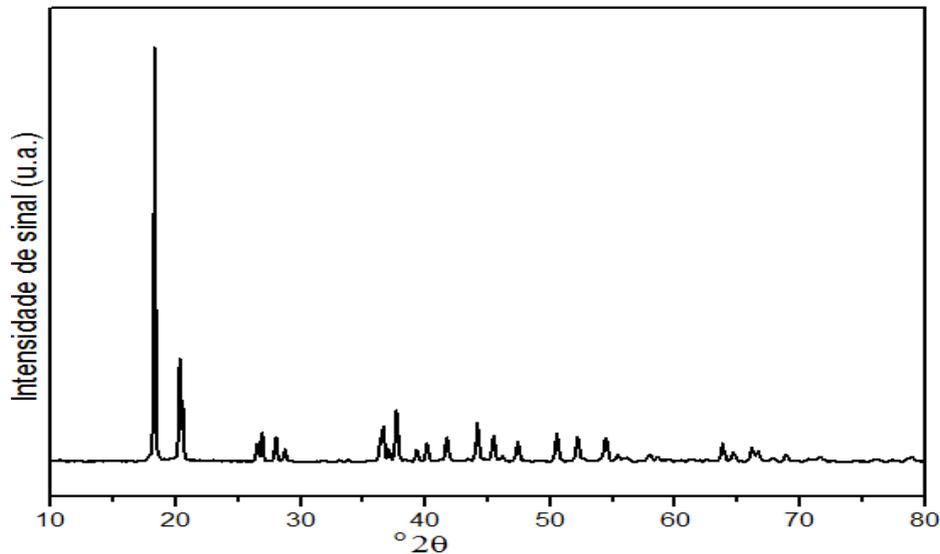


Figura 5.9 Difratograma de Raio X gibbsita.

A boemita obtida a partir da gibbsita, apresentou picos característicos de maior intensidade em  $^{\circ}2\theta$  (14, 27, 38 e 48). O difratograma obtido esta de acordo com arquivo cristalográfico do JCPDS(Joint Commitee on Powder Diffraction Standards): 21-1307 e conforme os resultados de (Boumaza et al., 2009). O difratograma da boemita é melhor visualizado na Figura 5.10.

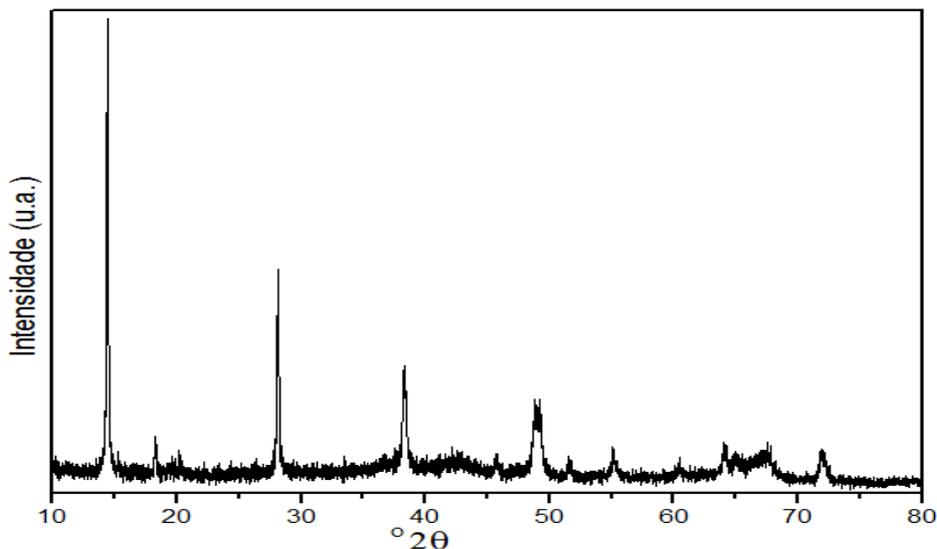


Figura 5.10 Difratograma de Raio X boemita

### 5.3.1 Suporte Alumina ( $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ )-CP27

A Figura 5.11 apresenta o difratograma da  $\gamma$ -alumina, obtida após o tratamento térmico da boemita.

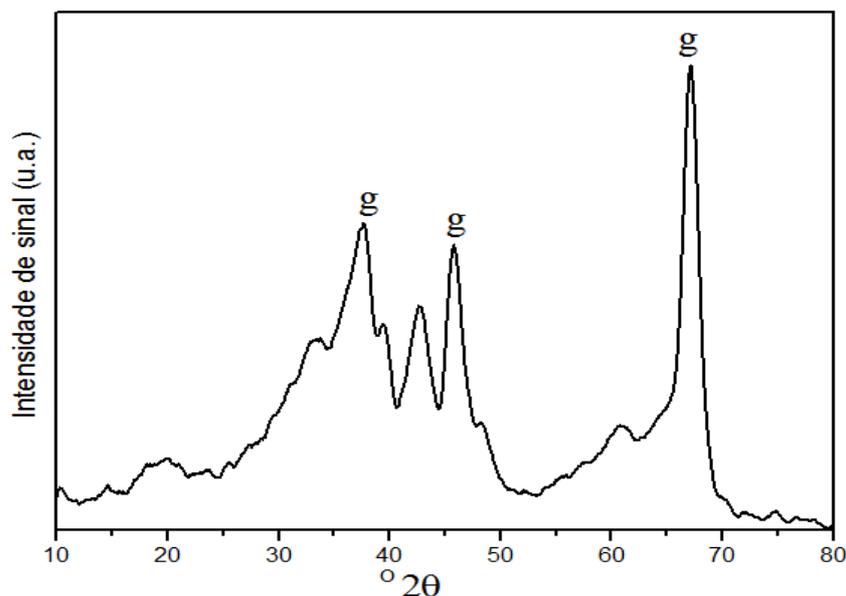
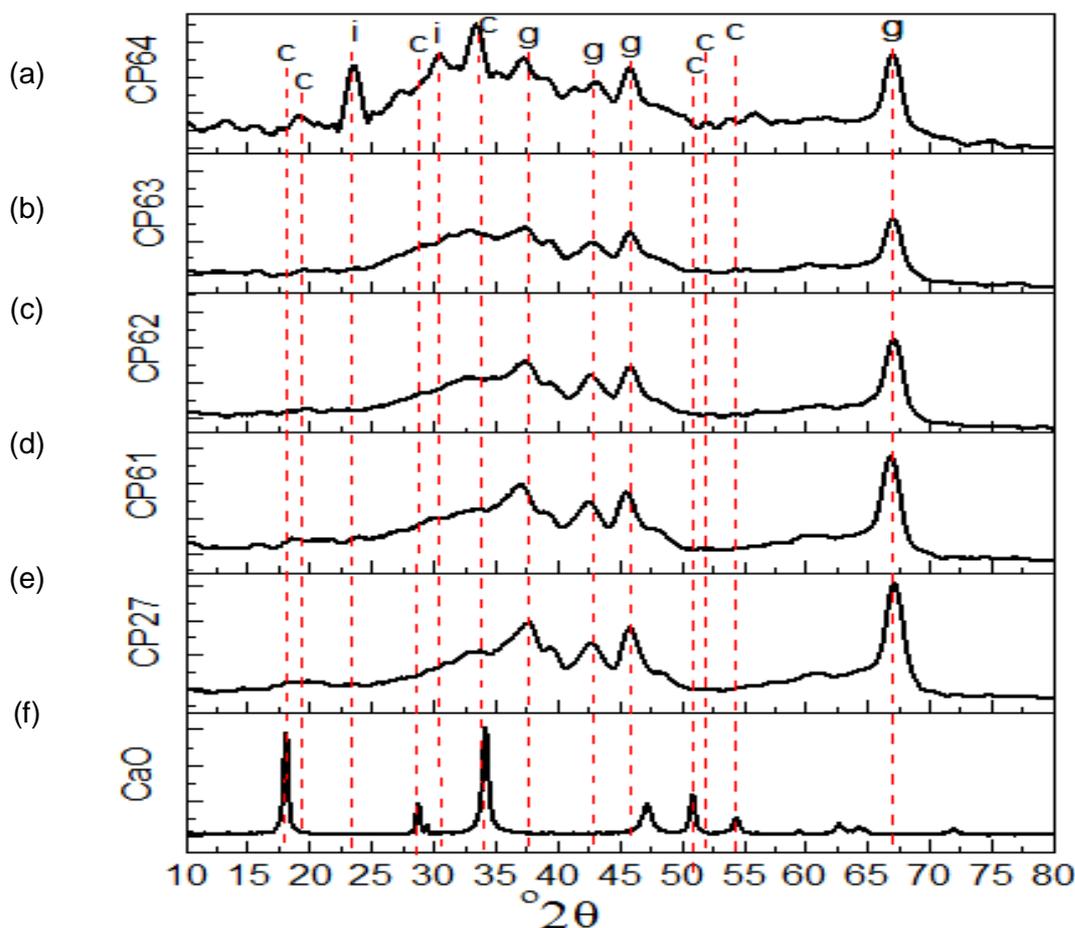


Figura 5.11 Difratograma de Raio X da gama- alumina

Observa-se no difratograma que ocorreu à formação de picos característicos da  $\gamma$ -alumina, indicando a formação de estrutura cristalina. Os picos mais intensos formados estão localizados em  $^{\circ}2\theta$  (67 45 37). O difratograma obtido para a  $\gamma$ -alumina está de acordo com arquivo cristalográfico do JCPDS: 10-0425 e com os resultados obtidos por (Cruz et al., 2007; Rinaldi e Schuchardt, 2005).

### 5.3.2 Catalisadores impregnados com óxido de cálcio utilizando como suporte a $\gamma$ -alumina e $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ como precursor do CaO

A Figura 5.12 apresenta os difratogramas do suporte  $\gamma$ -alumina ( $\text{CP27-Al}_2\text{O}_3$ ) e do óxido de cálcio (CaO). Bem como também dos catalisadores sintetizados a partir do precursor  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ : CP61(5%CaO/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), CP62(10%CaO/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), CP63(20%CaO/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) e CP64(30%CaO/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ ).



c - CaO g -  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  i - interação CaO com  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$

Figura 5.12 Difratoograma de Raio X (a) CP64(30%CaO/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) (b) CP63(20%CaO/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) (c) CP62(10%CaO/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) (d) CP61(5%CaO/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) (e) CP27 ( $\gamma$ -alumina) (f) CaO.

Na Figura 5.10 observa-se que a cristalinidade da  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  diminui com o aumento da concentração de CaO, ou seja, a impregnação do óxido de cálcio sobre o suporte teve como efeito alterações na estrutura cristalina do suporte. Por outro lado, picos indicando o surgimento de fase cristalina formados pelo CaO, aparecem com o aumento da concentração de CaO, este efeito ficou mais evidente em  $2\theta$  menor que 40 pelo catalisador CP64. Nos demais catalisadores picos de CaO não foram detectados em virtude da alta dispersão do óxido de cálcio sobre a superfície da  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Os difratogramas obtidos foram similares aos resultados apresentados pelos pesquisadores Benjapornkulaphong et al. (2009) que também realizaram a impregnação do óxido de cálcio sobre a  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Verificou-se também que houve a formação do óxido duplo ( $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ ) com pico (i), localizado aproximadamente em  $2\theta = 23$  no catalisador CP64 identificado com arquivo cristalográfico do JCPDS:38-1429. Os demais picos identificados são da estrutura da  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  e do CaO

sinalizados por (g) e (c). Observou-se um deslocamento de picos do óxido de CaO de  $^{\circ}2\theta = (18\ 28,5\ 51)$  para  $^{\circ}2\theta = (19\ 30,5\ 52)$ .

### 5.3.3 Catalisadores sintetizados pela dispersão CaO sobre a $\gamma$ -alumina

A Figura 5.13 apresenta os difratogramas dos catalisadores CP67(5%CaO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), CP68(10%CaO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), CP69(20%CaO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) e CP70(30%CaO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), do suporte CP27( $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) e do óxido de cálcio PA (CaO).

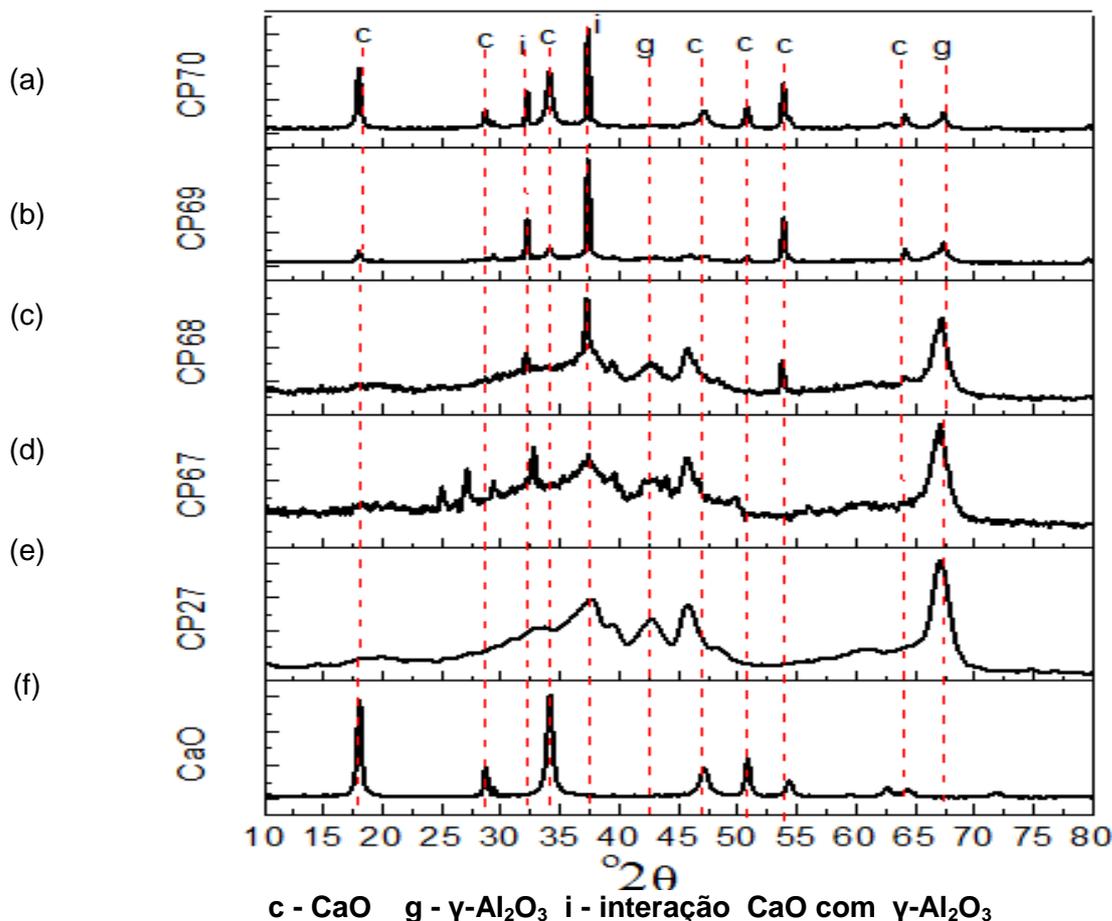


Figura 5.13 Difratoograma de Raio-X (a) CP70(30%CaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) (b) CP69(20%CaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) (c) CP68(10%CaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) (d) CP67(5%CaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) (e) CP27 ( $\gamma$ -alumina) (f) CaO.

A impregnação do CaO sobre a superfície da  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> causou alterações na estrutura cristalinas do suporte. Em comparação com os difratogramas dos catalisadores apresentados pela Figura 5.12 produzidos pela impregnação de Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O, observa-se comportamento similares, porém, nestes catalisadores o efeito da impregnação do CaO sobre a superfície da  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> foram mais acentuados. Isto fica evidente pela redução acentuada dos picos cristalinos da  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e ao mesmo tempo pelo surgimento dos picos cristalinos do CaO.

O aumento da concentração CaO, provoca um aumento do pH da mistura sólida (Alumina-CaO). A exposição da  $\gamma$ -alumina em ambiente básico ( $\text{pH} > 7$ ) resulta em uma modificação estrutural o qual ocorre um aumento da cristalinidade da superfície do suporte (Carrier et al., 2007). Na Figura 5.13 observa-se que a mudança na cristalinidade é proporcional as concentrações CaO apresentadas pelos catalisadores CP67(5%CaO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), CP68(10%CaO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), CP69(20%CaO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) e CP70(30%CaO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

## 5.4 Difratometria de raios X (DRX)- (Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)

### 5.4.1 Suporte Pentóxido de Nióbio (Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)-CP28

A Figura 5.14 apresenta o difratograma de raios X do suporte pentóxido de nióbio(Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>), representado por CP28.

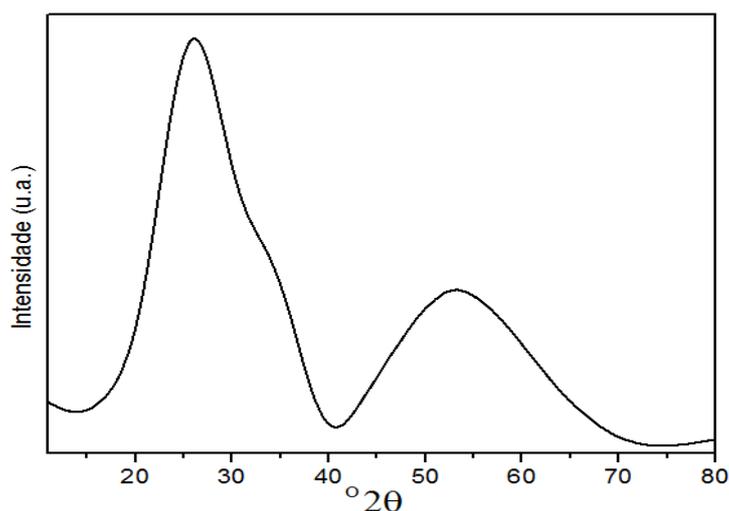
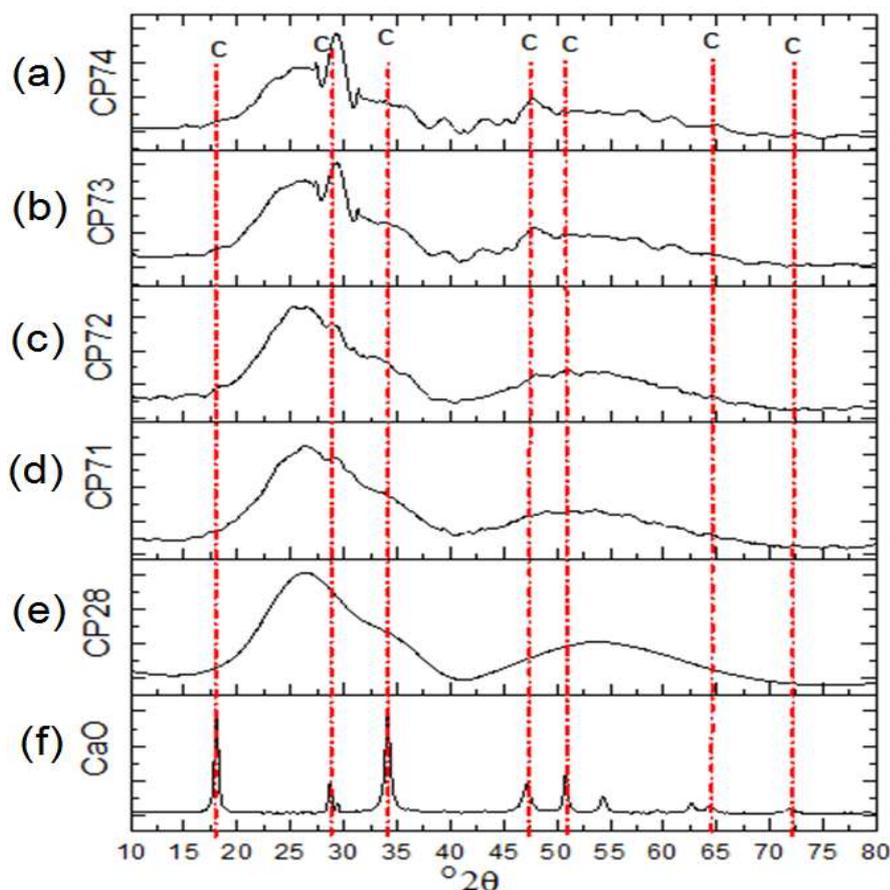


Figura 5.14 Difrátograma de Raio X Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

Conforme a Figura 5.14 vemos pelo difratograma que o pentóxido de nióbio(Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) apresenta baixa cristalinidade com picos de máxima intensidade em  $^{\circ}2\theta$  (27, 53) característica da fase TT (Ko e Weissman, 1990; Nowak e Ziolk, 1999).

### 5.4.2 Catalisadores sintetizados pela dispersão CaO do sobre o Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

A Figura 5.15 apresenta os difratogramas dos catalisadores CP71(5% CaO/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>), CP72(10%CaO/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>), CP73(20%CaO/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>), CP74(30%CaO/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>), do suporte CP28(Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) e do óxido de cálcio (CaO). Nesta Figura é possível comparar a cristalinidade entre todos os óxidos envolvidos.



#### c-pico CaO

Figura 5.15 Difratograma de Raio X, (a) CP74, (b) CP73, (c) CP72, (d) CP71 (e) suporte CP28, (f) CaO.

Conforme os difratogramas apresentados pela Figura 5.15, temos a formação de picos originários da impregnação do óxido de cálcio (CaO) sobre o  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ . O surgimento e a intensidade dos picos são proporcionais ao aumento da concentração de CaO disperso no suporte. Os picos do CaO são mais característico no catalisador CP74(30%CaO/ $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ), destacando a intensidade do pico em  $2\theta = 28$  resultado da interação do CaO com  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ .

### 5.5 Espectroscopia no Infravermelho - ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )

A espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR) por a reflectância total atenuada (ATR) é um método bastante eficaz que simplifica a realização das análises. Consiste no contato da amostra com um elemento de reflexão interna construído de um material com alto índice de refração, normalmente, seleneto de zinco ( $\text{ZnSe}$ ), onde ocorre uma reflexão com a

passagem de um feixe de radiação de um meio mais denso para um menos denso. A fração do feixe de luz incidente refletida aumenta de forma direta e progressiva ao ângulo de incidência, e a reflexão se torna completa quando excede um determinado ângulo crítico (Rivero et al., 2008).

### 5.5.1 Suporte Alumina ( $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ )-CP27

Na Figura 5.16 são apresentados dois espectros de FT-IR da gibbsita e da  $\gamma$ -alumina pós-tratamento térmico a  $600^\circ\text{C}$  da gibbsita. A Figura 5.12 apresenta o espectro de infravermelho da gibbsita e da  $\gamma$ -alumina e não foram detectadas nenhuma banda que caracterize a presença de contaminantes iônicos.

As bandas detectadas são formadas pelas hidroxilas ( $\text{OH}^-$ ) presente na estrutura e ligadas ao alumínio na forma de água de cristalização ( $\text{HOH}$ ).

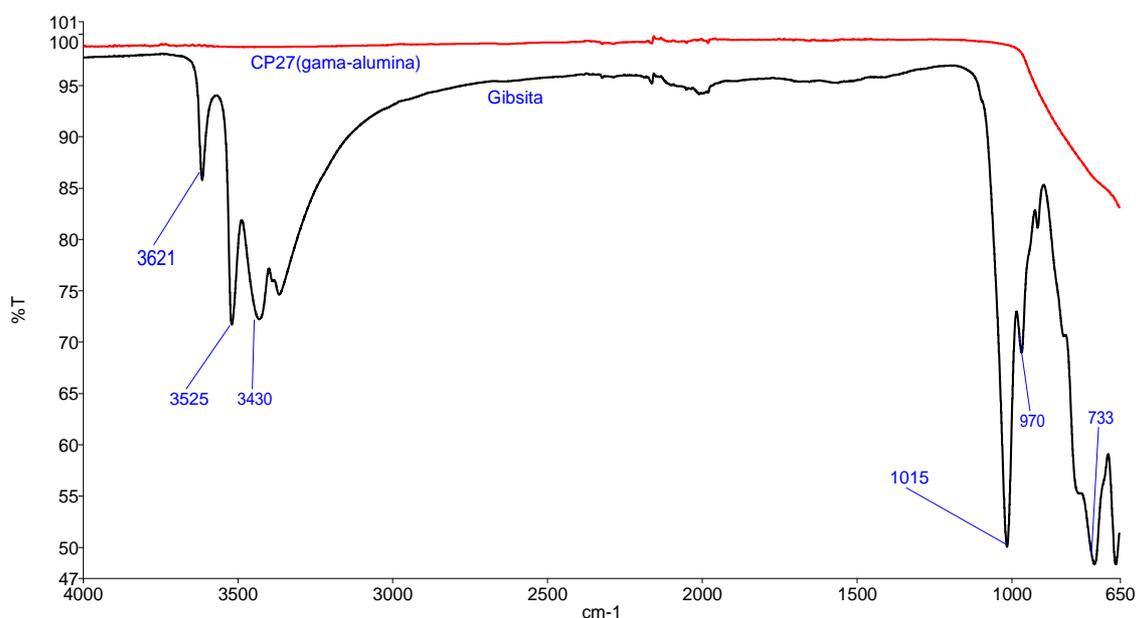


Figura 5.16 Espectros FT-IR da alumina: gibbsita antes do tratamento termico,  $\gamma$ -Alumina (CP27) pós tratamento térmico.

Na região de absorção do  $\text{OH}^-$  ( $3000$  a  $4000\text{ cm}^{-1}$ ), tem-se bandas características de vibração por alongamento das hidroxilas (Abdel-Rehim et al., 2006; Tsyganenko e Filimonov, 1973). Nesta região  $3600$  e  $3400\text{ cm}^{-1}$ , tem a vibração das moléculas da gibbsita ( $\text{O-Al-OH}$ ) (Martinelli et al., 2014).

As vibrações do  $\text{OH}^-$  por flexão ou deformação angular ocorrem quando as hidroxilas estão ligadas ao íon de alumínio ( $\text{Al}^{+3}$ ) octaédrico na região próxima a  $950$  e  $730\text{ cm}^{-1}$  (Stuart, 2004; Silva et al., 1998; Prado et al., 2012; Nakamoto, 1986). Bandas em  $969$  e  $1015\text{ cm}^{-1}$  corresponde ao estiramento assimétrico para o  $\text{Al-O}$ .

No tratamento térmico a gibbsita sofre a desidroxilação dando origem a  $\gamma$ -alumina. Como pode ser observado na Figura 5.16 a desidroxilação é caracterizada pela redução da intensidade das bandas das hidroxilas que absorvem na faixa (3000 a 4000  $\text{cm}^{-1}$ ). Restando as hidroxilas que absorvem em faixa menores cuja vibração ocorre por movimento angular, ligadas ao íon de alumínio ( $\text{Al}^{3+}$ ) octaédrico, presente em bandas inferiores a 1000  $\text{cm}^{-1}$  juntamente com as bandas formadas pelo alumínio ligado ao oxigênio cujas bandas de absorção do infravermelho pode variar em 716; 1089 e 1135  $\text{cm}^{-1}$ . A redução das hidroxilas favorece o aumento da acidez (Wachs, 1995). As bandas na faixa de 1000-400  $\text{cm}^{-1}$  formadas por aluminas também foram observadas por Rinaldi e Schuchardt (2005).

### 5.5.2 Catalisadores impregnados com óxido de cálcio utilizando como suporte a $\gamma$ -alumina e $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ como precursor do CaO.

A Figura 5.17 apresenta os espectros de FT-IR do suporte CP27 ( $\gamma$ -alumina) e dos catalisadores CP61(5%CaO/ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), CP62(10%CaO/ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), CP63(20%CaO/ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) e CP64(30%CaO/ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) sintetizados pela impregnação do  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ .

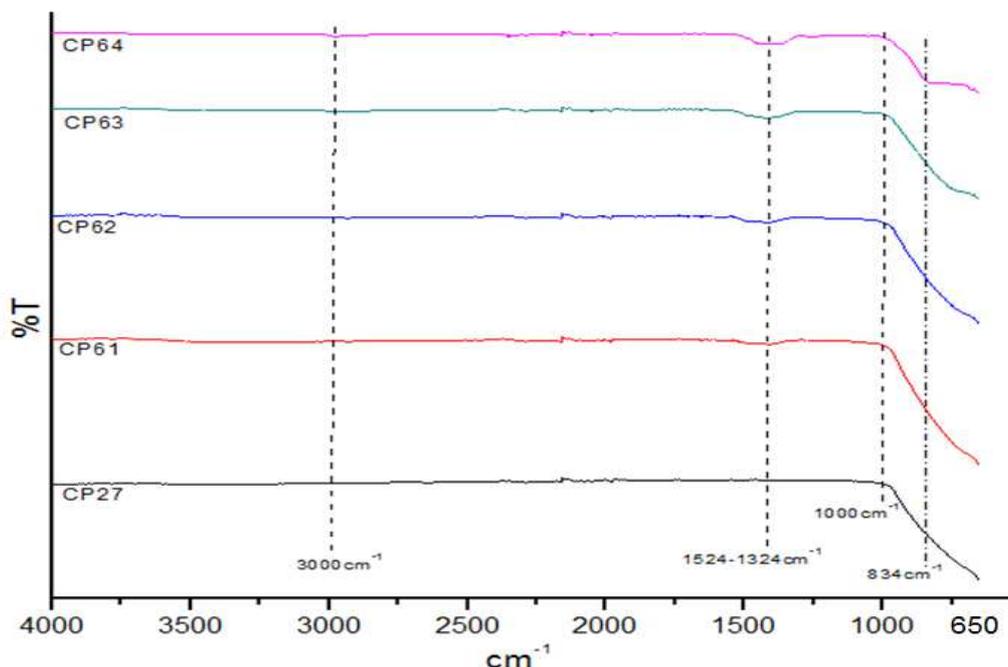


Figura 5.17 Espectro FT-IR da  $\gamma$ -alumina e catalisadores CP27, CP61, CP62, CP63 e CP64.

Na Figura 5.17 observa-se bandas na região de 1400  $\text{cm}^{-1}$  referente as vibrações moléculas de estiramento da ligação Ca-OH. Esta ligação encontra-se

presente nos catalisadores sintetizados CP61, CP62, CP63 e CP64. A intensidade destas bandas aumentam ou reduzem em função do teor de óxido de cálcio presente no material catalítico. Conforme Tsyganenko et al. (1975) na superfície do óxido de cálcio (CaO) pode existir dois tipos de hidroxila. Estas bandas formadas na região de  $1400\text{ cm}^{-1}$  também foram relatadas por Albuquerque et al. (2008a) que trabalhou com CaO suportado em sílica mesoporosa. As características ácidas e básicas dos catalisadores estão relacionadas com a presença das hidroxilas, bem como também a superfície dos óxidos podem gerar sítios básicos.

A Tabela 5.1 apresenta a comparação entre as áreas das bandas e a sua proporção com a área total nos valores médios das seguintes regiões  $3000\text{ cm}^{-1}$  e  $1410\text{ cm}^{-1}$ .

Tabela 5.1 Comparação entre bandas dos espectros FT-IR para os catalisadores CP61, CP62, CP63, CP64 e suporte CP27

Amostra	Área(%T) $3000\text{ cm}^{-1}$	$A_{\text{PICO}}/A_{\text{TOTAL}}(\%)$	Área(%T) $1410\text{ cm}^{-1}$	$A_{\text{PICO}}/A_{\text{TOTAL}}(\%)$
CP27	109,08	5,7	-	0,0
CP61	636,44	33,0	91,65	13,3
CP62	579,44	30,0	124,08	18,1
CP63	412,36	21,4	191,89	27,9
CP64	192,8	10,0	279,6	40,7
Total	1930,12		687,22	

Pela Tabela 5.1 é possível observar que as proporções das áreas variam com os diferentes teores de CaO presentes nos catalisadores. De modo geral as bandas presentes nos espectros dos catalisadores apresentaram áreas superiores a área do suporte. Na região média de  $3000\text{ cm}^{-1}$  com bandas características das hidroxilas tem-se a redução na proporção das área pela aumento do teor de óxido de cálcio nos catalisadores. Já na região de  $1410\text{ cm}^{-1}$  as áreas das bandas aumentam proporcionalmente aos teores de CaO nos catalisadores.

As bandas características produzidas pelas vibrações dos óxidos metálicos, moléculas biatômicas (MO) estão abaixo de  $1000\text{ cm}^{-1}$ . Isto pode ser observado nos espectros apresentado pela Figura 5.17 as bandas formadas abaixo  $1000\text{ cm}^{-1}$  são características dos óxidos metálicos  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e CaO.

### 5.5.3 Catalisadores sintetizados pela dispersão CaO sobre a $\gamma$ -alumina

A Figura 5.18 apresenta os espectros dos catalisadores CP67(5%CaO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), CP68(10%CaO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), CP69(20%CaO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), CP70(30%CaO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) e do suporte  $\gamma$ -alumina(CP27).

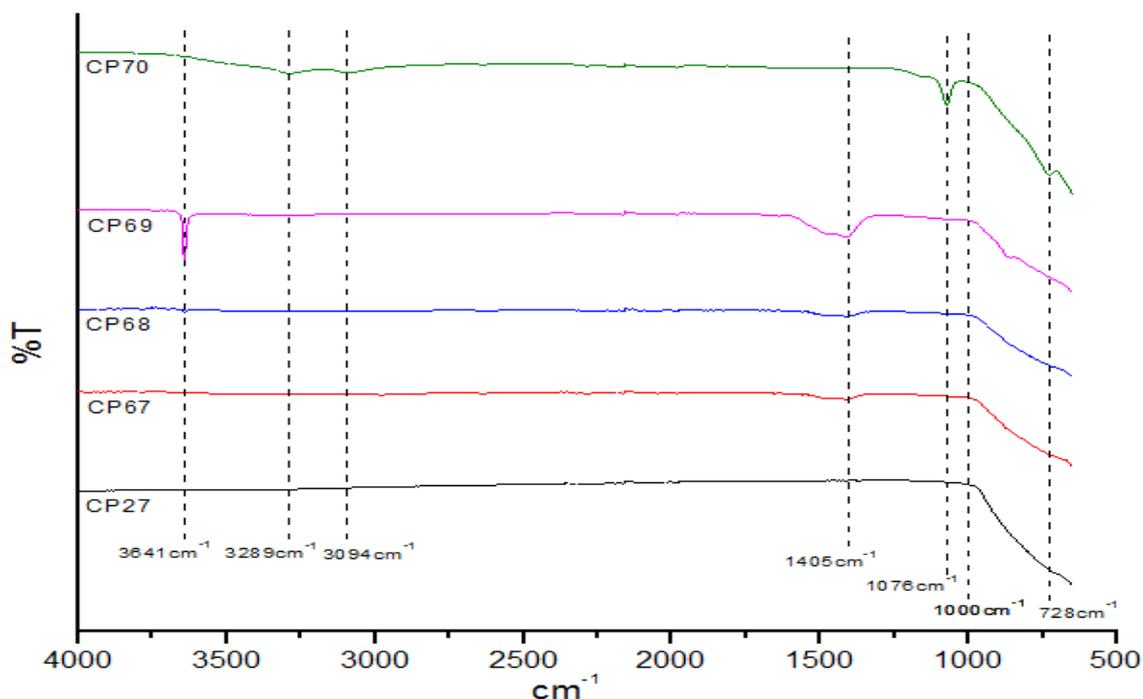


Figura 5.18 Espectro FT-IR da  $\gamma$ -alumina e catalisadores CP67, CP68, CP69 e CP70.

A partir dos resultados apresentados na Figura 5.18 é possível fazer comparações entre os espectros dos catalisadores destacando as diferentes bandas formadas pela deformação axial da ligação oxigênio e hidrogênio presentes nos hidróxidos (O-H).

Na região de 3000 a 4000 cm<sup>-1</sup> é possível identificar bandas que se caracterizam pelo estiramento O-H, para os catalisadores CP69 e CP70. Esta banda pode ser atribuída ao OH presente ligado ao cálcio (Ca-OH) (Albuquerque et al., 2009).

As bandas na região de 1400 cm<sup>-1</sup> presente nos espectros dos catalisadores CP67, CP68 e CP69 e em 1076 cm<sup>-1</sup> para o catalisador CP70 também

correspondem às vibrações entre CaO-H. Na região abaixo de  $1000\text{ cm}^{-1}$  tem-se a formação de bandas produzidas pelas vibrações dos óxidos metálicos, moléculas biatômicas (MO).

A Tabela 5.2 apresenta a comparação entre as áreas das bandas e a proporção com a área total nos valores médios das seguintes regiões  $3000\text{ cm}^{-1}$  e  $1410\text{ cm}^{-1}$  do espectro FT-IR.

Tabela 5.2 Comparação entre bandas dos espectros FT-IR para os catalisadores CP67, CP68, CP69, CP70 e suporte CP27

Amostra	Área(%T) $3000\text{ cm}^{-1}$	$A_{\text{PICO}}/A_{\text{TOTAL}}(\%)$	Área(%T) $1410\text{ cm}^{-1}$	$A_{\text{PICO}}/A_{\text{TOTAL}}(\%)$
CP27	109,08	1,8	-	0,0
CP67	742,12	12,5	258,95	13,9
CP68	670,02	11,3	221,35	11,9
CP69	1628,73	27,4	1082,62	58,2
CP70	2795,69	47,0	296,83	16,0
Total	5945,64		1859,75	

De acordo com a Tabela 5.2 observa-se que os diferentes teores de óxido de cálcio causam variações nas proporções das áreas das bandas, de modo que a área da banda do suporte é inferior a todas as demais áreas. Na região média de  $3000\text{ cm}^{-1}$  com bandas características das hidroxilas a proporção percentual das áreas aumentou com aumento do teor de CaO nos catalisadores. O mesmo não ocorreu em  $1410\text{ cm}^{-1}$ , nesta região as áreas oscilaram de modo aleatório em relação aos teores de CaO nos catalisadores.

## 5.6 Espectroscopia no Infravermelho-( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ )

### 5.6.1 Suporte pentóxido de nióbio ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ )-CP28

A Figura 5.19 apresenta os espectros FT-IR do pentóxido de nióbio antes do tratamento térmico e após o tratamento. Nestes espectros é possível fazer uma avaliação comparativa das alterações que ocorrem no pentóxido de nióbio como o tratamento térmico.

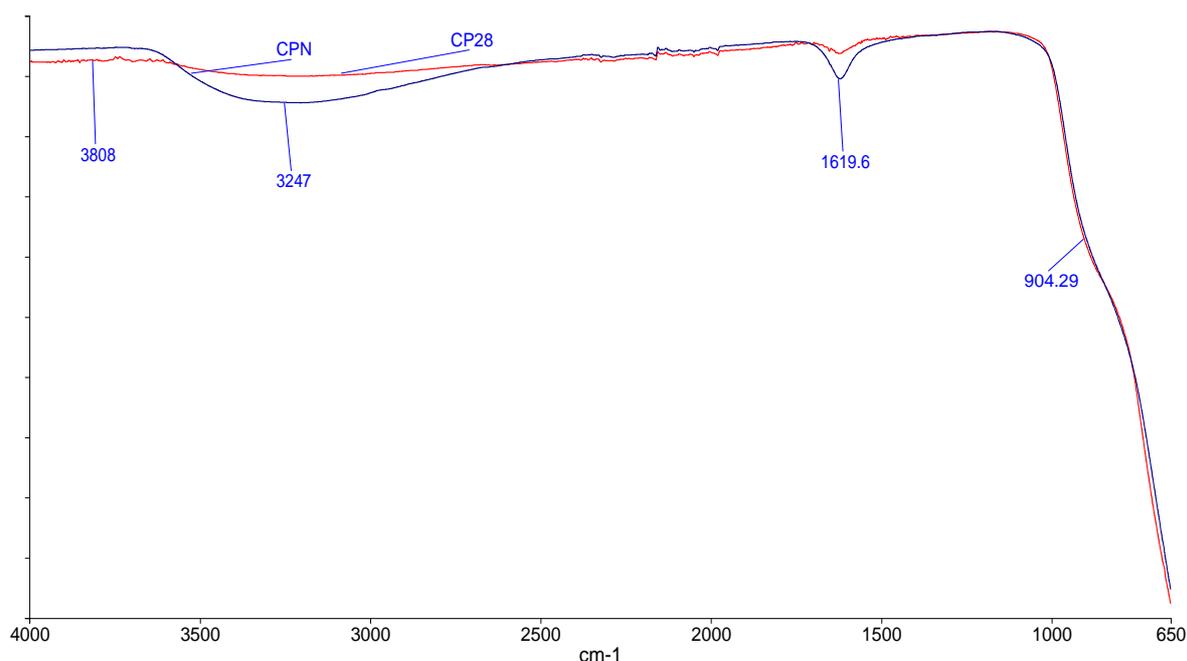


Figura 5.19 Espectros FT-IR do Óxido de Nióbio: CPN: Óxido de Nióbio antes do tratamento térmico, CP28: Óxido de Nióbio pós tratamento térmico.

Observa-se na Figura 5.19 que no tratamento térmico o pentóxido de nióbio foi desidratado. Isto pode ser acompanhado pela redução da intensidade das bandas de OH que absorvem na faixa 3000 a 4000  $\text{cm}^{-1}$ . A desidroxilação pode ser observada pela diminuição das banda das hidroxilas que apresentam estiramento da ligação O-H na região de 3200 e também pela redução das hidroxilas que apresentam vibrações de flexão da ligação de O-H na região de 1620  $\text{cm}^{-1}$  presente nas moléculas de água (HOH) (Amaroli et al., 2000; Uekawa et al., 2003). Não foram detectados diferenças significativas nas regiões abaixo de 1000  $\text{cm}^{-1}$ . Nesta região na faixa de 1000 a 620  $\text{cm}^{-1}$  as bandas formadas são comumente associada as vibrações moleculares dos compostos de nióbio na forma de Nb=O, Nb-O-Nb, NbO<sub>4</sub>, H-Nb-O<sub>5</sub>. Estas vibrações de estiramento ou deformações angulares da ligação NbO podem estar presentes na forma de octaedros altamente ou moderadamente distorcidos na forma de NbO<sub>6</sub> e espécies poliédricas na forma de NbO<sub>7</sub> e NbO<sub>8</sub> (Wachs et al., 1996; Jehng e Wachs, 1993; Burcham et al., 1999; Jehng e Wachs, 1991; Fielicke et al., 2003; Amaroli et al., 2000).

### 5.6.2 Catalisadores sintetizados pela dispersão CaO sobre o Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

A Figura 5.20 apresenta os espectros FT-IR dos catalisadores CP71, CP72, CP73, CP74 e suporte CP28(Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>).

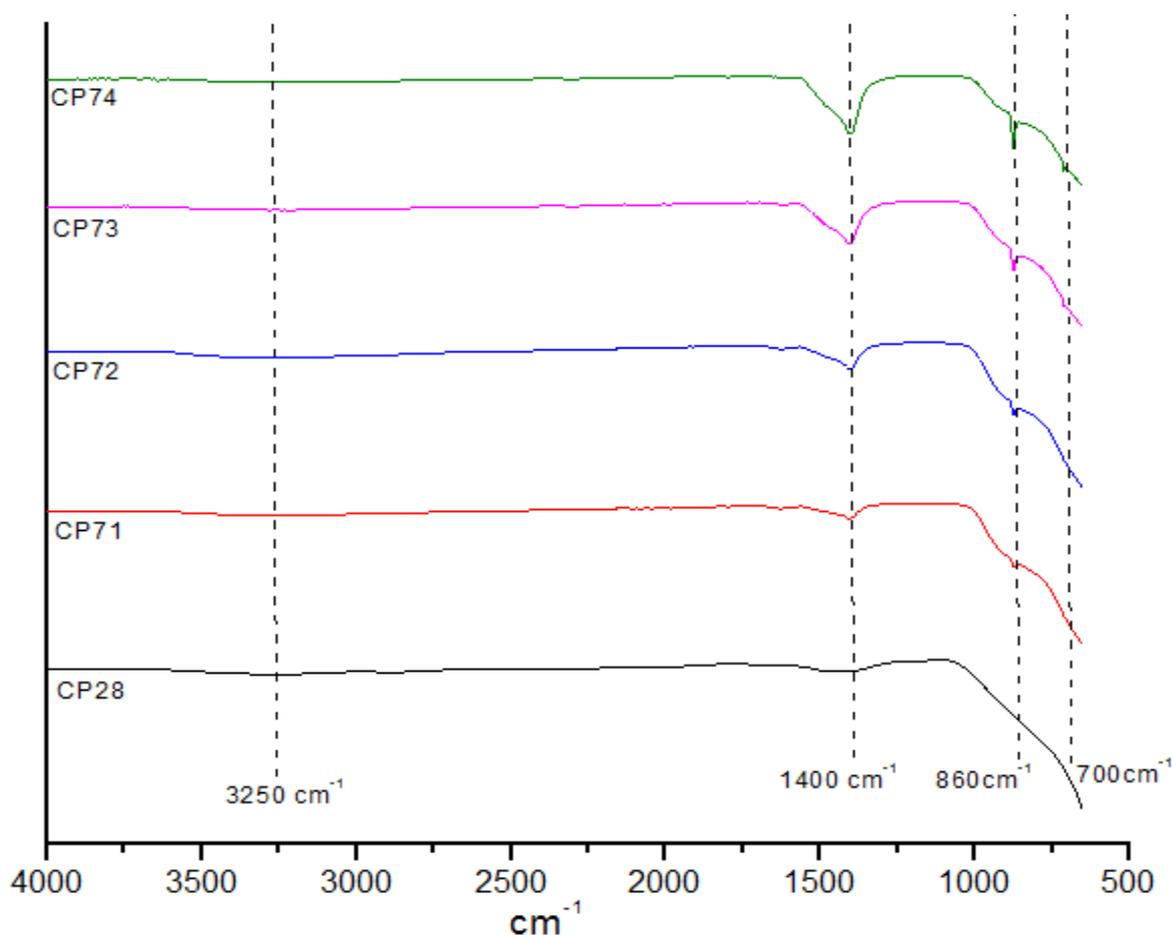


Figura 5.20 Espectros FT-IR do Suporte CP28( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ) catalisadores CP71 (5%CaO/ $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ), CP72 (10%CaO/ $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ), CP73 (20%CaO/ $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ) e CP74 (30%CaO/ $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ).

A comparação dos espectros FT-IR dos catalisadores com o espectro do suporte verifica-se que nos catalisadores houve o surgimento de bandas em  $1400\text{ cm}^{-1}$  em  $860\text{ cm}^{-1}$  e em  $700\text{ cm}^{-1}$  bem como também alterações nas bandas das hidroxilas foram registradas na região de  $3600$  a  $4000\text{ cm}^{-1}$ . A intensidade das bandas formadas nas várias posições do espectro foram proporcionais as concentrações de CaO usadas na produção dos catalisadores. Na região  $700\text{ cm}^{-1}$  as bandas mais intensas são atribuídas às vibrações das ligações CaO.

Na Figura 5.21 podem ser visualizados os espectros de FT-IR dos catalisadores CP71, CP72, CP73 e CP74 e do CaO na região de  $1400\text{ cm}^{-1}$

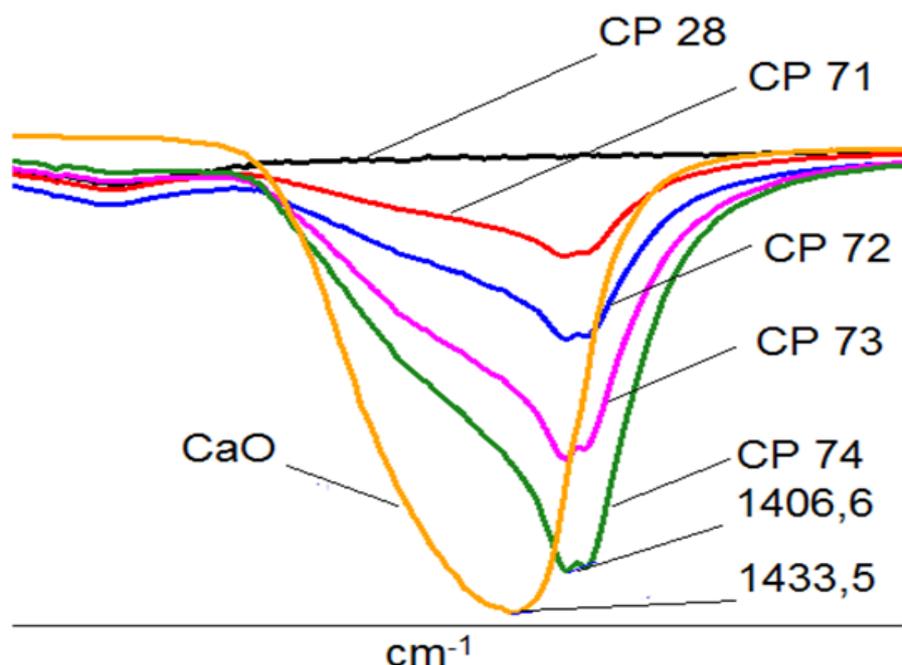


Figura 5.21 Espectros FT-IR na região de 1400  $\text{cm}^{-1}$  do Suporte CP28( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ) e catalisadores CP71(5%CaO/ $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ), CP72(10%CaO/ $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ), CP73(20%CaO/ $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ),CP74(30%CaO/ $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ) e CaO puro.

Os resultados apresentados na Figura 5.21 mostram que a intensidade das bandas na região de 1400  $\text{cm}^{-1}$  aumentaram proporcionalmente aos teores de CaO depositados sobre o suporte. Este mesmo comportamento também ocorreu em 860  $\text{cm}^{-1}$  e 700  $\text{cm}^{-1}$  porém com bandas menos intensa.

A Tabela 5.3 apresenta a comparação entre as áreas das bandas e a sua proporção percentual com área total nas bandas formas na região 1400  $\text{cm}^{-1}$  e 860  $\text{cm}^{-1}$ .

Tabela 5.3 Comparação entre bandas dos espectros FT-IR para os catalisadores CP71, CP72, CP73, CP74 e suporte CP28.

Amostra	Área(%T) (1400 $\text{cm}^{-1}$ )	$A_{\text{PICO}}/A_{\text{TOTAL}}(\%)$ (1400 $\text{cm}^{-1}$ )	Área(%T) (860 $\text{cm}^{-1}$ )	$A_{\text{PICO}}/A_{\text{TOTAL}}(\%)$ (860 $\text{cm}^{-1}$ )
CP28	106,59	1,4	-	Não significativo
CP71	776,78	10,5	-	Não significativo
CP72	1371,8	18,5	47,81	15,2
CP73	2200,04	29,7	104,92	33,5
CP74	2942,37	39,8	160,9	51,3
Total	7397,58		313,63	

Pela Tabela 5.3 observa-se que na região de 1400 o aumento das áreas das bandas foram proporcionais aos teores de CaO depositado sobre o  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , o mesmo comportamento é apresentado pelas bandas em 860  $\text{cm}^{-1}$ , porém para o suporte

CP28(Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) e para o catalisador CP71(5% CaO/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) a variação de área não teve efeitos significativos. Pequenas variações de área não significativas, também ocorreu nas regiões de 3200 e 700 cm<sup>-1</sup> para todos os catalisadores e o suporte CP 28 (Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>).

## 5.7 Isotermas de Adsorção/Dessorção de nitrogênio-(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)

### 5.7.1 Suporte Alumina (γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)-CP27

A Figura 5.22 apresenta a isoterma de adsorção/dessorção de nitrogênio e a distribuição de poro do suporte γ-alumina (γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

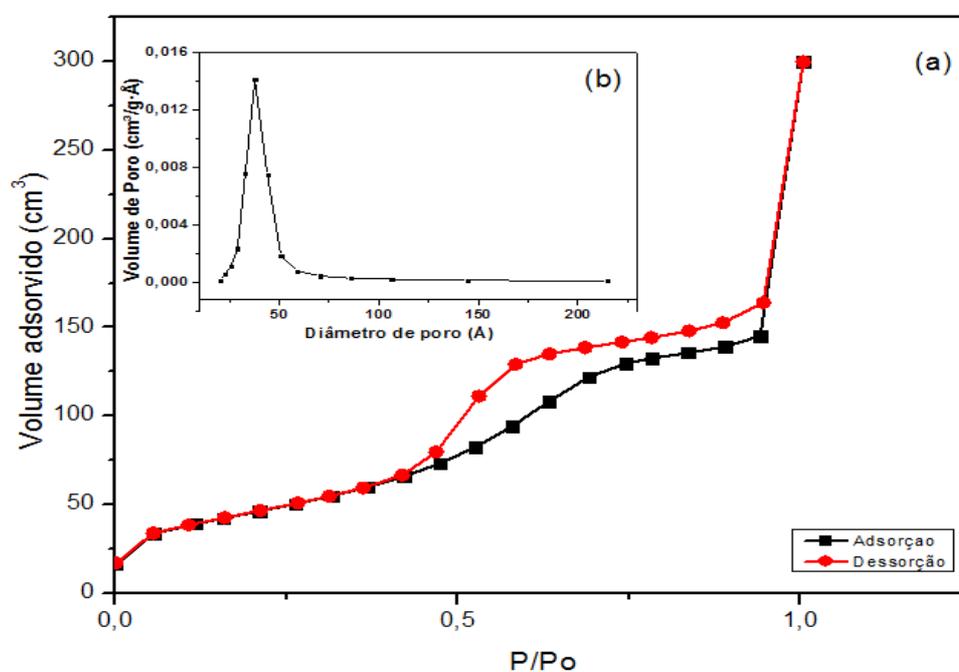


Figura 5.22 (a) Isoterma de adsorção/dessorção de nitrogênio da  $\gamma$ -Alumina ( $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)  
(b) Distribuição do tamanho de poros.

O formato observado da isoterma foi do tipo IV. Esta isoterma apresenta patamares bem definidos indicando a condensação capilar (R.; Rinaldi e Schuchardt, 2004).

A presença de histerese é uma indicação de que a superfície pode ser formada por mesoporos. Conforme os dados apresentados na Tabela 5.4 a  $\gamma$ -alumina é mesoporosa.

A histerese do tipo H4 classifica melhor o comportamento da isoterma as isotermas de adsorção e dessorção estão praticamente na horizontal e são paralelas. Este comportamento é característico de poros tipo fenda.

Uma histerese do tipo H4 pode estar indicando partículas com diâmetro de poros bem definidos para a pressão em valor intermediário, com possíveis canais de interligação.

De forma resumida as propriedades texturas e estruturais, como a área específica, volume de poro, diâmetro médio de poro e diâmetro médio de partícula estão apresentados pela Tabela 5.4, bem como, os métodos utilizados nos cálculos.

**Tabela 5.4 Propriedades texturais e estruturais do suporte( $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)**

Propriedades texturas e estruturais	Método	Valor
Área específica (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	BET	168,46
Volume de poro (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )	BJH	0,2249
Diâmetro médio de poro (Å)	BJH	44,53

Os valores da área específica e volume de poro do suporte ( $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) estão próximos dos dados reportados na literatura (Cruz et al., 2007; Jehng e Wachs, 1990; R. Rinaldi e Schuchardt, 2004; Soled, 1983); respectivamente em (200, 143, 180 e 224 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>). Além disso por meio do tratamento térmico da boemita Cruz et al. (2007), obtiveram  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> com diâmetro médio de poro de 98 Å.

### 5.7.2 Catalisadores impregnados com óxido de cálcio utilizando como suporte a $\gamma$ -alumina e Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O como precursor do CaO

A Figura 5.23 (a), (b), (c) e (d), apresenta as isotermas de adsorção e dessorção e a distribuição de poro dos catalisadores CP61(5%CaO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), CP62(10%CaO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), CP63(20%CaO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) e CP64(30%CaO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

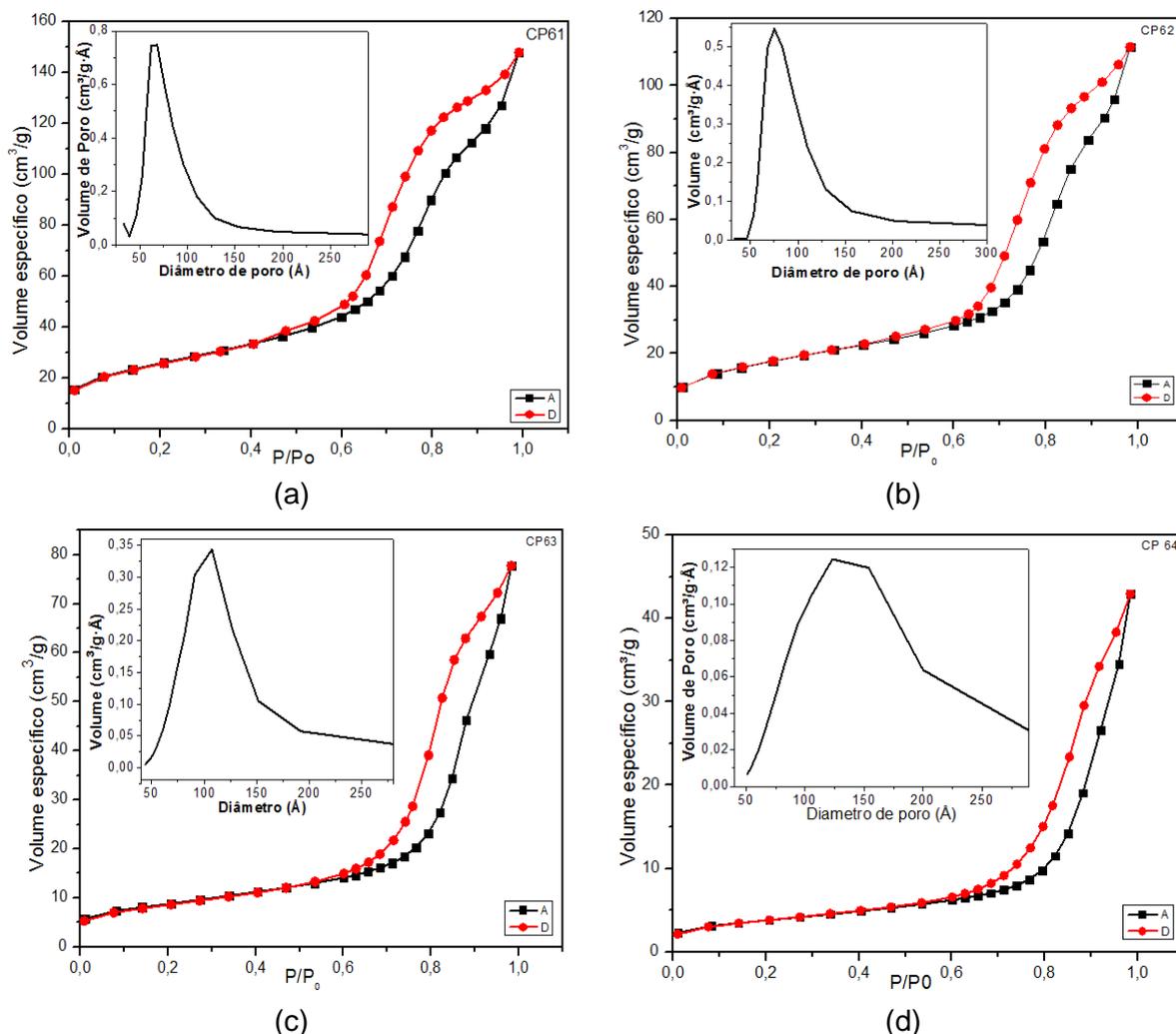


Figura 5.23 Isothermas de adsorção e distribuição do volume de poro dos catalisadores (a) CP61, (b) CP62, (c) CP63 e (d) CP64.

O comportamento dos ramos de adsorção/dessorção de nitrogênio, indicam a formação de isothermas do tipo IV.

Também observa-se na Figura 5.23 que o tipo de histerese foi distinto do suporte, os catalisadores apresentaram histerese do tipo H3, isto ficou bem evidenciado no catalisador CP64(30%CaO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), ou seja, a mudança do tipo de isoterma e histerese está vinculada a concentração de óxido de cálcio impregnado sobre a da  $\gamma$ -alumina.

Analisando a Figura 5.23 (a), (b), (c) e (d) percebe-se que, nos catalisadores CP61 e CP62, CP63 e CP64 apresentam histerese do tipo H3. Os poros formados pelos catalisadores e do tipo cilíndricos interconectados.

Na Figura 5.23 (a), (b), (c) e (d) também é apresentado a distribuição do diâmetro de poro dos catalisadores, a contribuição é predominantemente por mesoporos com diâmetro médio na faixa de 73-126 Å.

A Tabela 5.5 apresenta as propriedades texturais dos catalisadores CP61(5%CaO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), CP62(10%CaO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), CP63(20%CaO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) e CP64(30%CaO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

Tabela 5.5 Propriedades texturais e estruturais dos catalisadores CP61, CP62, CP63 e CP64.

Propriedades texturais e estruturais	Método	CP61	CP62	CP63	CP64
Área específica (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	BET	92,32	63,44	30,87	13,37
Volume de poro(cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )	BJH	0,2165	0,1646	0,1119	0,059
Diâmetro médio de poro (Å)	BJH	73,82	88,80	105,46	126,92

Verificou-se nos resultados apresentados na Tabela 5.5 que as impregnações do óxido de cálcio sobre a alumina ocasionaram reduções na área específica e volume de poro e aumentos no diâmetro médio de poro. Assim, supõe-se que, o óxido de cálcio dispersou-se tanto na superfície interna dos poros, quanto na superfície externa. Além disso, observou-se uma heterogeneidade maior na distribuição das partículas para teores mais elevados de CaO.

### 5.7.3 Catalisadores sintetizados pela dispersão do CaO sobre a $\gamma$ -alumina

Na Figura 5.24 (a), (b), (c) e (d) tem-se as isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio e a distribuição de poro dos catalisadores CP67(5%CaO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), CP68(10%CaO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), CP69(20%CaO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) e CP70(30%CaO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

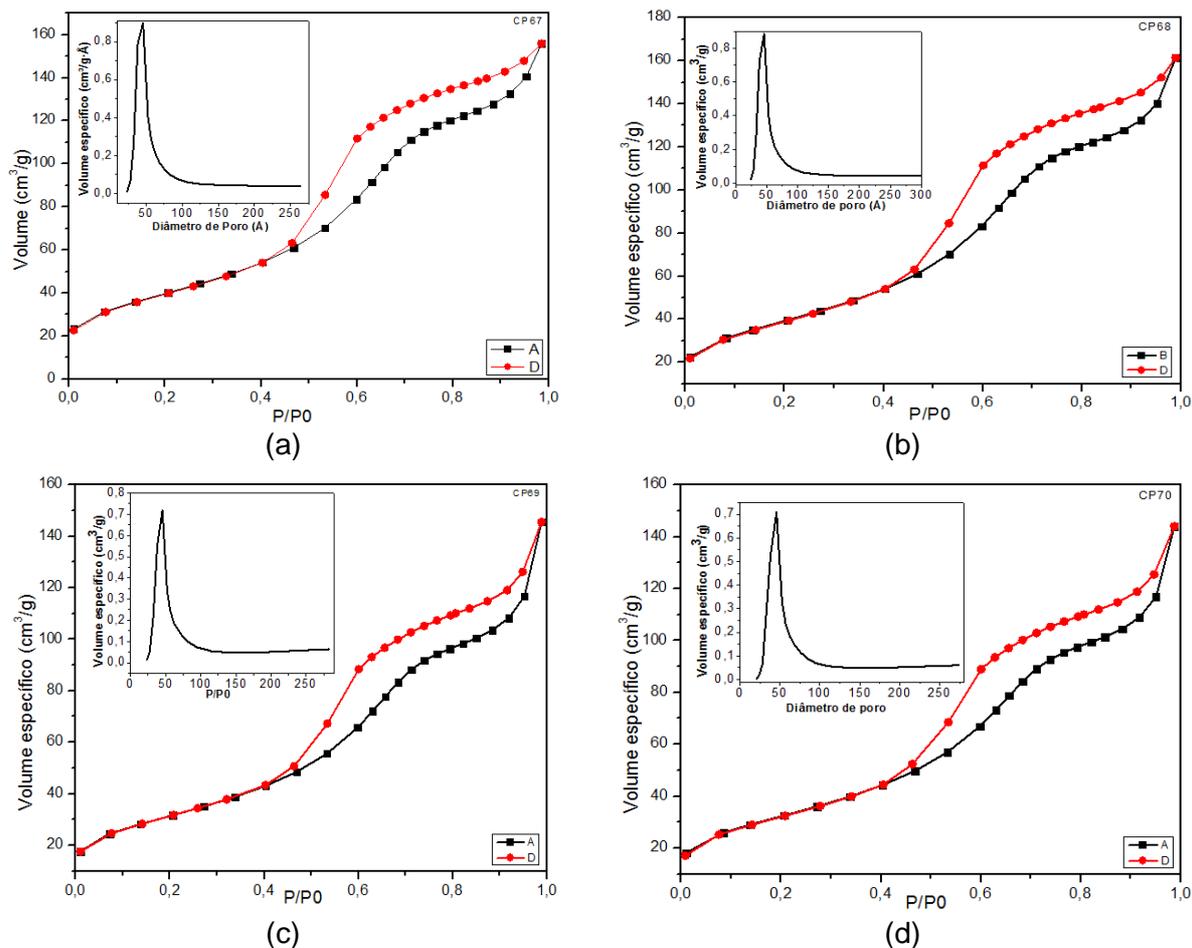


Figura 5.24 Isothermas de adsorção e distribuição de poro dos catalisadores (a) CP67, (b) CP68, (c) CP69 e (d) CP70.

O comportamento da isoterma de adsorção/dessorção de nitrogênio apresentada na Figura 5.24 (a), (b), (c) e (d) indicam isothermas do tipo IV e histerese do tipo H3 conforme classificação IUPAC (Sing et al., 1985).

Também observa-se nas Figura 5.24 (a), (b), (c) e (d) que a contribuição predominantemente é de mesoporos com diâmetro médio na faixa de 48-50Å.

A Tabela 5.6 apresenta as propriedades texturais dos catalisadores CP67(5%CaO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), CP68(10%CaO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), CP69(20%CaO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) e CP70(30%CaO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) produzidos por dispersão e o método utilizado para o cálculo.

Tabela 5.6 Propriedades texturais e estruturais dos catalisadores CP67, CP68, CP69 e CP70.

Propriedades texturais e estruturais	Método	CP67	CP68	CP69	CP70
Área específica (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	BET	144,7	144,26	114,89	118,33
Volume de poro (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )	BJH	0,231	0,2374	0,19691	0,1957
Diâmetro médio de poro (Å)	BJH	48,23	49,13	51,15	50,49

Os dados apresentados na Tabela 5.6 mostram que as dispersões do CaO sobre a  $\gamma$ -alumina, causaram modificações nas propriedades texturais e foram influenciada pelas concentrações de CaO utilizadas na dispersão.

Comparando as propriedades texturais do suporte  $\gamma$ -alumina Tabela 5.4, com as propriedades texturais dos catalisadores Tabela 5.6, observa-se que as modificações não foram expressivas. Este comportamento da interação CaO suporte  $\gamma$ -alumina é resultado da formação de uma monocamada de óxido sobre o suporte. Chen e Zhang (1992b) descreve que a dispersão de óxidos metálicos sobre a superfície da  $\gamma$ -alumina forma uma monocamada sem alterar a simetria do plano cristalino. Xie e Tang (1990) verificaram que muitos óxidos e sais podem dispersar espontaneamente como uma monocamada na superfície dos suportes.

Xia et al. (1999) descrevem que a dispersão de óxidos metálicos sobre a  $\gamma$ -alumina é objeto de grande interesse, porém a natureza exata da interação entre muitos óxidos metálicos e a  $\gamma$ -alumina ainda não é claramente compreendida.

Cruz et al. (2007) impregnou óxido de nióbio sobre a  $\gamma$ -alumina ( $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) a formação de uma monocamada com 17% de Nióbio sobre a superfície do suporte, resultou em uma redução de 21% da área superficial. Lakshmi et al. (1997) avaliaram o efeito da dispersão de vários óxidos metálicos (10% m/m), sobre área superficial da  $\gamma$ -alumina, tendo como resultado uma redução de área na faixa de 9 a 30%.

## **5.8 Isotermas de Adsorção/Dessorção de nitrogênio-(Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)**

Nesta seção do capítulo serão apresentados os resultados obtidos da caracterização do pentóxido de nióbio (Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) e de todos os catalisadores sintetizados por meio da dispersão do óxido de cálcio sobre o pentóxido de nióbio

### **5.8.1 Suporte pentóxido de nióbio (Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)-CP28**

As propriedades texturais como a área específica e a porosidade são fundamentais para o desempenho do catalisador sólido em uma reação. Área específica está ligada a quantidade de sítios ativos disponíveis e os poros e o formato definem a possibilidade de ocorrer os fenômenos de transporte durante uma reação química.

A Figura 5.25 apresenta a isoterma de adsorção/dessorção do suporte e distribuição do tamanho dos poros do pentóxido de nióbio, observa-se que as

curvas formados pela adsorção e dessorção apresentam histerese, indicando a presença de uma superfície porosa. A histerese é formada pela condensação capilar em que os ramos de adsorção e dessorção não se sobrepõem, indicando a presença de mesoporos na estrutura catalítica.

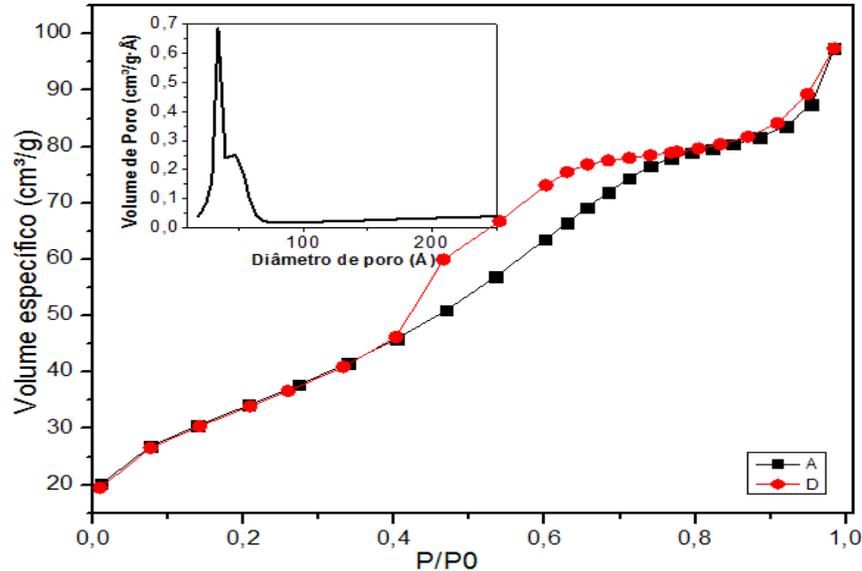


Figura 5.25 Isotherma de adsorção dessorção e distribuição de poros do suporte (Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)CP28.

A curva de adsorção é característica de isoterma do tipo IV. Ela descreve a adsorção completa de monocamada/multicamada. O comportamento da histerese é do tipo H3. Este tipo de histerese revela a morfologia do poro como sendo tipo fenda com possíveis canais de interligação. Zhou et al. (2008) também observaram este mesmo tipo de comportamento da histerese no óxido de nióbio.

A Tabela 5.7 apresenta de forma resumida as propriedades texturais e estruturais do suporte do suporte CP28(Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>), em termos de área específica, volume de poro, diâmetro médio de poro, bem como, o método utilizado no cálculo.

Tabela 5.7 Propriedades texturais do suporte CP28(Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>).

Propriedades texturais	Método	Suporte Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Morfologia
Área específica (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	BET	123,23	
Volume específico do poro (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )	BJH	0,121	Fenda
Diâmetro médio de poro (Å)	BJH	40,37	

Os resultados apresentados da Tabela 5.7 mostram que a superfície porosa do óxido de nióbio é composta por mesoporos com diâmetro médio de poro em 40,37 Å.

Cruz et al. (2007) obtiveram para o óxido de nióbio a área específica de 40 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> e diâmetro de poro de 100 Å. A diferença de valores com os obtidos neste trabalho pode estar relacionado, ao tratamento térmico que foi de 500 °C, por 2 horas, enquanto que neste trabalho foi de 400 °C, por 4 horas.

### 5.8.2 Catalisadores sintetizados pela dispersão CaO sobre o Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

A Figura 5.26 (a), (b), (c) e (d) apresenta a isoterma de adsorção/dessorção, bem como a distribuição de poros dos catalisadores CP71(5%CaO/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>), CP72(10%CaO/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>), CP73(20%CaO/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) e CP74(30%CaO/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>), respectivamente.

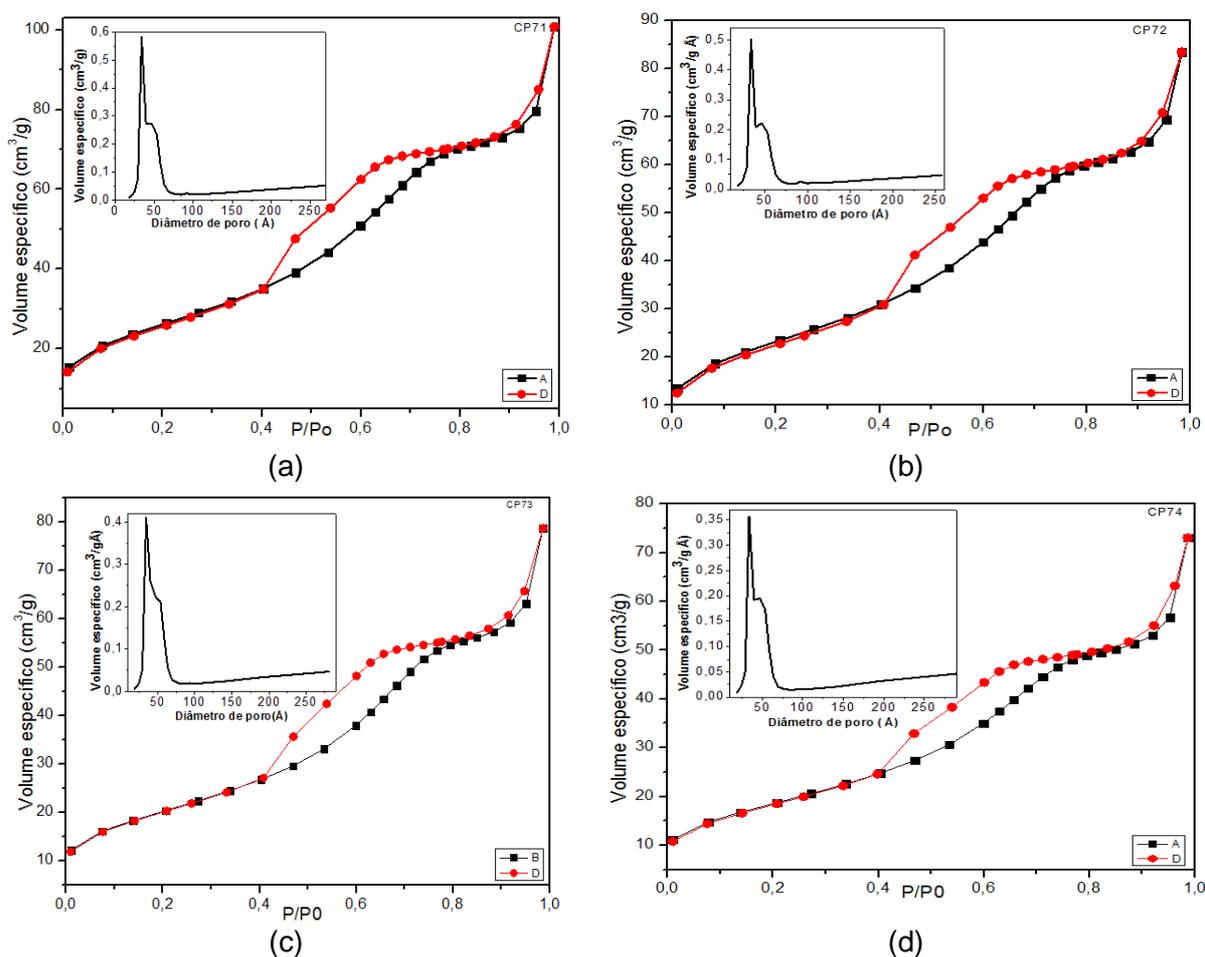


Figura 5.26 Isotherma de adsorção dessorção e distribuição de poros dos catalisadores (a) CP71(5%CaO/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>), (b) CP72(10%CaO/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>), (c) CP73(20%CaO/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) e (d) CP74(30%CaO/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>).

A Comparação dos resultados das isothermas de adsorção dessorção de nitrogênio dos catalisadores apresentado na Figura 5.26 (a), (b), (c) e (d), com a isoterma de adsorção dessorção de nitrogênio do suporte (Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) apresentado na Figura 5.25, observa-se que o comportamento são similares, ou seja, a

impregnação do CaO não promoveu mudanças significativas na morfologia, resultando catalisadores mesoporosos.

Os resultados apresentados na Figura 5.26 (a),(b),(c),(d), mostram que as isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio dos catalisadores CP71(5%CaO/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>), CP72(10%CaO/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>), CP73(20%CaO/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) e CP74(30%CaO/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) são características de isotermas do tipo IV e histerese do tipo H2 e como poros tipo fenda.

Na Tabela 5.8 são apresentados os resultados das propriedades texturais e morfológica dos catalisadores, observa-se que a impregnação do CaO sobre o Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> promoveu alterações na textura do material. As alterações foram mais significativas na redução da área específica, que decresceu com o aumento da concentração de óxido de cálcio. O volume dos poros e diâmetro médio apresentaram pequenas variações com o teor de cálcio.

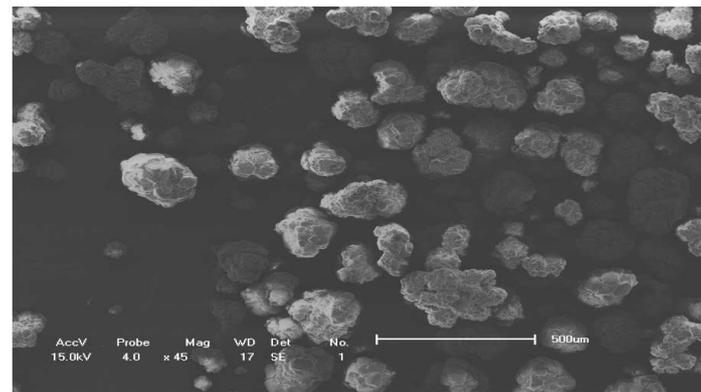
Tabela 5.8 Propriedades texturais e morfológicas dos catalisadores CP71(5%CaO/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>), CP72(10%CaO/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>), CP73(20%CaO/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) e CP74(30%CaO/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>).

Propriedades texturais	Método	CP71	CP72	CP73	CP74	Morfologia
Área específica (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	BET	95,13	84,10	72,74	67,19	
Volume de poro (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )	BJH	0,132	0,108	0,103	0,099	Fenda
Diâmetro médio de poro (Å)	BJH	46,57	45,35	47,79	49,85	

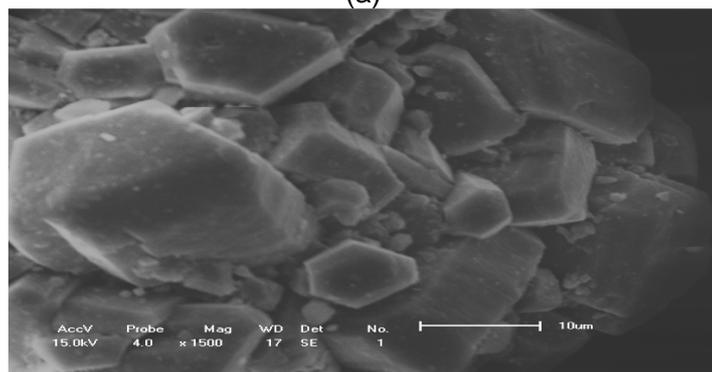
## 5.9 Microscopia eletrônica de varredura MEV-(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)

### 5.9.1 Suporte Alumina (γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)-CP27

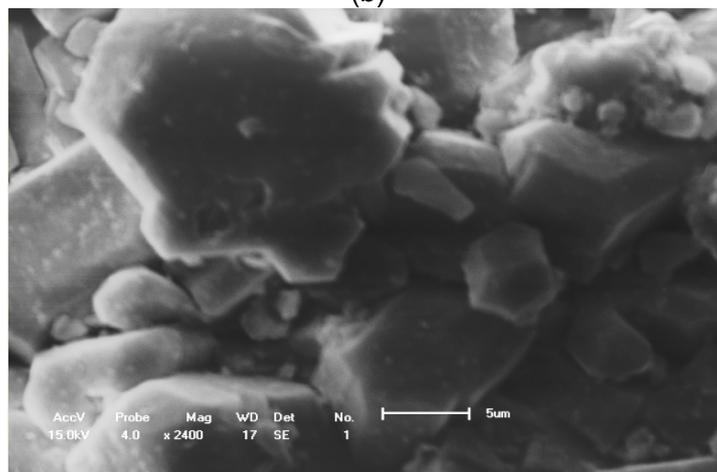
A Figura 5.27 apresenta as micrografias das partículas de γ-alumina na qual pode ser observada a morfologia das partículas do suporte. Os grânulos que compõem o suporte são formadas por micropartículas (microcristalitos) que apresentam formas variadas e irregulares, o arranjo das partículas no sólido forma os interstícios dando origem ao meio poroso.



(a)



(b)

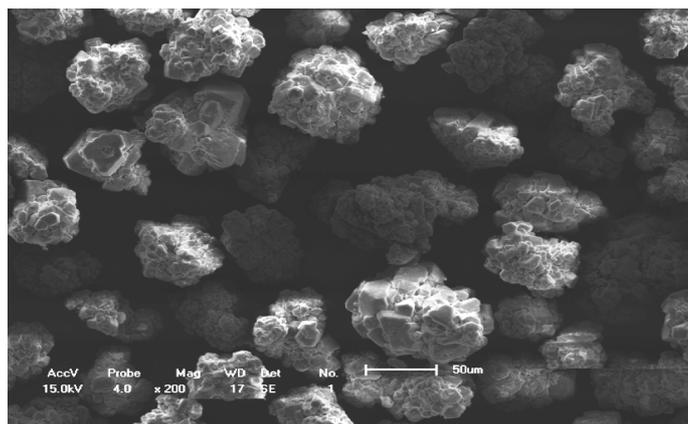


(c)

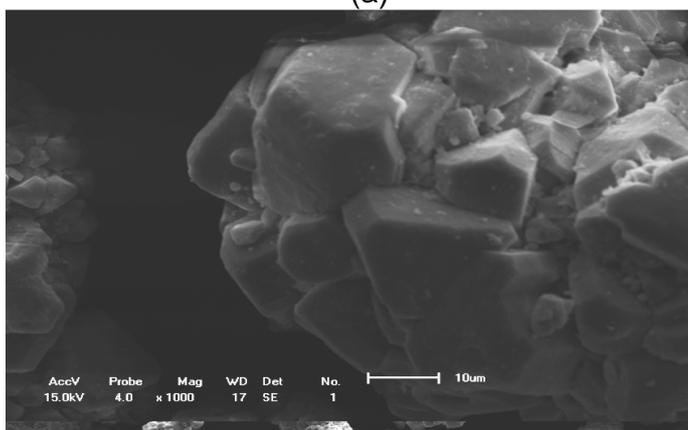
Figura 5.27 Micrografia das partículas da  $\gamma$ -Alumina(CP27)  
(a) 45x; (b) 1500x; (c) 2400x

### 5.9.2 Catalisadores impregnados com óxido de cálcio utilizando como suporte a $\gamma$ -alumina e $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ como precursor do CaO

A Figura 5.28 apresenta as micrografias do catalisador CP61(5%CaO/ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Comparando com a Figura 5.27 Micrografia das partículas da  $\gamma$ -Alumina, observa-se que aparentemente a impregnação e o tratamento térmico não proporcionou alteração morfológica.



(a)



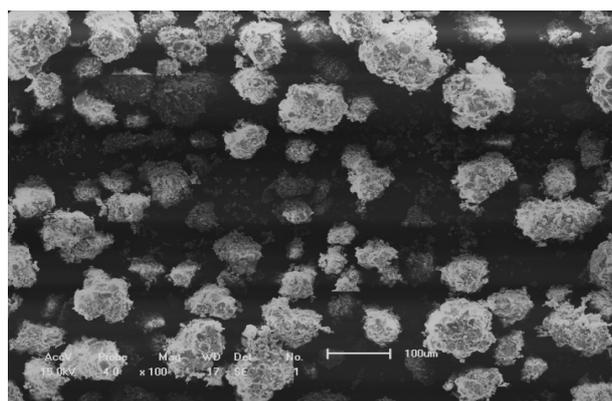
(b)

Figura 5.28 Micrografias das partículas do catalisador CP61(5%CaO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 200x; (b) 1000x.

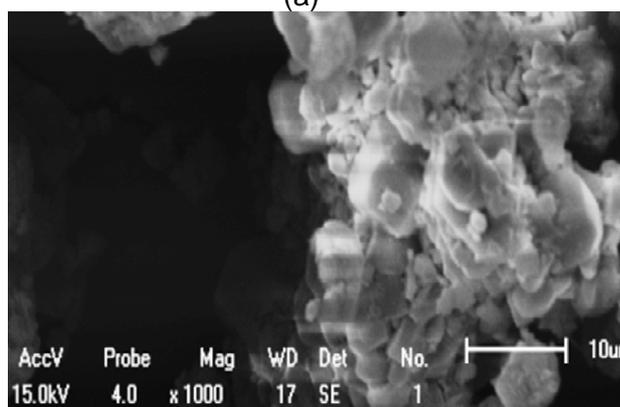
Conforme apresentada pela Figura 5.28 (a), (b) e (c) as micrografias podem ver visualizadas em duas ampliações. A avaliação visual da morfologia do catalisador CP61 (5%CaO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), mostrou a presença de pequenos aglomerados sobre a superfície do suporte  $\gamma$ -Alumina. As alterações na textura do suporte causada pelas impregnações podem ser melhor avaliadas por meio da Tabela 5.4 e Tabela 5.5 que apresentam respectivamente, as propriedades texturais e estruturais do suporte ( $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) e dos catalisadores CP61, CP62, CP63 e CP64.

### 5.9.3 Catalisador sintetizado pela dispersão CaO sobre a $\gamma$ -alumina

A Figura 5.29, apresenta as micrografias do catalisador CP67 (5%CaO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Neste catalisador a  $\gamma$ -alumina foi impregnada com óxido de cálcio sólido PA (CaO).



(a)



(b)

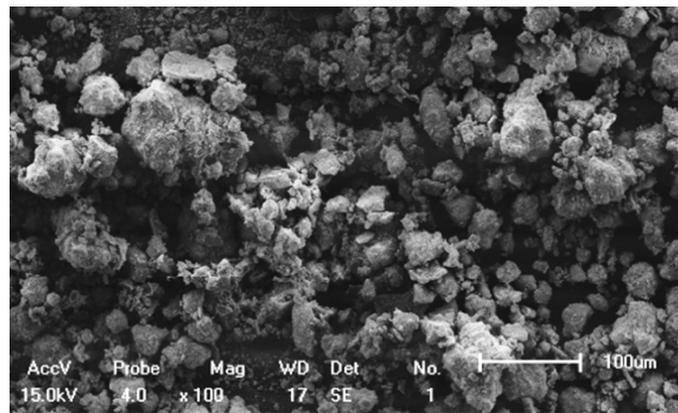
Figura 5.29 Micrografias das partículas do Catalisador CP67 (a) 100x; (b) 1000x

Observando as micrografias em diferentes ampliações apresentadas pela Figura 5.29 (a) e (b) aparentemente as partículas de CaO estão distribuídas sobre a superfície do suporte  $\gamma$ -alumina. De modo quantitativo o efeito das impregnações pode ser avaliado nas, Tabela 5.4 e Tabela 5.5 que apresentam as propriedades texturais e estruturais respectivamente do suporte  $\gamma$ -alumina e dos catalisadores CP67(5%CaO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), CP68(10%CaO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), CP69(20%CaO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), e CP70(30%CaO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

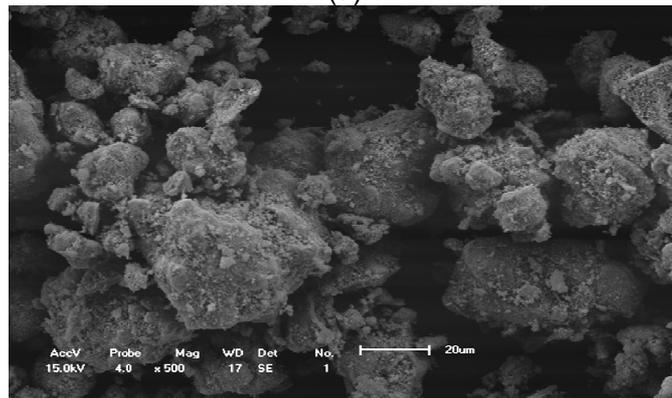
## 5.10 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)- (Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)

### 5.10.1 Suporte pentóxido de nióbio (Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)-CP28

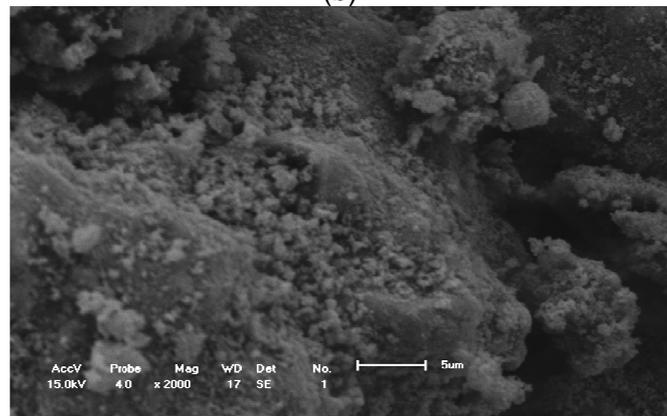
A Figura 5.30 apresenta as micrografias do óxido de nióbio (Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>), verifica-se que a morfologia superficial do suporte é formada por partículas de variados tamanhos. A característica mesoporosa da superfície do suporte é formada pelos interstícios resultantes da disposição e arranjo destas partículas.



(a)



(b)



(c)

Figura 5.30 Micrografia do suporte  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  (a) 100x, (b) 500x, (c) 2000x.

### 5.10.2 Catalisador CP71(5%CaO/ $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ).

A Figura 5.31 apresenta as micrografias do catalisador CP71 (5%CaO/ $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ). Neste catalisador o óxido de cálcio sólido PA (CaO), foi disperso na concentração de 5% sobre a superfície do óxido de nióbio.

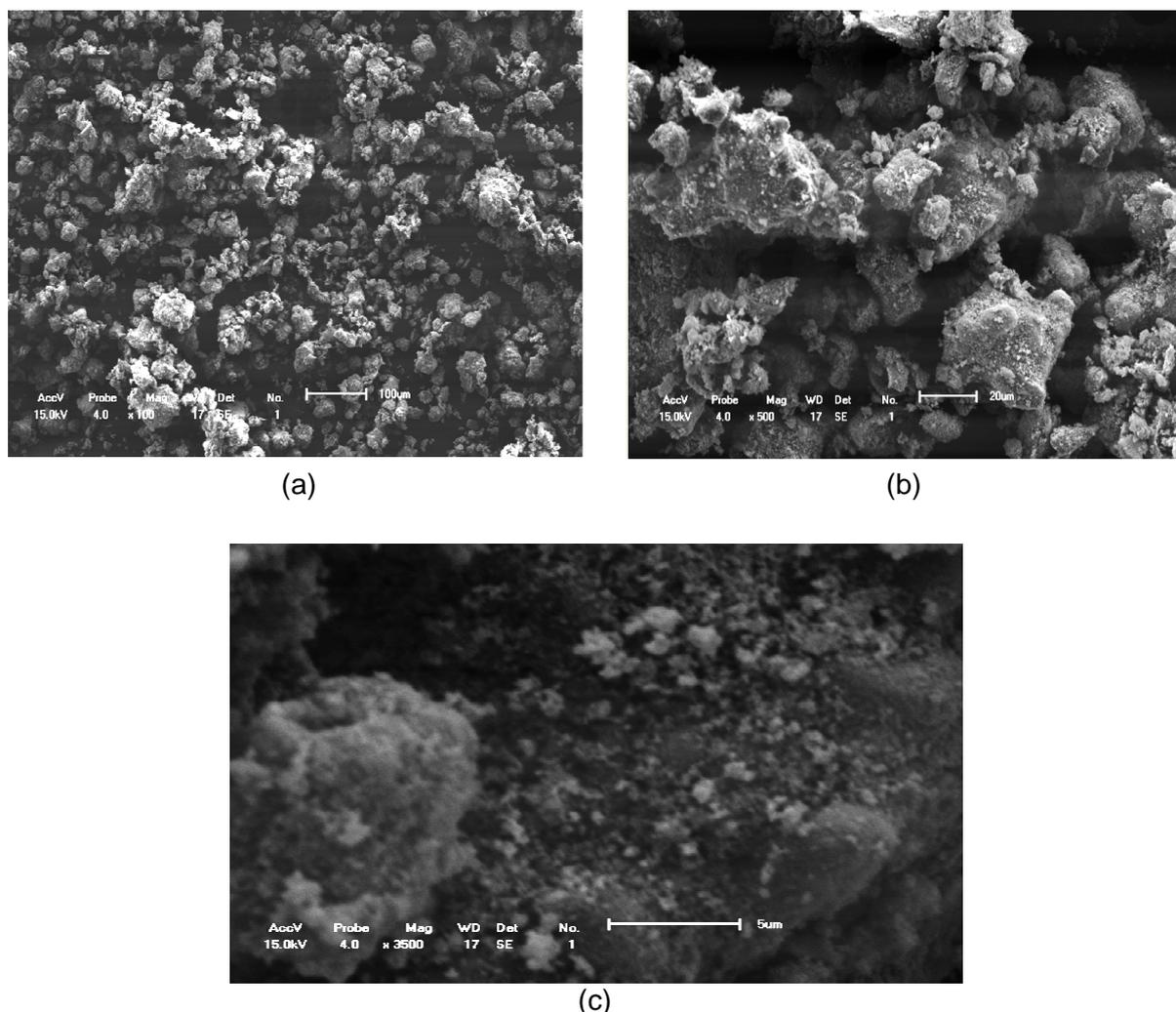


Figura 5.31 Micrografia do catalisador CP71(5%CaO/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) (a) x100, (b) x500, (c) x3500.

A análise das micrografias apresentadas pela Figura 5.31 (a), (b) e (c) permite fazer uma avaliação visual da impregnação do óxido de cálcio sobre o suporte óxido de nióbio. Observa-se nas micrografias a presença de partículas esbranquiçadas o que, possivelmente são as partículas de CaO distribuídas sobre a superfície do suporte.

## 5.11 Dessorção a temperatura programada TPD(NH<sub>3</sub>)-(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)

### 5.11.1 Suporte Alumina (γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)-CP27

A Figura 5.32 representa a curva de dessorção da amônia à temperatura programada. A deconvolução foi feita com 2 picos. Sendo o 1<sup>o</sup> pico com intensidade máxima na temperatura entre 450 °C e o 2<sup>o</sup> pico com intensidade máxima na temperatura de 700 °C ambos são formados pela ligação das moléculas da amônia (NH<sub>3</sub>) aos sítios ácidos fortes presente na estrutura da γ-alumina. Rinaldi

e Schuchardt, (2004) também encontraram picos com o TPD amônia que caracteriza a presença de sítios ácidos forte na  $\gamma$ -alumina.

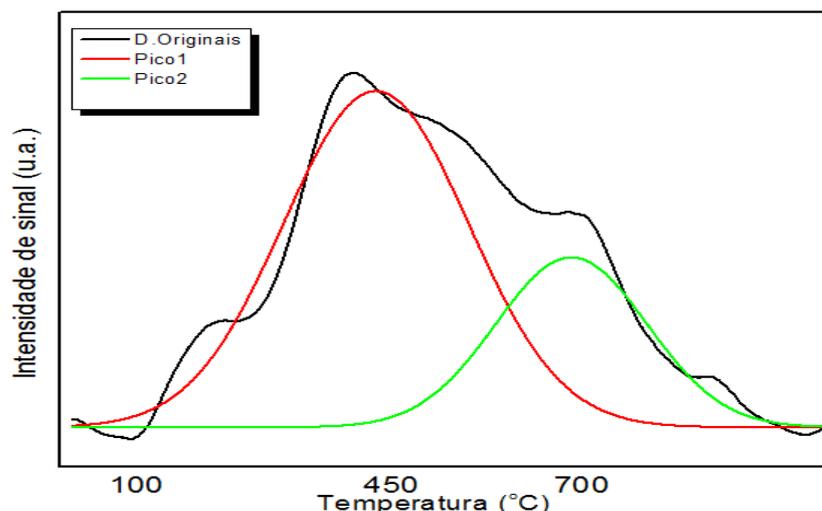


Figura 5.32 TPD(NH<sub>3</sub>) do suporte  $\gamma$ -Alumina ( $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

Conforme o termograma apresentado pela Figura 5.32, verifica-se que a acidez do suporte  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (CP27) é constituída somente por sítios ácidos fortes.

A Tabela 5.9 apresenta os valores das áreas formadas pelos picos na dessorção da amônia apresentados na Figura 5.32 e também a concentração de sítios ácidos em milimol(mmol) de amônia (NH<sub>3</sub>) dessorvida por grama (g) de catalisador.

Como pode ser observado a concentração dos sítios ácidos, são proporcionais a área formada pelas curvas do TPD(NH<sub>3</sub>).

Para a deconvolução das curvas foi utilizado software Origin8.0. O ponto de máximo foi determinado usando a derivada primeira e para o cálculo das áreas foi aplicado o método de Gauss.

Tabela 5.9 Concentração de sítios ácidos presente na superfície do suporte  $\gamma$ -alumina.

	Área total (u.a.x s)	Massa(g)	Sítios ácidos (mmol NH <sub>3</sub> g <sup>-1</sup> )	Temperatura (°C)	Força dos sítios
1° pico	9594,86	0,1039	0,1593	450	Forte
2° pico	3973,45		0,3848	700	Forte
<b>Total</b>	<b>13568,31</b>		<b>0,5441</b>		

O valor encontrado da acidez total apresentado na Tabela 5.9 para o suporte  $\gamma$ -alumina ( $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) é próximo ao valor obtido por Furtado (2009), que foi de 0,65 mmol NH<sub>3</sub> g<sup>-1</sup>.

### 5.11.2 Catalisadores impregnados com óxido de cálcio utilizando como suporte a $\gamma$ -alumina e $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ como precursor do CaO

A Figura 5.33 (a), (b), (c) e (d), apresenta as curvas de dessorção da amônia a temperatura programada TPD ( $\text{NH}_3$ ), para quatro catalisadores. Os catalisadores avaliados foram CP61(5%CaO/ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), CP62(10%CaO/ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), CP63(20%CaO/ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) e CP64(30%CaO/ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ).

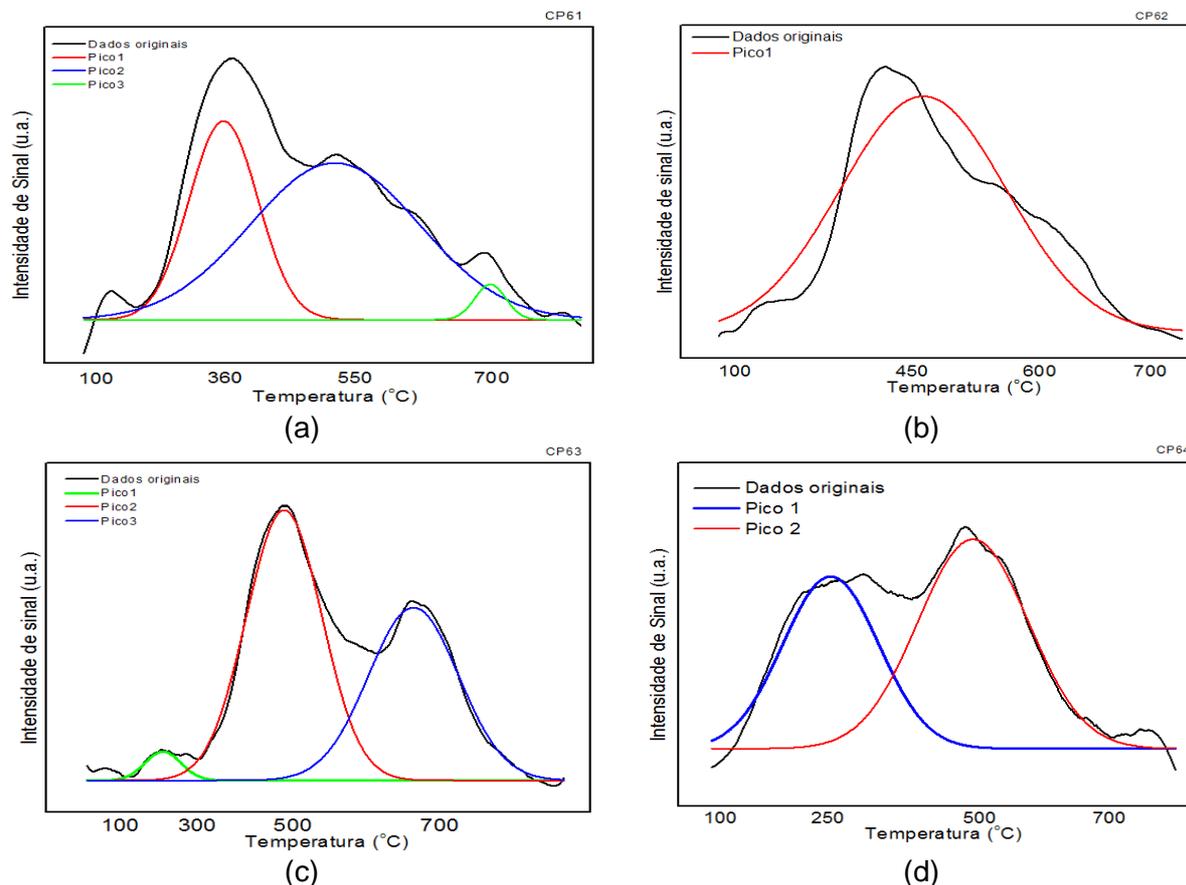


Figura 5.33 TPD de  $\text{NH}_3$  para os catalisadores (a) CP61, (b) CP62, (c) CP63 e (d) CP64.

A Figura 5.33 (a) mostra a curva de dessorção da amônia do catalisador CP61(5%CaO/ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Como pode ser observado a dessorção é formada por apenas três picos com máximo de temperaturas em 360°C, 550°C e 700°C. Assim temos a presença de sítios ácidos moderados e fortes.

A curva de dessorção da amônia do catalisador CP62(10%CaO/ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) é apresentado na Figura 5.33 (b). A curva desta dessorção é formada apenas pelo pico 1 como máximo de temperatura em 475 °C, indicando a presença de sítios ácidos fortes.

Para o catalisador CP63(20%CaO/ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) a curva de dessorção da amônia é apresentada na Figura 5.33(c) e observa-se que a dessorção é formada por três

picos, com maior intensidade no pico 1 em 250 °C, 500 °C para o pico 2 e 700 °C para o pico 3, indicando a presença de sítios ácidos fracos e fortes respectivamente.

Na Figura 5.33 (d) é apresentada a curva de dessorção da amônia para o catalisador CP64(30%CaO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). A dessorção da amônia neste catalisador se caracterizou pela formação de dois picos. O pico 1 com maior intensidade temperatura de 275 °C formados pela ação dos sítios ácidos fracos e o pico 2 com intensidade máxima na temperatura de 500 °C formado pela ação dos sítios ácidos fortes.

Na Tabela 5.10 são apresentados os valores da concentração dos sítios ácidos e classificação, a área formada por cada pico do TPD(NH<sub>3</sub>) (Figura 5.33), bem como a concentração total dos sítios ácidos pela massa de catalisador.

Tabela 5.10 Concentração dos sítios ácidos na superfície dos catalisadores CP61(5%CaO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), CP62(10%CaO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), CP63(20%CaO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) e CP64(30%CaO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)

Catalisador		Área (u.a.x s)	Massa de catalisador (g)	Conc. dos sítios (mmol NH <sub>3</sub> /g)	Temp.(°C)	Força dos sítios
CP61	1° pico	4478,46	0,131	0,1424	360	Moderado
	2° pico	8698,76		0,2767	550	Forte
	3° pico	358,11		0,0114	700	Forte
	<b>Total</b>	<b>13535,33</b>		<b>0,4305</b>		
CP62	1° pico	13665,04	0,1049	0,543	475	Forte
	<b>Total</b>	<b>13665,04</b>		<b>0,543</b>		
CP63	1° pico	246,97	0,1127	0,0091	250	Fraco
	2° pico	4888,71		0,1807	500	Forte
	3° pico	3725,51		0,1377	700	Forte
	<b>Total</b>	<b>8861,19</b>		<b>0,3276</b>		
CP64	1° pico	1679,36	0,112	0,0625	275	Fraco
	2° pico	2349,29		0,0874	500	Forte
	<b>Total</b>	<b>4028,64</b>		<b>0,1499</b>		

De acordo com os resultados da Tabela 5.10, nota-se que o catalisador que apresentou maior concentração total de sítios ácidos foi o catalisador CP62(10%CaO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), seguido pelos catalisadores CP61, CP63 e CP64. O catalisador que apresentou maior concentração de sítios fracos foi o catalisador CP61 seguido pelos catalisadores CP64 e CP63. Com base nos relatos de Hölderich (2001); Pereira (2010); Rinaldi et al.(2006), os sítios ácidos predominantes nestes catalisadores sintetizados são os sítios ácidos Lewis . Os sítios ácidos fracos surgiram com o aumento da concentração de CaO.

A acidez do catalisador CP62 ficou próxima da acidez do suporte, diferenciando-se da tendência dos demais catalisadores, que apresentaram redução da acidez inversamente proporcional ao teor de CaO depositado sobre a  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Por meio dos espectros de FT-IR Figura 5.17 e também pelos valores de área apresentadas na Tabela 5.1, percebe-se que no catalisador CP62 a interação do CaO com o suporte esta em conformidade com os demais catalisadores, porém esta interação resultou somente em sítios ácidos fortes mesma característica apresentada pela  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Em comparação com os demais catalisadores, possivelmente no catalisador CP62, o CaO ficou mais distribuído ou formou pequenos aglomerados sobre o suporte  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

### 5.11.3 Catalisadores sintetizados pela dispersão CaO sobre a $\gamma$ -alumina

A Figura 5.34 (a), (b), (c) e (d), apresenta as curvas de dessorção da amônia a temperatura programada TPD( $\text{NH}_3$ ) para os catalisadores avaliados são CP67(5%CaO/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), CP68(10%CaO/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), CP69(20%CaO/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) e CP70(30%CaO/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ ).

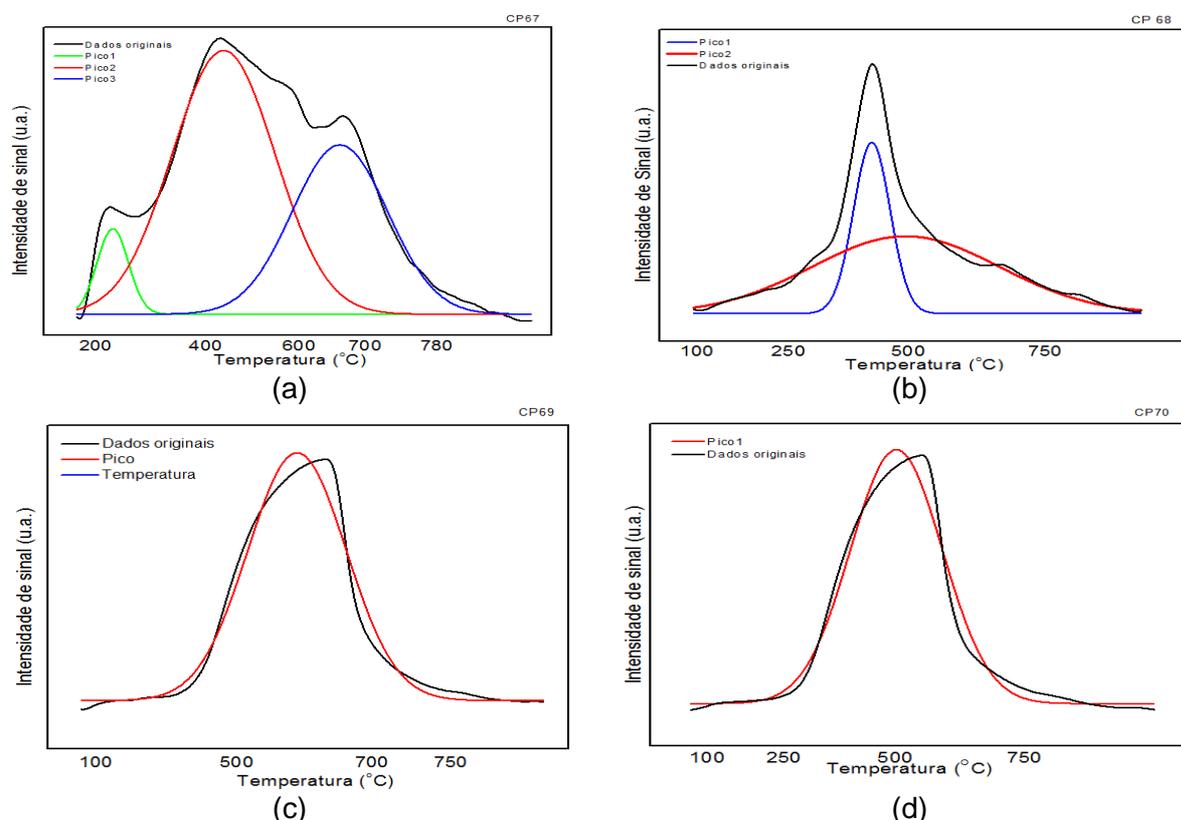


Figura 5.34 TPD de  $\text{NH}_3$  dos catalisadores (a) CP67, (b) CP68, (c) CP69 e (d)CP70

A Figura 5.34 (a) apresenta a curva de dessorção da amônia para o catalisador CP67, verifica-se que a dessorção é formada por três picos. O pico 1 é formado pela dessorção das moléculas de amônia ligadas aos sítios ácidos fracos

com intensidade máxima na temperatura em 225 °C e o pico 2 e pico 3 constituídos pela dessorção das moléculas de amônia ligada aos sítios ácidos fortes, nas temperaturas em 430 °C e 700 °C, que respectivamente correspondem aos valores de maior intensidade dos picos.

Por meio da Figura 5.34 (b) observa-se que a curva de dessorção do catalisador CP68 é constituída por dois picos os pico 1 e 2. O pico 1 é referente a dessorção das moléculas de amônia (NH<sub>3</sub>) ligadas aos sítios moderados, com temperatura de dessorção para o maior valor do pico em 420 °C. O pico 2 representando os sítios ácidos fortes com máximo na temperatura 470 °C.

Na Figura 5.34 (c) apresenta-se o comportamento da curva de dessorção para o catalisador CP69. Nesta curva houve a formação de somente um pico, com máxima intensidade na temperatura de dessorção a 525 °C.

A curva de dessorção do último catalisador CP70 é apresentada na Figura 5.34 (d), o pico 1, indicada a presença de sítios ácidos fortes, sendo que a temperatura para a máxima intensidade do pico foi de 515 °C.

A Tabela 5.11 traz os resultados quantitativos das análises de dessorção a temperatura programada da amônia TPD(NH<sub>3</sub>) e a área formada pelos picos das dessorções, a concentração de sítios ácidos e a classificação dos sítios quanto a força.

Tabela 5.11 Concentração de sítios ácidos na superfície do catalisador CP67, CP68,CP69 e CP70.

Catalisador		Área (u.a.x s)	Massa de Catalisador (g)	Conc. dos sítios (mmolg <sup>-1</sup> )	Temperatura (°C)	Força dos sítios
CP67 (5%CaO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	1° pico	1598,43	0,154	0,0432	225	Fraco
	2° pico	16203,79		0,4384	430	Forte
	3° pico	9652,41		0,2612	700	Forte
	<b>Total</b>	<b>27454,63</b>		<b>0,7428</b>		
CP68 (10%CaO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	1° pico	7838,17	0,1022	0,320	420	Forte
	2° pico	18050,57		0,736	470	Forte
	<b>Total</b>	<b>25888,74</b>		<b>1,055</b>		
CP69 (20%CaO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	<b>1° pico</b>	50158,11	0,1054	1,983	525	Forte
	<b>Total</b>	<b>50158,11</b>	<b>1,983</b>			
CP70 (30%CaO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	<b>1° pico</b>	50337,39	0,1029	2,038	515	Forte
	<b>Total</b>	<b>50337,39</b>	<b>2,038</b>			

Como pode ser observado na Tabela 5.11, quanto à formação dos sítios ácidos nestes catalisadores a predominância é dos sítios ácidos fortes. Somente no

catalisador CP67 ocorreu a formação de sítios fracos na temperatura inferior a 250 °C. Nos demais catalisadores ocorreu somente a formação de sítios ácidos fortes.

A concentração dos sítios ácidos fortes foi maior para o catalisador CP70, seguido pelo catalisador CP69, CP68 e por fim o catalisador CP67.

## 5.12 Dessorção a temperatura programada TPD(NH<sub>3</sub>)-(Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)

### 5.12.1 Suporte pentóxido de nióbio (Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)-CP28

Na Figura 5.35 é apresentado a curva de dessorção da amônia do suporte Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, resultados similares foram obtidos por (Furtado, 2009).

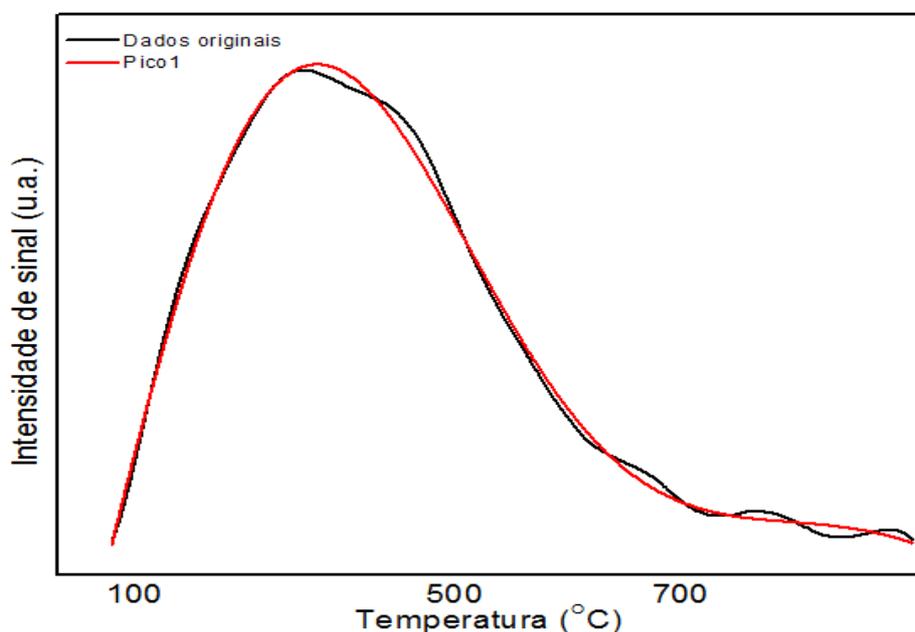


Figura 5.35 Curvas de dessorção da amônia a temperatura programada do Suporte Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

A Tabela 5.12 traz os valores obtidos por meio do dessorção da amônia a temperatura programada do suporte pentóxido de nióbio (Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>). Na Tabela 5.12 são apresentadas as seguintes informações área do pico formada pela dessorção das moléculas de amônia (NH<sub>3</sub>), a concentração dos sítios ácidos e classificação quanto a força dos sítios.

Tabela 5.12 Concentração de sítios ácidos na superfície do suporte Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

	Área (u.a. x s)	Conc. dos sítios (mmol NH <sub>3</sub> g <sup>-1</sup> )	Temperatura (°C)	Força dos sítios
Pico 1	10893,70	0,441	325	Moderado

A concentração total dos sítios ácidos do suporte pentóxido de nióbio ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ) foi de  $0,441 \text{ mmolNH}_3\text{g}^{-1}$ , esta em conformidade com os resultados encontrados por Furtado (2009). Ainda conforme a Tabela 5.12 a concentração dos sítios ácidos é composta somente por sítios moderados.

### 5.12.2 Catalisadores sintetizados pela dispersão CaO sobre o $\text{Nb}_2\text{O}_5$

A Figura 5.36 (a), (b), (c) e (d) apresenta as curvas da dessorção à temperatura programada da amônia TPD( $\text{NH}_3$ ) dos catalisadores formados pelo óxido de cálcio disperso sobre o suporte pentóxido de nióbio ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ) representados por: CP71(5%CaO/ $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ); CP72(10% CaO/ $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ); CP73(20% CaO/ $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ) e CP74(30% CaO/ $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ).

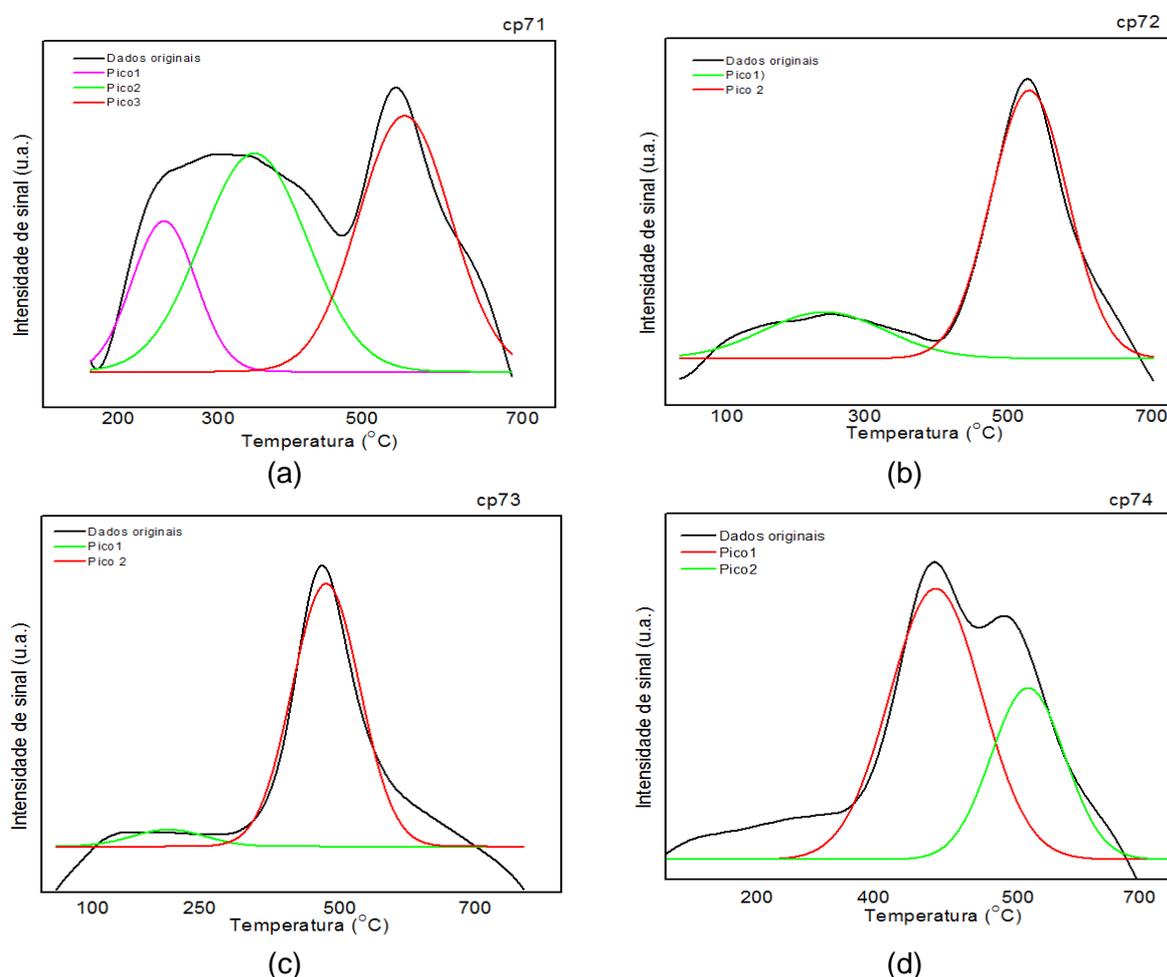


Figura 5.36 Curvas de dessorção da amônia a temperatura programada dos catalisadores (a) CP71, (b) CP72, (c) CP73 e (d) CP74.

Na Figura 5.36 (a) é apresentado a curva de dessorção da amônia a temperatura programada TPD( $\text{NH}_3$ ) do catalisador CP71(5%CaO/ $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ). Esta curva é composta por três picos. O pico 1 formado pela dessorção das moléculas de amônia ligadas aos sítios fracos, cujo pico apresentou ponto de máximo na

temperatura de 260 °C. O pico 2 formado pela dessorção das moléculas de amônia adsorvidas nos sítios moderados. Com intensidade máxima do pico na temperatura igual a 375 °C. Para o pico 3 temos a dessorção das moléculas de amônia adsorvidas aos sítios fortes, o pico de intensidade máxima na temperatura de 575 °C.

A curva de dessorção da amônia a temperatura programada TPD(NH<sub>3</sub>) do catalisador CP72(10%CaO/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) é apresentada na Figura 5.36 (b), observa-se a presença dos picos 1 e 2. Os picos são formados pelas moléculas de amônia dessorvidas dos sítios ácidos fracos e fortes, cujos pontos de máximo correspondem às temperaturas de 260 °C e 500 °C respectivamente.

A Figura 5.36 (c) apresenta a curva de dessorção da amônia (NH<sub>3</sub>) à temperatura programada do catalisador CP73(20%CaO/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>). Esta curva é caracterizada pela presença de dois picos. Conforme as temperaturas de dessorção, temos o pico 1 indicando a presença dos sítios ácidos fracos com temperatura máxima em 225 °C e o pico 2 indicando a presença dos sítios ácidos moderados com temperatura máxima em 400 °C.

Por fim, tem-se a curva da dessorção a temperatura programada TPD(NH<sub>3</sub>) do catalisador CP74(30%CaO/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>), apresentada pela Figura 5.36 (d), onde observa-se, que a curva é formada pelo pico 1 e pico 2, ambos representam as moléculas de amônia adsorvidas nos sítios ácidos fortes e com temperatura de dessorção no ponto de máximo em 425 °C e 510 °C respectivamente.

A Tabela 5.13 apresenta os valores das áreas correspondentes a cada pico, a concentração dos sítios ácidos e a força dos sítios para os catalisadores, CP71(5%CaO/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>); CP72(10%CaO/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>); CP73(20%CaO/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) e CP74(30%CaO/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>).

Tabela 5.13 Concentração dos sítios ácidos dos catalisadores CP71(5%CaO/ Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>); CP72(10% CaO/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>);CP73(20% CaO/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>);CP74(30% CaO/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>).

Catalisador		Área (u.a. x s)	Massa de Catalisador (g)	Sítios ácidos (mmolNH <sub>3</sub> g <sup>-1</sup> )	Temperatura (°C)	Força dos sítios
CP71	Pico 1	1766,09	0,1111	0,0662	260	Fraco
	Pico2	4247,01		0,1593	375	Moderado
	Pico 3	4352,27		0,1632	575	Forte
	<b>Total</b>	<b>10365,36</b>		<b>0,3887</b>		
CP72	Pico 1	2215,60	0,1091	0,0846	260	Fraco
	Pico2	8130,06		0,3105	500	Forte
	<b>Total</b>	<b>10345,66</b>		<b>0,3951</b>		
CP73	Pico 1	395,97	0,1011	0,0163	225	Fraco
	Pico2	5735,99		0,2364	400	Moderado
	<b>Total</b>	<b>6131,97</b>		<b>0,2527</b>		
CP74	Pico1	7201,98	0,129	0,2326	425	Forte
	Pico2	3633,46		0,1174	510	Forte
	<b>Total</b>	<b>10835,44</b>		<b>0,3500</b>		

Os catalisadores apresentaram três tipos de sítios: fracos, fortes e moderados, com predominância dos sítios ácidos fortes, seguidos dos sítios ácidos moderados e sítios fracos, o catalisador CP72 foi o que apresentou maior concentração total de sítios ácidos. Ainda conforme a Tabela 5.13 observa-se que os valores das concentrações dos sítios apresentaram valores aleatórios em comparação aos aumentos dos teores de CaO depositados sobre o suporte Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

### 5.13 Dessorção a temperatura programada de dióxido de carbono TPD(CO<sub>2</sub>) – (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)

#### 5.13.1 Suporte Alumina (γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)-CP27

Na Figura 5.37 é apresentada a curva da dessorção a temperatura programada do CO<sub>2</sub> adsorvido quimicamente sobre a superfície do suporte gama alumina (γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Observou-se que esta curva do TPD(CO<sub>2</sub>) é formada por três curvas menores, representadas pelos picos 1, 2, 3 e 4.

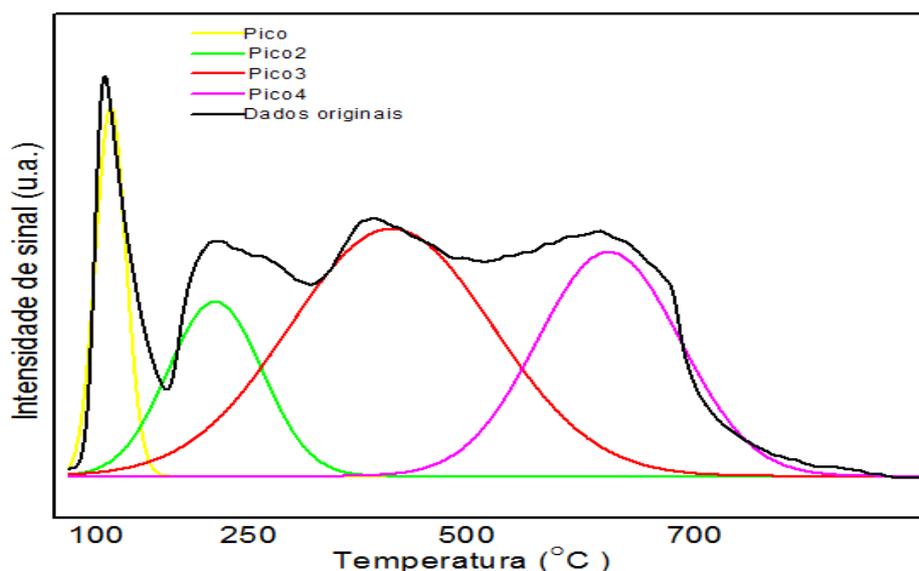


Figura 5.37 TPD(CO<sub>2</sub>) do suporte  $\gamma$ -Alumina

Observando os picos apresentados na Figura 5.37, vemos o pico 2 formado pela dessorção das moléculas de dióxido de carbono ligadas aos sítios básicos fracos, com intensidade máxima na temperatura de 200 °C. O pico 3 e o pico 4 formados pela dessorção das moléculas de dióxido de carbono ligadas aos sítios básicos moderados e fortes, com intensidades máximas respectivamente nas temperaturas de 400 e 625 °C. Rinaldi e Schuchardt (2004) também obtiveram sítios moderados e fortes na superfície da  $\gamma$ -Alumina ( $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) produzida via processo sol-gel tendo com precursores a boemita e o hidróxido de alumínio. O pico1 foi desconsiderado porque nesta temperatura tem-se a influencia de moléculas de água na dessorção.

A Tabela 5.14 apresenta os valores da área formada, quantidade de sítios básicos e classificação quanto a força dos sítios, para cada pico do TPD(CO<sub>2</sub>) do suporte  $\gamma$ -Alumina. Nestes e demais resultados, a quantidade de sítios básicos foram correlacionados com as moléculas de CO<sub>2</sub> usando a unidade arbitrária (u.a).

Tabela 5.14 Concentração de sítios básicos presente na superfície do suporte  $\gamma$ -alumina

Suporte		Área (u.a.x s)	Quantidade de sítios básicos (u.a.mg <sup>-1</sup> )	Temperatura (°C)	Força dos sítios
$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Pico2	5,5534	0,0503	200	Fraco
	Pico3	16,9599	0,1538	400	Moderado
	Pico4	10,8281	0,0982	625	Moderado
	<b>Total</b>	<b>33,341</b>	<b>0,3023</b>		

### 5.13.2 Catalisadores impregnados com óxido de cálcio utilizando como suporte a $\gamma$ -alumina e $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ como precursor do CaO

As curvas da dessorção a temperatura programada do dióxido de carbono TPD( $\text{CO}_2$ ) dos catalisadores CP61(5%CaO/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), CP62(10%CaO/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), CP63 (20%CaO/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) e CP64(30%CaO/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) são apresentadas na Figura 5.38 (a), (b), (c) e (d), respectivamente.

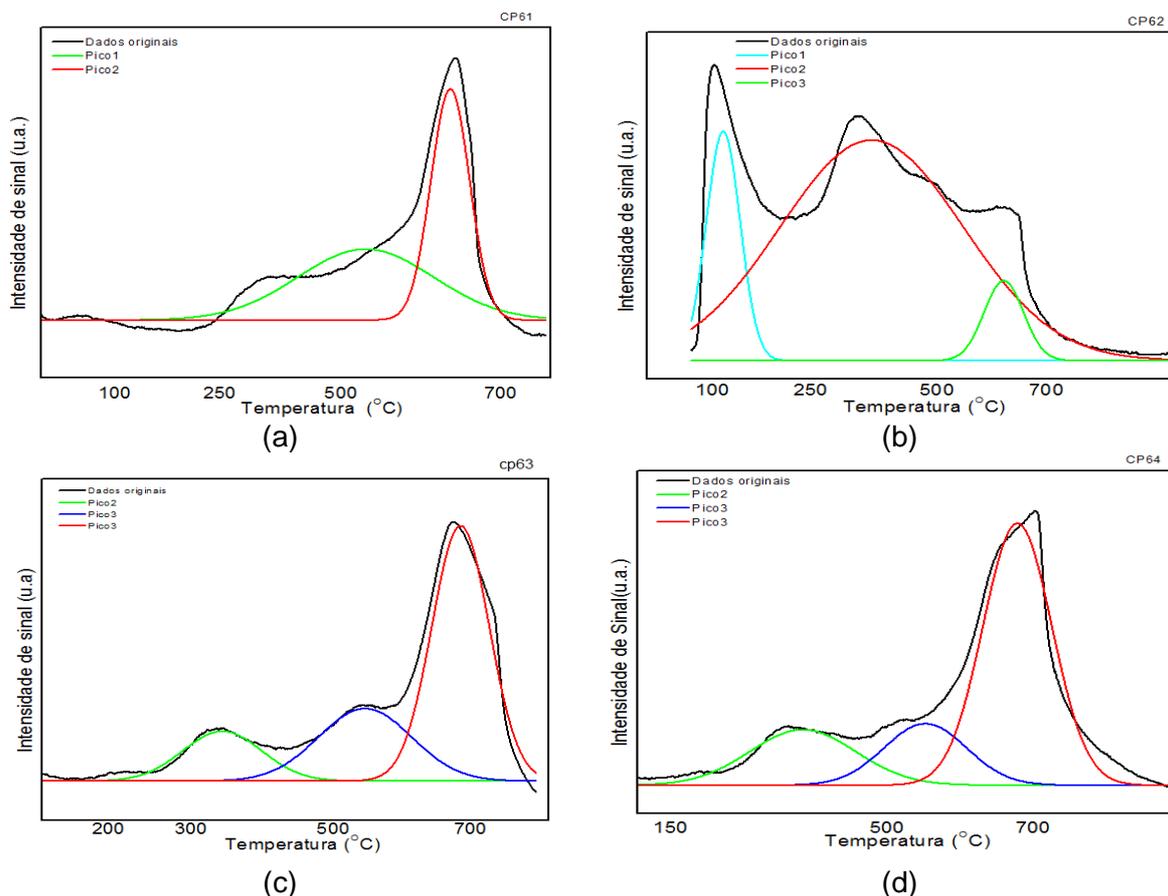


Figura 5.38 TPD( $\text{CO}_2$ ) dos catalisadores (a) CP61, (b) CP62, (c) CP63 e (d) CP64.

A Figura 5.38 (a) apresenta a curva de dessorção do dióxido de carbono do catalisador CP61(5%CaO/ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), esta curva é formada por dois picos. O pico 1 e pico 2 são formados pela dessorção das moléculas de dióxido de carbono ligadas aos sítios básico fortes, com temperatura no ponto de máximo em 550 e 670 °C respectivamente.

Na Figura 5.38 (b) é apresentado a curva de dessorção do dióxido de carbono do catalisador CP62(10%CaO/ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Nesta curva de dessorção observa-se que as moléculas de  $\text{CO}_2$  foram adsorvidas em sítios básicos fortes, formada por dois picos. O pico 1 e pico 2 com intensidades máximas, respectivamente nas temperaturas de 400 °C e 675 °C.

Para o catalisador CP63(20%CaO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) temos a curva de dessorção do dióxido de carbono TPD(CO<sub>2</sub>), representada pela Figura 5.38 (c). Conforme os picos formados pela dessorção das moléculas de CO<sub>2</sub> adsorvidas na superfície do catalisador verifica-se a presença de sítios básicos moderados (pico 2) e sítios básicos fortes (pico 3 e pico 4). Os picos apresentaram temperaturas máxima respectivamente, nos seguintes valores 360, 560 e 700 °C.

Por meio da Figura 5.38 (d) observa-se a curva da dessorção a temperatura programada do dióxido de carbono para o catalisador CP64(30%CaO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Esta curva é formada por três picos indicando a dessorção do CO<sub>2</sub> ligado aos sítios básicos fortes, com máximo de temperatura variando de 400 a 675 °C.

Pelas curvas do TPD (CO<sub>2</sub>) dos catalisadores Figura 5.38 e também pela Tabela 5.8 observa-se que todos os catalisadores possuem sítios básicos fortes. Comportamento semelhante também foi observado por Albuquerque et al. (2008a) que produziram o catalisador de CaO sobre superfície da peneira molecular SBA.

Tabela 5.15 Concentração dos sítios básicos na superfície dos catalisadores CP61,CP62,CP63 e CP64

Catalisador		Área (u.a. x s)	Massa de catalisador (g)	Quantidade de sítios básicos (u.a./mg)	Temperatura (°C)	Força dos sítios
CP61	Pico 1	7,6543	0,0649	0,1179	550	Forte
	Pico2	7,1260		0,1098	670	Forte
	<b>Total</b>	<b>14,780</b>		<b>0,2277</b>		
CP62	Pico 1	51,7816	0,1125	0,4603	400	Forte
	Pico2	4,0272		0,0358	675	Forte
	<b>Total</b>	<b>55,809</b>		<b>0,4961</b>		
CP63	Pico2	4,0528	0,1228	0,0330	360	Moderado
	Pico3	6,9534		0,0566	560	Forte
	Pico4	15,0915		0,1229	700	Forte
	<b>Total</b>	<b>26,0977</b>		<b>0,2125</b>		
CP64	Pico2	5,2492	0,1085	0,0484	400	Forte
	Pico3	4,5252		0,0417	550	Forte
	Pico4	16,1486		0,1488	675	Forte
	<b>Total</b>	<b>25,923</b>		<b>0,2389</b>		

A Tabela 5.8 apresenta a concentração e a força dos sítios básicos, bem como também a área de cada pico e a área total das curvas de dessorção do dióxido de carbono TPD(CO<sub>2</sub>) apresentadas pela Figura 5.38.

Conforme a Tabela 5.8 quanto a força dos sítios, a predominância no catalisador CP61(5%CaO/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) e CP62 foi de sítios básicos fortes, no catalisador CP63(20%CaO/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) e CP64(30%CaO/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) sítios básicos fortes e moderados. Em relação a concentração de sítios básicos a maior quantidade foi produzida pelo catalisador CP62, seguida pelos catalisadores CP64, CP61 e CP63.

Observa-se que a concentração de sítios básicos apresentou valor aleatório comparado com o teor de CaO impregnado. Para reforçar a afirmação de que CaO interagiu com a γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, emprega-se aqui as mesmas justificativas descritas no item TPD(NH<sub>3</sub>) relativo aos dados da Tabela 5.10, e acrescentando as análises da textura Tabela 5.5 e perfil das isotermas Figura 5.23, que apresentam coerência com os teores de CaO impregnados na γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

### 5.13.3 Catalisadores sintetizados pela dispersão CaO sobre a γ-alumina

Na Figura 5.39 é apresentada as curvas da dessorção a temperatura programada TPD(CO<sub>2</sub>) para os catalisadores CP67(5%CaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), CP68(10%CaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), CP69(20%CaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), CP70(30%CaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Lembrando que estes catalisadores foram produzidos a partir da dispersão do CaO sólidos puro sobre a o precursor da γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

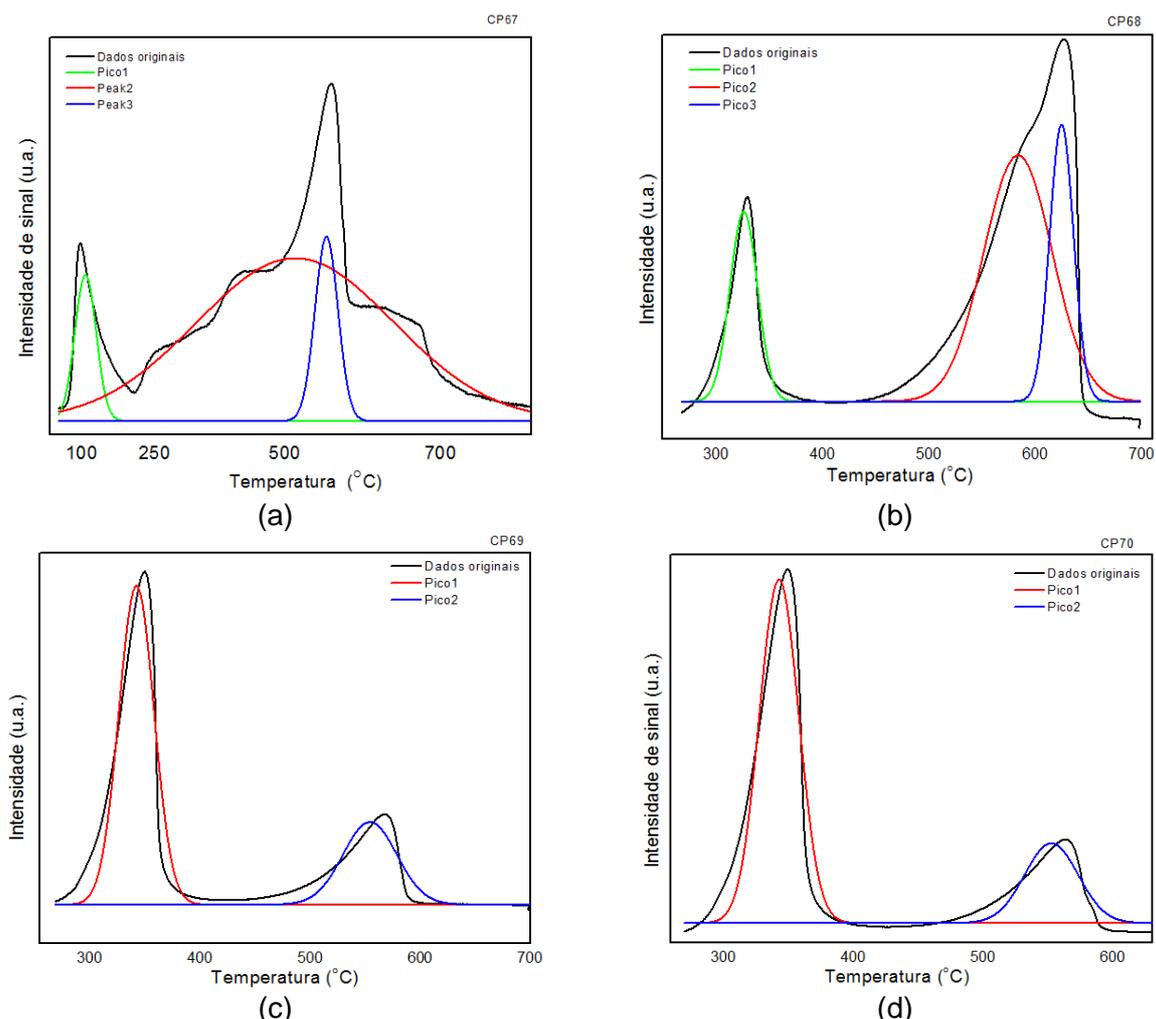


Figura 5.39 TPD(CO<sub>2</sub>) dos catalisadores (a) CP67, (b) CP68, (c) CP69, (d) CP70

A Figura 5.39 (a) apresenta a curva do TPD(CO<sub>2</sub>) para o catalisador CP67, esta curva é formada por de três picos. Todos os picos indicam a dessorção das moléculas de CO<sub>2</sub> ligadas aos sítios básicos fortes presente no catalisador, com exceção do pico 1 que foi descartado, visto que nesta temperatura é possível a existência de interferentes, o que possivelmente possa ser atribuído a presença de moléculas de água fisissorvida à superfície.

Para o catalisador CP68, conforme a Figura 5.39 (b) tem-se a curva da dessorção a temperatura programada do dióxido de carbono. Este catalisador apresentou sítios básicos moderados e sítios básicos fortes. Os sítios básicos moderados são identificados no pico 1 e sítios básicos fortes, identificados pela formação do pico 2.

Na Figura 5.39(c) é apresentada a curva de dessorção a temperatura programada TPD (CO<sub>2</sub>) do catalisador CP69 no qual observa-se dois picos, indicando a presença de sítios básicos de força moderada e forte.

A identificação dos sítios básicos presente na superfície do catalisador CP70 é por meio da curva de dessorção apresentada pela Figura 5.39 (d). Esta curva é formada pelo pico 1 e pico 2.

A Tabela 5.9 apresenta os dados obtidos por meio da dessorção a temperatura programada do dióxido de carbono TPD (CO<sub>2</sub>) dos catalisadores CP67, CP68, CP69, CP70. Nesta Tabela 5.9 é apresentado a área de cada pico e a área total relativo as curvas de dessorção, bem como também a quantidade de sítios básicos e a classificação destes sítios conforme a força, baseado nas máximas temperaturas de dessorção para cada pico

Tabela 5.16 Concentração dos sítios básicos na superfície dos catalisadores CP67,CP68,CP69,CP70(CaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)

Catalisador		Área	Massa de catalisador (g)	Quantidade de sítios básicos (u.a./mg)	Temperatura (°C)	Força dos sítios
CP67	Pico2	40,9208	0,1019	0,4016	515	Forte
	Pico3	5,4169		0,0532	575	Forte
	<b>Total</b>	<b>46,338</b>		<b>0,4547</b>		
CP68	Pico1	7,7397	0,0597	0,1296	325	Moderado
	Pico2	35,4706		0,5941	600	Forte
	<b>Total</b>	<b>43,21</b>		<b>0,7238</b>		
CP69	Pico1	62,6781	0,1073	0,5841	340	Moderado
	Pico2	25,4120		0,2368	560	Forte
	<b>Total</b>	<b>88,09</b>		<b>0,8210</b>		
CP70	Pico1	47,1707	0,107	0,4408	320	Moderado
	Pico2	15,2533		0,1426	540	Forte
	<b>Total</b>	<b>62,424</b>		<b>0,5834</b>		

De acordo com a Tabela 5.9 o catalisador CP69 apresentou maior quantidade de sítios básicos, seguidos pelos catalisadores CP68, CP70 e CP67. Quanto a força dos sítios básicos formadas temos que para o catalisador CP67 e CP68 a predominância foi de sítios básicos fortes. Para os catalisadores CP69 e CP70 a predominância foi de sítios básicos moderados.

### 5.14 Dessorção a temperatura programada do dióxido de carbono TPD (CO<sub>2</sub>)-( Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)

#### 5.14.1 Suporte pentóxido de nióbio (Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)-CP28

A Figura 5.40 apresenta a curva de dessorção à temperatura programada do dióxido de carbono TPD(CO<sub>2</sub>) no suporte pentóxido de nióbio (Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>). Observa-se que a curva de dessorção TPD(CO<sub>2</sub>) do suporte Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> é formada pelos picos (1 e 2).

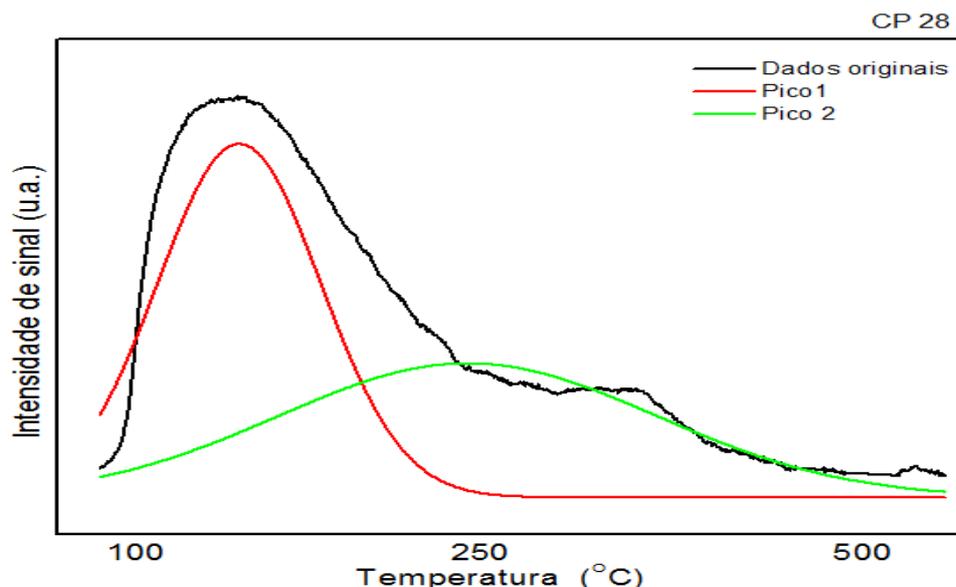


Figura 5.40 Curvas da dessorção do dióxido de carbono a temperatura programada para o suporte pentóxido de nióbio (Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)CP28.

Nos picos 1 e 2, temos a representação da quantidade de moléculas de CO<sub>2</sub> dessorvidas dos sítios básicos fracos e moderados. Com temperaturas de dessorção na máxima intensidade dos picos, respectivamente em 170 °C e 240 °C.

Observa-se na Tabela 5.17, a quantidade parcial e total dos sítios básicos presente na superfície do suporte (Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>), bem como também a área formada pelos picos e a classificação dos sítios básicos quanto a força conforme a temperatura de dessorção. O suporte Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> apresenta predominância de sítios básicos fracos. Esta mesma característica também foi relatada nos resultados dos estudos realizados por (Kus, 2003).

Tabela 5.17 Concentração de sítios básicos do suporte pentóxido de nióbio (Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)

Suporte		Área (u.a. x s)	Quantidade de sítios básicos (u.a.mg <sup>-1</sup> )	Temperatura (°C)	Força dos sítios
(Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )	Pico1	6,492	0,0554	170	Fraco
	Pico2	5,715	0,0488	240	Moderado
	<b>Total</b>	<b>12,208</b>	<b>0,1042</b>		

### 5.14.2 Catalisadores sintetizados pela dispersão CaO sobre o Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

A Figura 5.41 (a), (b), (c) e (d) apresenta as curvas da dessorção à temperatura programada do dióxido de carbono TPD(CO<sub>2</sub>) dos catalisadores formados pelo óxido de cálcio impregnado sobre o suporte pentóxido de nióbio (Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) dos respectivos catalisadores: CP71(5%CaO/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>); CP72(10% CaO/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>); CP73(20% CaO/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) e CP74(30% CaO/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>).

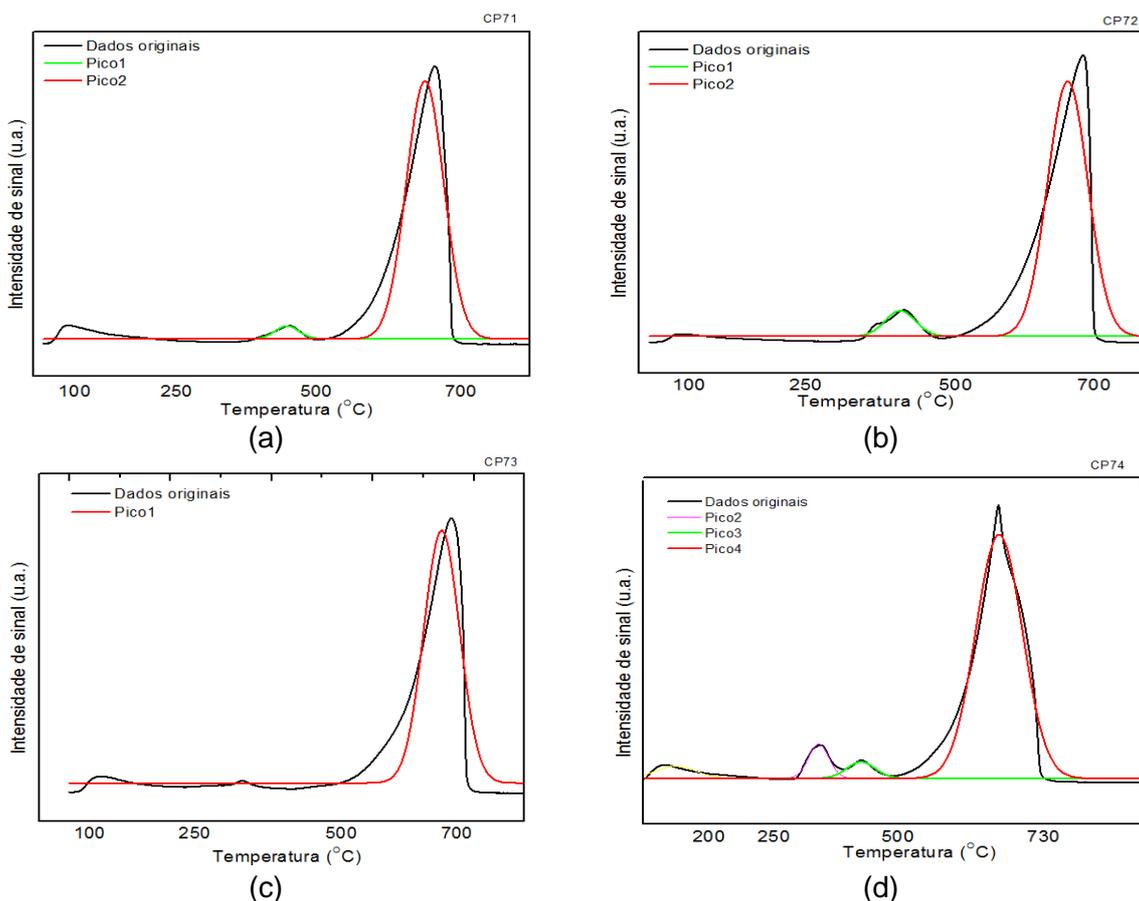


Figura 5.41 Curvas da dessorção do dióxido de carbono a temperatura programada dos catalisadores (a) CP71(5% CaO/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>), (b) CP72(10%CaO/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>), (c) CP73(20%CaO/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) e (d) CP74(30%CaO/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>).

A Figura 5.41 (a) apresenta a curva de dessorção do dióxido de carbono a temperatura programada TPD(CO<sub>2</sub>) do catalisador CP71. Nesta curva dois picos estão presentes, como ponto de máximo respectivamente em 425 °C e 650 °C, ambos representam os sítios fortes.

Na Figura 5.41 (b) apresenta-se a curva de dessorção do CO<sub>2</sub> à temperatura programada TPD(CO<sub>2</sub>) do catalisador CP72, observa-se a presença de dois picos: o pico 1 e pico 2. Ambos representam as moléculas de CO<sub>2</sub> adsorvidas pelos sítios

básicos fortes, com temperaturas no ponto de máximo de cada pico em 425 °C e 660 °C.

Para o catalisador CP73 a curva de dessorção do CO<sub>2</sub> à temperatura programada TPD(CO<sub>2</sub>) é representada na Figura 5.41 (c). Os sítios básicos fortes presente na superfície catalítica são caracterizados pela formação de um pico. O pico 1, com temperatura no ponto de máximo em 440 °C.

A Figura 5.41 (d) mostra a curva de dessorção a temperatura programada TPD(CO<sub>2</sub>) do catalisador CP74. Este catalisador possui em sua superfície sítios básicos fortes e moderados. Os picos 2, 3 e 4, apresentam temperatura de dessorção no ponto de maior intensidade de 380 °C, 450 °C e 700 °C, respectivamente.

A Tabela 5.18 apresenta os resultados das áreas dos picos, concentrações dos sítios básicos bem como a classificação quanto a força de acordo com a temperatura correspondente e a intensidade máxima do pico.

Tabela 5.18 Concentração de sítios básicos dos catalisadores.

Catalisador		Área de Pico (u.a. x s)	Massa de catalisador (g)	Quantidade de sítios básicos (u.a. mg <sup>-1</sup> )	Temperatura (°C)	Força dos sítios
CP71 5%	Pico 1	2,17	0,0789	0,0276	425	Forte
	Pico2	68,24		0,8648	650	Forte
	<b>Total</b>	<b>70,41</b>		<b>0,8924</b>		
CP72 10%	Pico 1	14,05	0,1114	0,1261	425	Forte
	Pico2	185,43		1,6645	660	Forte
	<b>Total</b>	<b>199,48</b>		<b>1,7906</b>		
CP73 20%	Pico 1	96,98	0,1054	0,9201	660	Forte
	<b>Total</b>	<b>96,98</b>		<b>0,9201</b>		
CP74 30%	Pico2	10,99	0,1108	0,0992	380	moderado
	Pico3	7,34		0,0662	450	Forte
	Pico4	179,40		1,6191	700	Forte
	<b>Total</b>	<b>197,73</b>		<b>1,7845</b>		

Os resultados apresentados na Tabela 5.18 mostram que os sítios básicos fortes são predominantes. O catalisador CP72 apresentou maior concentração de sítios básicos seguido dos catalisadores CP74, CP73 e CP71, porém a concentração de sítios básicos apresentou comportamento com valores alternados

em função do teor de CaO. Possivelmente a dispersão do CaO sobre o Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ocorre interações que resultam na oscilação da concentração de sítios ácidos.

### **5.15 Resumo dos resultados das propriedades texturais e concentração de sítios dos catalisadores**

Neste item será apresentado de forma resumida os resultados obtidos na caracterização textural e concentração dos sítios ácidos e básicos de todos os catalisadores sintetizados sobre a gama alumina ( $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) e sobre pentóxido de nióbio (Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>).

#### **5.15.1 Catalisadores formados pelo (CaO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)**

Os catalisadores sintetizados por impregnação da solução de Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O sobre a  $\gamma$ -alumina são: CP61(5%CaO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>),CP62(10%CaO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>),CP63(20%CaO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) e CP64(30%CaO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

Os Catalisadores sintetizados por dispersão do CaO sobre a  $\gamma$ -alumina são: CP67(5%CaO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), CP68(10%CaO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>),CP69(20%CaO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) e CP70(30%CaO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

A Tabela 5.19 apresenta as propriedades texturais e estruturais de todos estes catalisadores suportados em  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e também do suporte  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Nesta tabela torna-se simples fazer as avaliações comparativa entre todos os catalisadores sintetizados.

Tabela 5.19 Propriedades texturais e estruturais dos catalisadores (CaO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

Método	Catalisador	Área específica (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	Volume de poro (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )	Diâmetro médio de poro (Å)
	$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	168,46	0,2249	44,53
Impregnação	CP61	92,32	0,2165	73,82
	CP62	63,44	0,1646	88,80
	CP63	30,87	0,1119	105,46
	CP64	13,37	0,059	126,92
Dispersão	CP67	144,70	0,2310	48,23
	CP68	144,26	0,2374	49,13
	CP69	114,89	0,1969	51,15
	CP70	118,33	0,1957	50,49

Observa-se na Tabela 5.19 que os catalisadores produzidos por dispersão apresentaram formação textural e estrutural mais atrativas, por possuírem área específica e volume de poro maiores e distribuição de poro mais homogênea.

#### 5.15.1.1 Sítios Ácidos

Na Figura 5.42 é apresentado na forma gráfica esquematizada os resultados quantitativos da concentração de sítios ácidos dos catalisadores suportados em  $\gamma$ -alumina. Neste figura temos a comparação da concentração e a força dos sítios ácidos dos catalisadores, CP61(5%CaO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), CP62(10%CaO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), CP63(20%CaO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) e CP64(30%CaO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), produzidos pela impregnação do CaO por meio do precursor o Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O, e dos catalisadores CP67(5%CaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), CP68(10%CaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), CP69(20%CaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) e CP70(30%CaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) produzidos pela dispersão do CaO sobre o suporte.

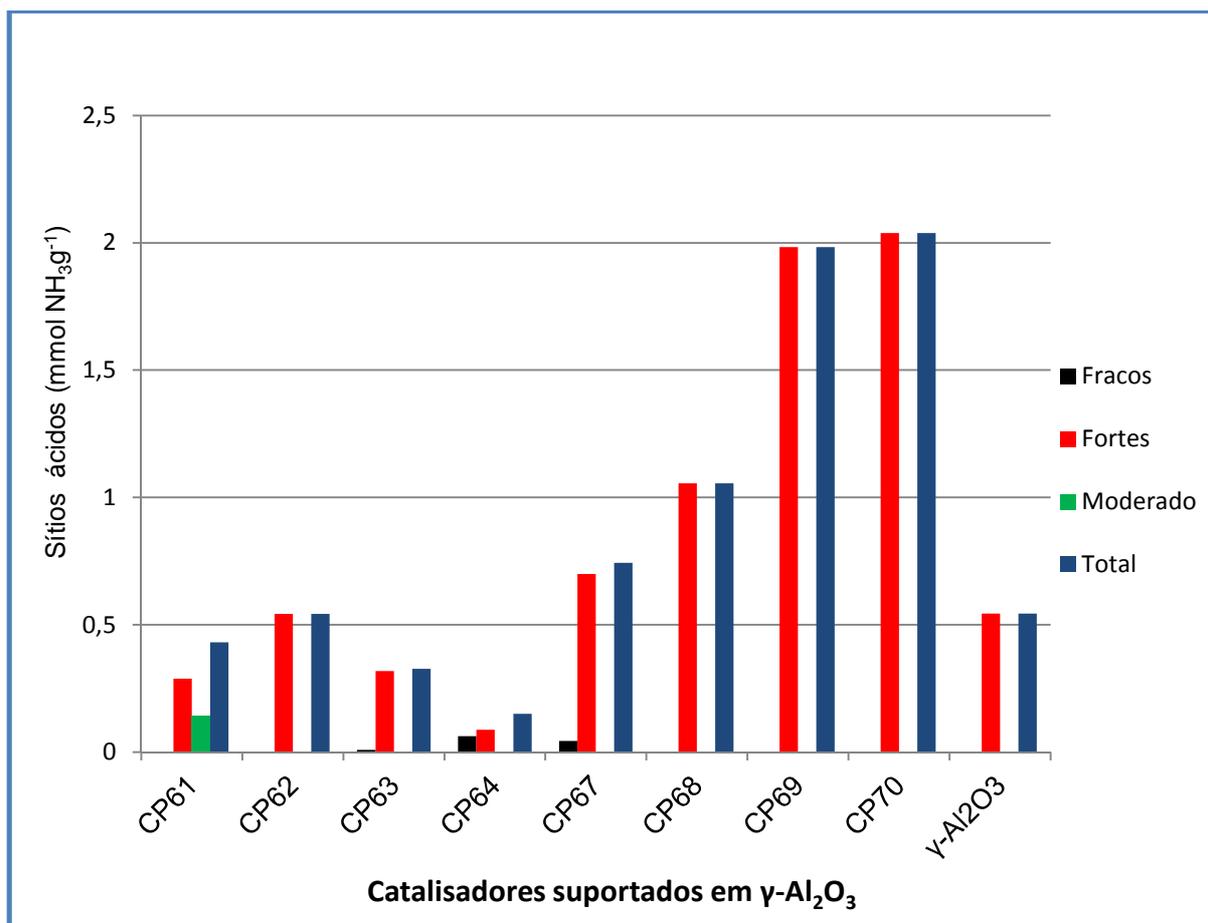


Figura 5.42 Concentração e classificação dos sítios ácidos dos catalisadores suportados em gama-alumina (X CaO/  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

Os resultados apresentados na Figura 5.44 mostram que os catalisadores CP69 e CP70 possuem maior concentração de sítios ácidos e também maior concentração de sítios fortes. O catalisador com menor concentração de sítios ácidos foi o catalisador CP64. Dos catalisadores produzidos pela impregnação do CaO, o catalisador CP62 apresentou maior concentração de sítios ácidos.

De modo geral os catalisadores produzidos pela dispersão do CaO sobre o suporte alumina ( $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) apresentaram maior concentração de sítios ácidos.

#### 5.15.1.2 Sítios Básicos

Na Figura 5.43 são apresentados os resultados quantitativos da concentração de sítios básicos dos catalisadores suportados na gama alumina. Este gráfico mostra a concentração e a força dos sítios básicos dos seguintes catalisadores, CP61(5%CaO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), CP62(10%CaO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), CP63(20%CaO/ $\gamma$ -

$\text{Al}_2\text{O}_3$ ) e CP64(30%CaO/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ), produzidos pela impregnação do CaO por meio do precursor o  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , e dos catalisadores CP67(5%CaO/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ), CP68(10%CaO/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ), CP69(20%CaO/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) e CP70(30%CaO/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) produzidos pela dispersão do CaO sobre o suporte.

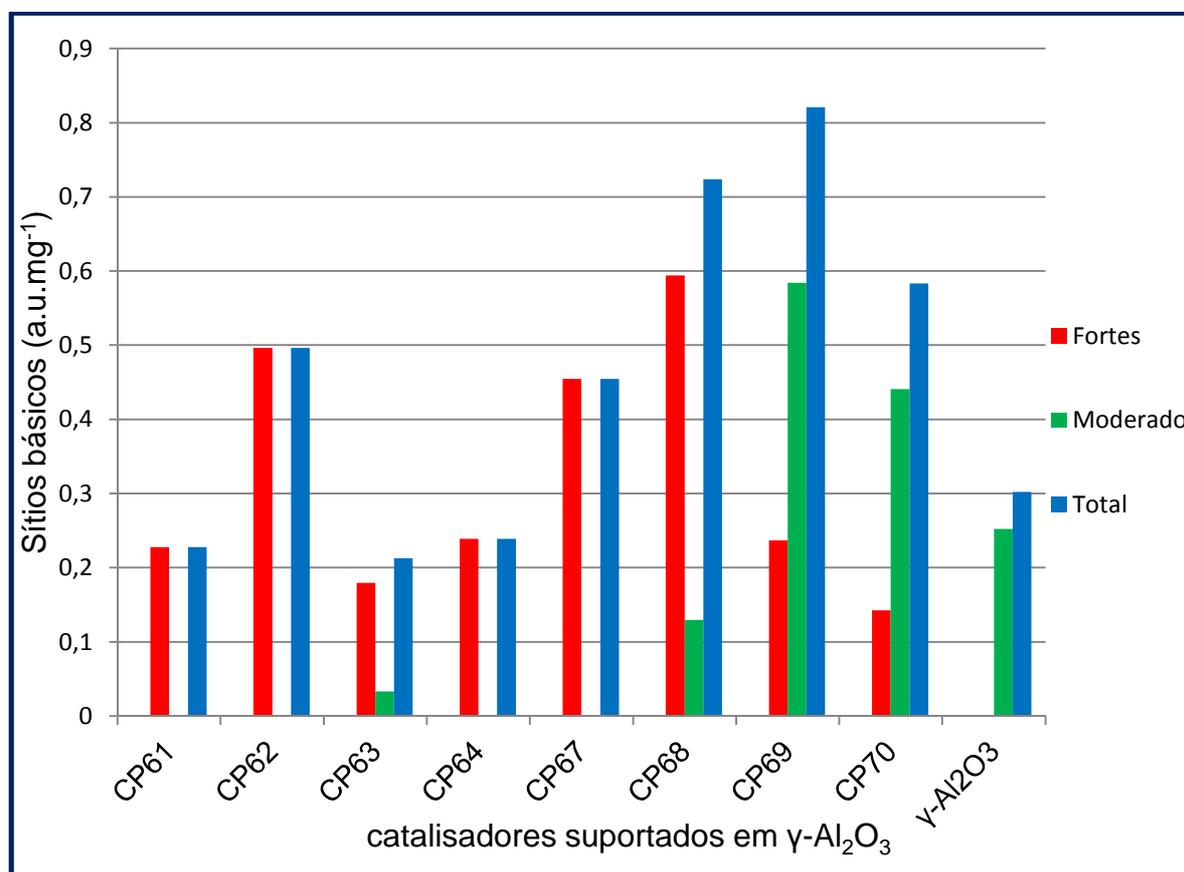


Figura 5.43 Concentração e classificação dos sítios básicos dos catalisadores suportados em gama-alumina ( $\text{XCaO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ).

Observa-se nesta Figura 5.43 que, os catalisadores produzidos por meio da dispersão do CaO sobre o suporte  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , apresentaram maior concentração de sítios básicos, comparado com os catalisadores produzidos pela impregnação do CaO sobre o suporte  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

O catalisador CP69 apresentou maior concentração de sítios básicos seguidos pelos catalisadores CP68, CP70, CP62 e CP67, quanto a concentração de sítios básicos fortes, o catalisador CP68 apresentou maior concentração seguido pelo CP62 e CP67.

### 5.15.2 Catalisadores Suportados em Óxido de nióbio (CaO/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)

Os catalisadores de CaO suportados em pentóxidos nióbio (Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) produzidos por dispersão sólida são, CP71(5%CaO/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>), CP72(10%CaO/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>), CP73(20%CaO/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) e CP74(30%CaO/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>). As propriedades texturais são apresentadas pela Tabela 5.20.

Tabela 5.20 Propriedades texturais e estruturais dos catalisadores (CaO/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)

Catalisador	Área específica (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	Volume de poro (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )	Diâmetro médio de poro (Å)
(Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )	123,23	0,121	40,37
CP71	95,13	0,132	46,57
CP72	84,10	0,108	45,35
CP73	72,74	0,103	47,79
CP74	67,19	0,099	49,85

Conforme a Tabela 5.20 tem-se uma redução da área específica proporcional ao teores de CaO disperso sobre o Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, o volume de poro apresentou redução proporcional para teores de CaO acima de 5% e o diâmetro médio apresentou valores alternados. Com base somente nestas propriedades em especiais a maior área específica o catalisador CP71 é o mais indicado a ser escolhido para uma avaliação catalítica.

#### 5.15.2.1 Sítios Ácidos

Na Figura 5.44 apresentam-se os resultados quantitativos das análises de dessorção a temperatura programada de amônia TPD(NH<sub>3</sub>) para os catalisadores suportados em Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e também do suporte óxido de nióbio, em relação a concentração e tipos de sítios.

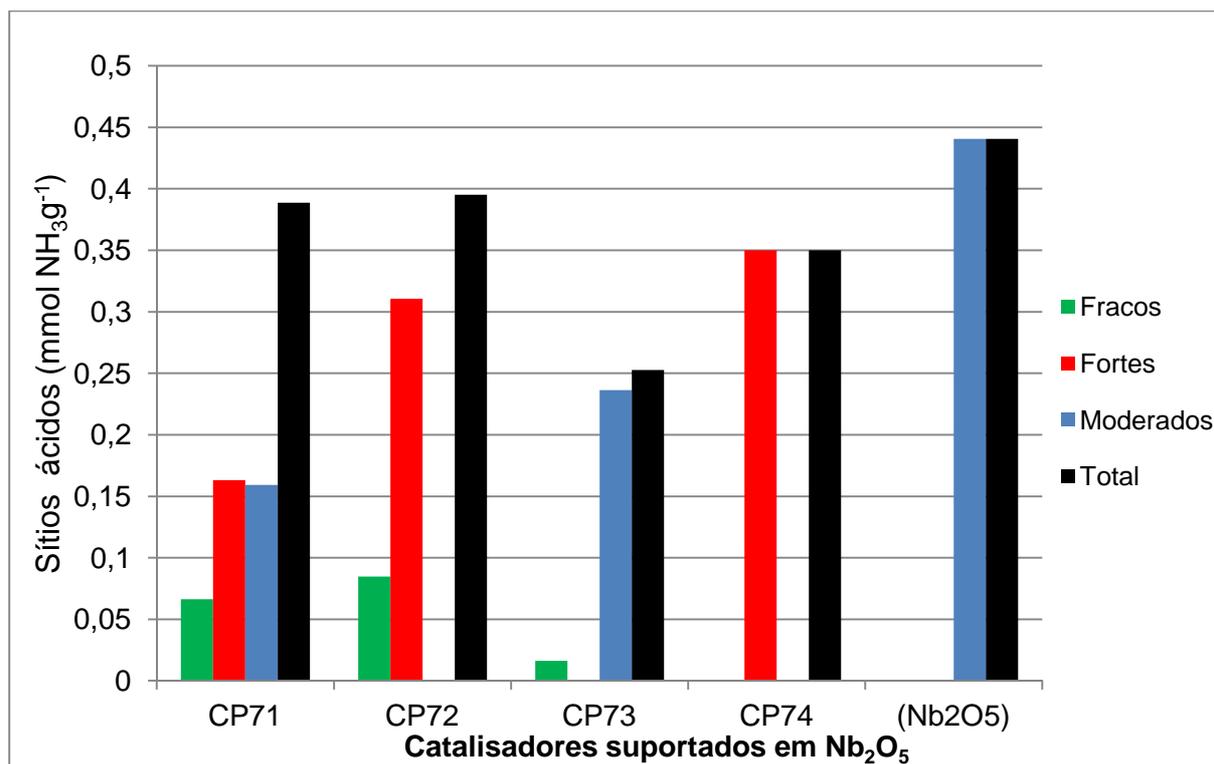


Figura 5.44 Concentração e classificação dos sítios ácidos dos catalisadores CP71, CP72, CP73 e CP74 suportados em pentóxido de nióbio (XCaO/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)

Observa-se na Figura 5.46 que o suporte Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> apresentou maior concentração de sítios ácidos de força moderada do que os catalisadores sintetizados com óxido de cálcio. Observa-se que a presença do CaO sobre o suporte promoveu o surgimento de sítios ácidos fortes e que a concentração deste sítios foi proporcional a concentração de CaO fixado ao suporte.

#### 5.15.2.2 Sítios Básicos

Na Figura 5.45 é apresentado os resultados quantitativos das análises de dessorção a temperatura programada de dióxido de carbono TPD(CO<sub>2</sub>). Neste gráfico comparativo tem-se a concentração e a força dos sítios básicos dos catalisadores, produzidos pela dispersão do CaO puro sobre a superfície do pentóxido de nióbio hidratado.

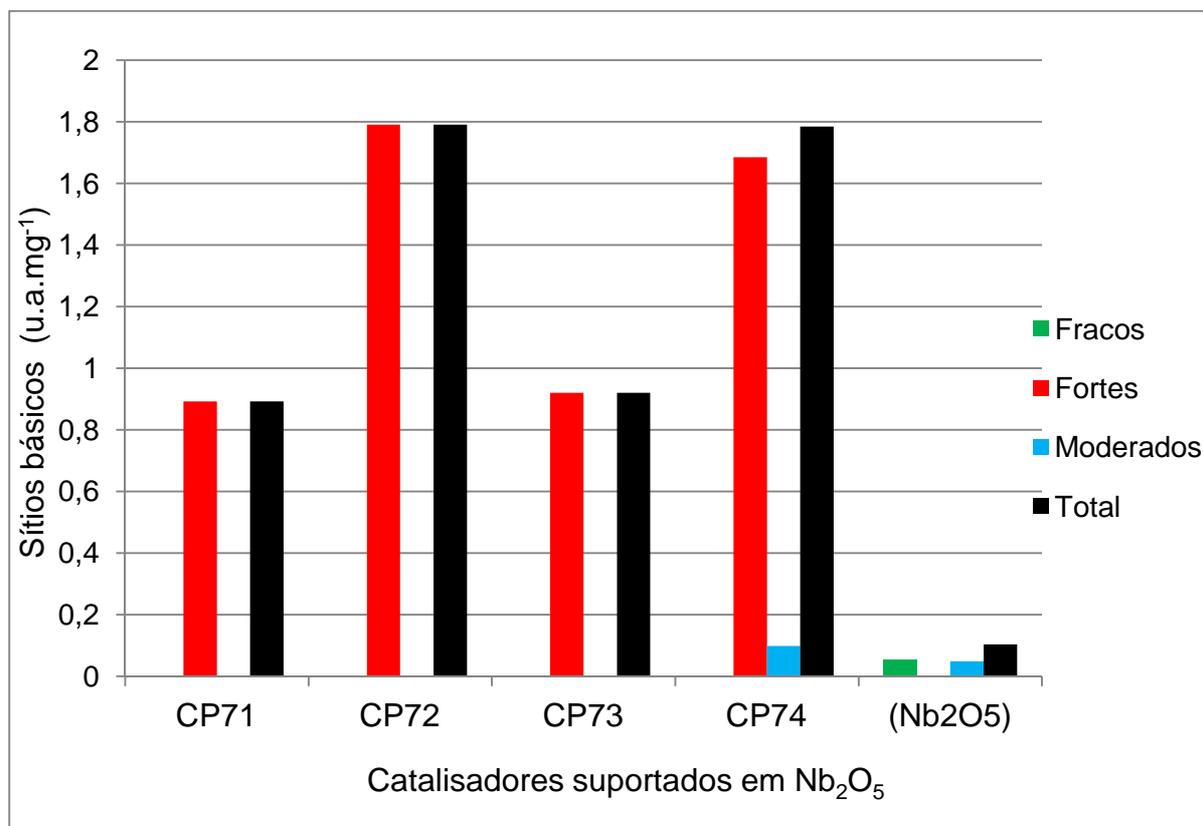


Figura 5.45 Concentração e classificação dos sítios básicos dos catalisadores CP71(5% CaO/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>), CP72(10%CaO/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>), CP73(20%CaO/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) e CP74(30%CaO/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) e o suporte.

A comparação dos resultados da dessorção à temperatura programada do dióxido de carbono TPD(CO<sub>2</sub>) no suporte pentóxido de nióbio (Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) com os resultados da TPD(CO<sub>2</sub>) dos catalisadores, constatou-se que a incorporação do CaO promoveu uma interação com a estrutura do suporte dando origem a sítios básicos fortes e extinguindo os sítios básicos fracos presente no suporte. Observa-se que o catalisador CP72 apresentou maior concentração de sítios básicos e também maior concentração de sítios no total.

Este mesmo tipo de comportamento foi observado por Albuquerque et al. (2008b); Albuquerque et al. (2009); Albuquerque et al. (2008a), na incorporação do óxido de cálcio (CaO) sobre a peneira molecular mesoporosa SBA por meio da dispersão sólida.

## 5.16 Seleção dos Catalisadores

Para avaliação da atividade catalítica foram selecionados três catalisadores. A seleção foi organizada pelo tipo de precursor da fase ativa, pelo tipo de suporte, pelas propriedades texturais e concentrações de sítios.

Desta forma dos catalisadores sintetizados pela impregnação do  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  sobre a  $\gamma$ -alumina, foi selecionado o catalisador CP62(10%CaO/ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Pois este, apresentou maior concentração de sítios básicos e sítios ácidos e também maiores concentrações de sítios básicos fortes e sítios ácidos fortes, bem como a segunda maior área específica e volume de poros.

Entre os catalisadores sintetizados pela dispersão do CaO sobre a  $\gamma$ -alumina foi escolhido o catalisador CP68(10%CaO/ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Este apresentou maior volume de poros, segunda maior área específica, maior concentração de sítios básicos fortes e sítios ácidos.

Por fim dos catalisadores suportados pelo pentóxido de nióbio foi selecionado o catalisador CP72(10%CaO/ $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ). Este apresentou maior concentração de sítios básicos fortes, segunda maior concentração de sítios ácidos fortes, maior concentração de sítios ácidos, segunda maior área específica e volume de poro.

## 5.17 Caracterização do óleo de crambe

### 5.17.1 Determinação do índice de acidez

O valor obtido para o índice de acidez do óleo crambe foi 15,12 mg KOH  $\text{g}^{-1}$ . Este valor é superior ao encontrado por Donadon et al. (2015), com 1,03 mg KOH  $\text{g}^{-1}$  e Jasper et al. (2013), com 3,64 mg KOH  $\text{g}^{-1}$ , sugerindo que o óleo de crambe utilizado possui alta concentração de ácidos graxos livres.

### 5.17.2 Determinação da Massa molar do óleo bruto

A Tabela 5.21 apresenta a composição dos ácidos graxos presentes no óleo de crambe. Conforme os dados apresentadas observa-se que o óleo de crambe é composto por ácidos graxos saturados, monoinsaturados e poli-insaturados. De

acordo com percentual, a predominância e dos ácidos graxos monoinsaturado seguido pelos poli-insaturados e saturados.

Tabela 5.21 Composição dos ácidos graxos presentes no óleo de crambe

Ácido Graxo	X (%)	Massa molar <sup>1</sup>
Ácido Palmítico (C16:0)	1,90	256,432
Ácido Palmitoléico (C16:1)	1,12	254,432
Ácido Esteárico (C18:0)	6,50	284,486
Ácido Oleico (C18:1)	17,10	282,486
Ácido Linoleico (C18:2)	6,22	280,486
Ácido Linolênico (C18:3)	3,35	278,48
Ácido Araquídico C20:0	1,26	326,567
Ácido Gadoléico C20:1	-	310,54
Ácido Behênico (C22:0)	2,05	340,594
Ácido Erúcico (C22:1)	55,40	338,594
Ácido Lignocérico (C24:0)	0,86	368,648
Ácido Nervônico (C24:1)	1,52	366,648
Outros	2,98	-

<sup>1</sup>Fonte: Møller (2011)

Conforme a Tabela 5.21, o ácido erúcico apresentou maior percentual na composição dos ácidos graxos presente no do óleo crambe, seguido pelo ácido oléico , ácido esteárico e demais ácidos graxos com percentuais menores.

Esta composição de vários ácidos graxos, apresentaram valor de massa molar média ( $MM_{ag}$ ) em  $308,744 \text{ g mol}^{-1}$ , resultando na massa molar do óleo ( $MM_{\text{óleo}}$ ) com  $959,233 \text{ g mol}^{-1}$ . Este valor é superior aos valores encontrados por Muuse et al. (1992) com  $922,366 \text{ g mol}^{-1}$  e Bhuiya et al. (2016) com  $916,601 \text{ g mol}^{-1}$ , e inferior aos valores encontrados por Feroldi et al. (2012) com  $960,785 \text{ g mol}^{-1}$  e Bondioli et al. (1998) com  $963,555 \text{ g mol}^{-1}$ .

## 5.18 Avaliação catalítica

### 5.18.1 Reação de esterificação

Estas reações foram feitas com o intuito de se avaliar o desempenho dos catalisadores em uma reação sem a presença do triacilglicerídeo, somente ácido graxo ou seja em uma reação no qual ocorreu somente a esterificação.

Foi avaliada a atividade catalítica na reação de esterificação dos seguintes catalisadores CP62, CP68, CP72. Os resultados das reações de esterificação são apresentados na Tabela 5.25. Nesta tem-se o índice de acidez e a conversão das reações de esterificação catalisada e sem catalisador representada pelo branco e resultado da acidez inicial no tempo zero representado por branco1.

Tabela 5.22 Resultados da reação de esterificação índice de acidez e conversão

Amostra	Índice de acidez (mgKOH g <sup>-1</sup> )	Conversão (%)
Ácido oléico + álcool +CP62	44,92	58,90
Ácido oléico + álcool +CP68	44,49	59,30
Ácido oléico + álcool +CP72	44,81	59,00
Ácido oléico + álcool (Branco )	55,20	49,50
Ácido oléico + álcool (Branco1)	109,30	-

De acordo com os resultados têm-se que a conversão para todas as reações catalisadas ficaram próximas de 60%, assim todos os catalisadores apresentaram atividade catalítica na reação de esterificação do ácido oléico. Porém a reação não catalisada apresentou conversão próxima a 50%, resultado não muito distante das reações catalisadas, uma indicação de baixa atividade na esterificação.

Logo a avaliação da atividade catalítica nas condições aplicadas para as reações de esterificação do ácido oléico com etanol absoluto não apresentaram resultados satisfatórios. Bem como também possivelmente o tipo de ácido graxo é uma variável a ser considerada nos resultados, visto que estes possuem estruturas moleculares distintas.

Na Figura 5.46 (a) e (b) têm-se os espectros de FT-IR dos produtos das reações de esterificação e do ácido oléico nas faixas de 1800 a 1600 cm<sup>-1</sup> e 1300 a 1000 cm<sup>-1</sup> respectivamente. A presença dos ésteres etílicos é comprovada pela

formação de bandas característica pela vibração molecular das ligações C-O. De acordo com Costa et al. (2015) os ésteres apresentam bandas características nos estiramentos da ligação C=O com maior intensidade e C-O menos intensas. As vibrações de estiramento da ligação C=O ocorrem entre  $1750$  e  $1735\text{ cm}^{-1}$  e as da ligação C-O ocorrem entre  $1300$  e  $1000\text{ cm}^{-1}$ .

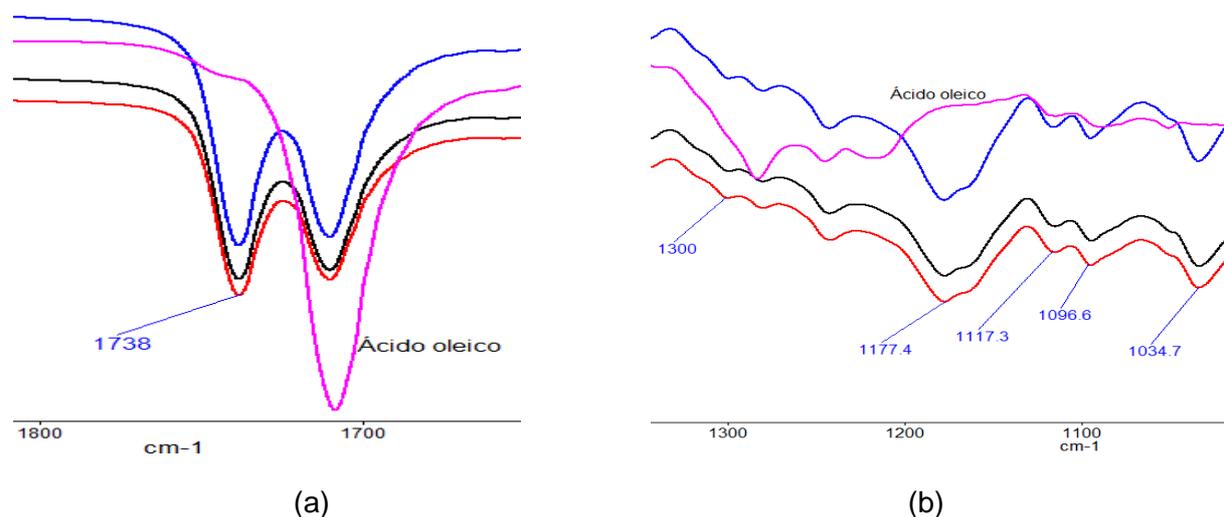


Figura 5.46 Espectros FT-IR do ácido oléico e produtos da reação de esterificação

### 5.18.2 Reação de transesterificação

A avaliação da atividade dos catalisadores foi por meio da reação de transesterificação do óleo de crambe. Para isto, foi usado o óleo de crambe bruto e o óleo de crambe neutralizado. As reações de transesterificação foram realizadas em duas etapas. A primeira etapa foi para avaliar a atividade dos catalisadores, suportes e da reação não catalisada e a segunda etapa somente para o catalisador que apresentou maior desempenho comparado com o desempenho dos demais catalisadores.

Assim, foi avaliada a atividade catalítica dos catalisadores CP62, CP68 e CP72, bem como dos suportes, que foram representados por S1( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) e S2( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ) e a reação de transesterificação sem catalisador somente com álcool etílico absoluto e óleo de crambe, simbolizado por BC. Nesta etapa de avaliação foi empregado o óleo de crambe bruto.

As condições de reação foram as seguintes: razão óleo álcool 1:10; temperatura de reação 150 °C; tempo de reação 6 horas, percentual de catalisador em relação a massa de óleo 10% (m/m) e 800 rpm.

Os resultados das reações de transesterificação podem ser analisados por meio da Figura 5.47.

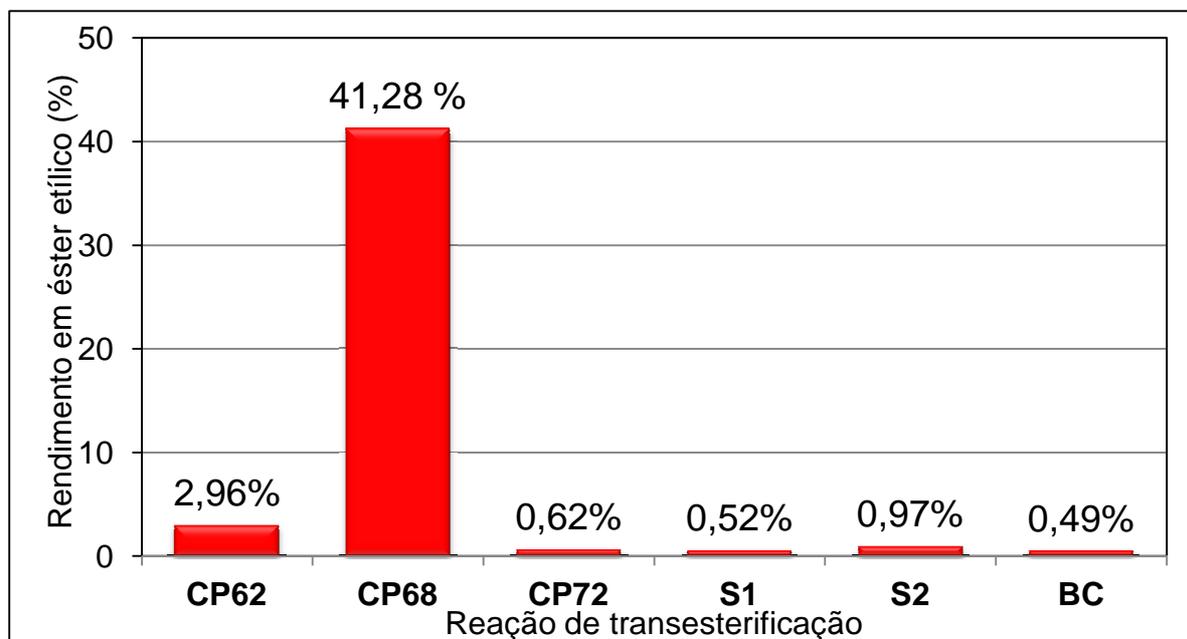


Figura 5.47 Rendimento em éster etílico na reação de transesterificação do óleo de crambe bruto

Conforme os dados apresentados constatou-se que o catalisador CP68(10%CaO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) apresentou 41% de rendimento, sendo o catalisador com o melhor desempenho na reação de transesterificação em comparação com os demais catalisadores CP62(10%CaO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), CP72(10%CaO/ $\gamma$ -Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) e os suportes S1( $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) e S2(Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>). A reação não catalisada (BC) apresentou o mais baixo rendimento 0,49%. Ressaltando que o CP62 é um catalisador produzido por impregnação e CP68 é um catalisador produzido por dispersão sólida.

Além disso o catalisador CP68 apresentou maior concentração de sítios ácidos e básicos e também maior área específica e volume de poro. Estas características possibilitaram o melhor desempenho do catalisador CP68 aos demais.

A segunda etapa foi constituída de várias reações de transesterificação avaliando somente a atividade catalítica do catalisador CP68(10%CaO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

Nestas reações foram usadas as seguintes condições reacionais: Razão óleo álcool 1:10; tempo de reação 6 horas; percentual de catalisador em relação a massa de óleo 10% (m/m); 800rpm; temperaturas de reação 120 °C, 150 °C e 180 °C. Nesta etapa avaliou-se a atividade catalítica com óleo de crambe bruto e óleo de crambe neutralizado.

A Figura 5.48 apresenta os resultados percentuais de éster etílico obtido nas reações de transesterificação com óleo de crambe bruto e óleo de crambe neutralizado para três temperaturas distintas.

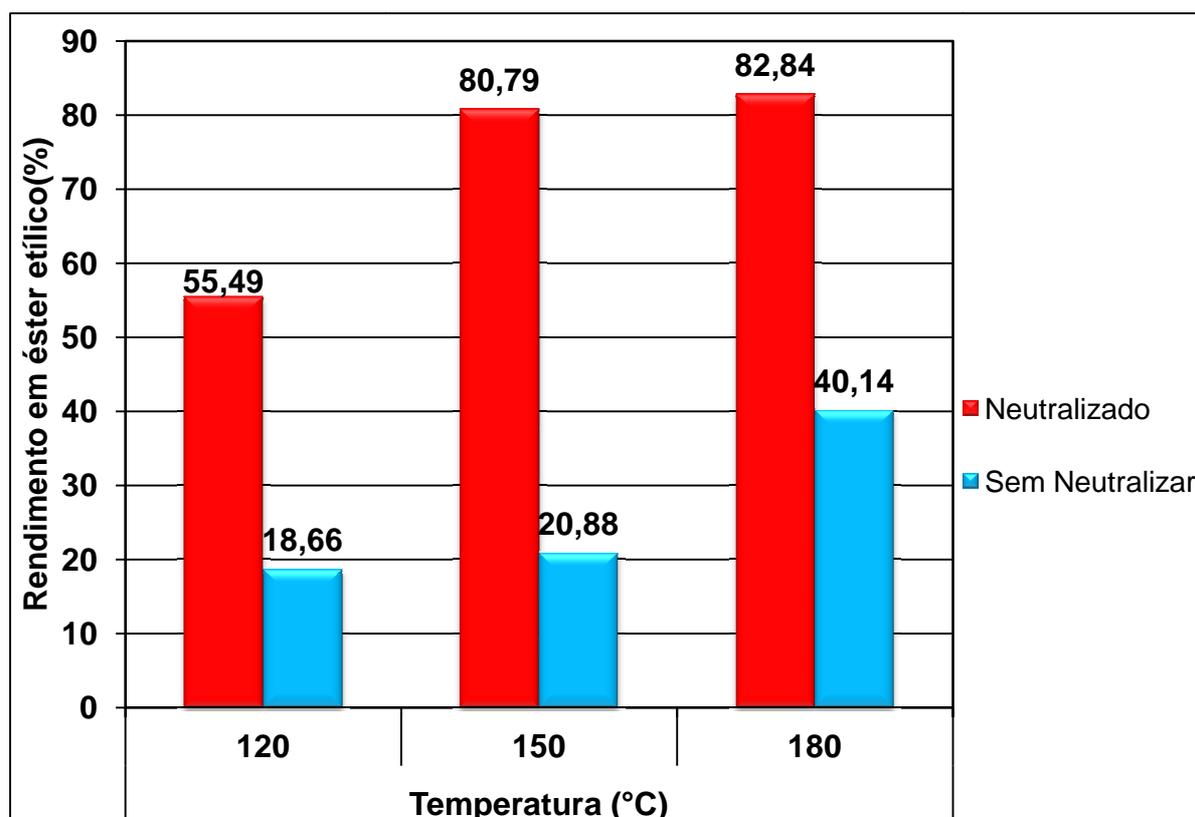


Figura 5.48 Rendimento em éster etílico da reação de transesterificação catalisada pelo CP68 com óleo de crambe bruto e neutralizado.

Os resultados apresentados na Figura 5.49 mostram rendimentos expressivos em percentual de éster etílico obtido na reação de transesterificação do óleo de crambe. Conforme o gráfico tem-se que, para as três temperaturas usadas na reação, os rendimentos usando o óleo de crambe neutralizado foi bem mais significativo que os rendimentos obtidos usando o óleo de crambe bruto. Observa-se neste gráfico que o efeito do aumento da temperatura de 120 °C para 150 °C e mais significativo para a reação de transesterificação do óleo neutralizado, em que o

rendimento percentual de éster etílico aumentou de 55,49 para 80,79% e para a reação de com óleo de crambe bruto o rendimento aumentou de 18,66 para 20,88%. Por outro lado o aumento da temperatura de 150 °C para 180 °C foi mais significativo para a reação de transesterificação do óleo de crambe bruto cujo rendimento aumentou para 40,14%, porém ainda ficando bem abaixo do rendimento obtido usando o óleo de crambe neutralizado que foi de 82,84%.

Diante dos resultados obtidos afirma-se que a neutralização do óleo de crambe se faz necessário para se obter melhores rendimentos na reação de transesterificação via catálise heterogênea empregando o catalisador CP68 (10%CaO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Verificou-se que a temperatura em torno de 150 °C é a mais indicada para a obtenção dos ésteres etílicos, visando menor custo de produção.

Para a reação com óleo de crambe bruto tem-se possivelmente a reação de esterificação em paralelo com a reação de transesterificação formando ésteres insolúveis de elevado massa molecular (cerídeos). O baixo rendimento na obtenção de ésteres etílicos também pode estar associado a interferências de impurezas presentes no óleo bruto o qual podem agir sobre os sítios ativo do catalisador, reduzindo sua atividade ou anulando definitivamente a atividade dos sítios ativos. Uma reação foi feita a temperatura de 120 °C por 23 horas usando o óleo de crambe bruto, resultando em baixo rendimento, no valor 32%.

Assim conforme mostrou os resultados, usando óleo de crambe bruto, para se atingir maior rendimento, se faz necessário o uso de maior quantidade de catalisador e condições mais extremas de temperatura, isto resultará em aumento do consumo de energia e tornando o processo de custo mais elevado.

### **5.18.3 Formação de ésteres insolúveis (ceras) como subproduto**

As ceras são uma designação dos ésteres de ácidos graxos com monoálcoois possuem elevada massa molecular, são insolúveis no óleo, resistentes à hidrolise. A presença de cerídeos tornam alguns óleos vegetais turvos em baixa temperatura (Jorge, 2009).

Foi usado a análise de FT-IR para se verificar a real formação dos ésteres insolúveis na reação de transesterificação.

A Figura 5.49 apresenta os espectros de FT-IR da amostra (cera) produzida na reação de transesterificação do óleo de crambe sem neutralizar e os espectros

dos padrões comparativos. Os padrões 1 e 2 são produtos naturais sendo o padrão1 cera de abelha e o padrão 2 o cerume.

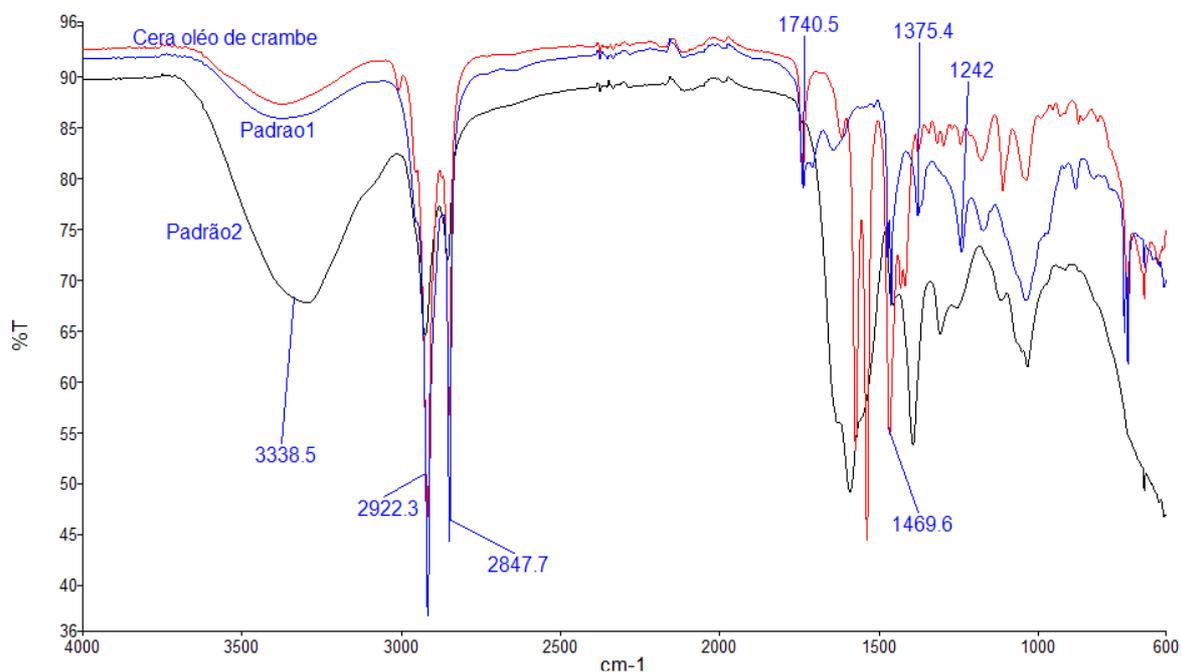


Figura 5.49 Espectro FT-IR da ceras do óleo de crambe e padrões comparativos

Conforme os espectros, tem-se as vibrações moléculas das ligações, O-H na região 3500 a 3000  $\text{cm}^{-1}$  e da ligação C-H na região 2900 a 2800  $\text{cm}^{-1}$ . As bandas características das vibrações moleculares da ligação C=O e C-O que identificam as estruturas do ésteres aparecem na região de 1750 a 1000  $\text{cm}^{-1}$  (Chuck et al., 2010; Ferrão et al., 2010).

De acordo com as bandas apresentadas pelos padrões e pela amostra verifica-se que comportamento de ambas são semelhantes, indicando que amostra produzida na reação de transesterificação é um éster insolúvel.

### 5.19 Sítios ácidos de Brönsted e sítios ácidos Lewis

Para a avaliar a natureza dos sítios ácidos em sólidos porosos usa-se tradicionalmente a quimissorção da piridina como molécula sonda. A interação da piridina com os sítios ácidos de Bronsted ou de Lewis gera espécies com frequências de vibração características, que são correlacionadas aos sítios (Moreno e Rajagopal, 2009).

De acordo com Wachs (1995), as espécies formadas pela piridina adsorvida na superfície dos sítios ácidos de Lewis (PYL) é observada nas bandas em 1440 - 1460 e 1600-1635  $\text{cm}^{-1}$  e na superfície dos sítios ácidos de Bronsted (PYH) é observada em 1530 -1550 e 1640  $\text{cm}^{-1}$ .

Na Figura 5.50 tem-se os espectro de FT-IR da espécie formada pela adsorção das moléculas de piridina na superfície do catalisador CP68 (10%CaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

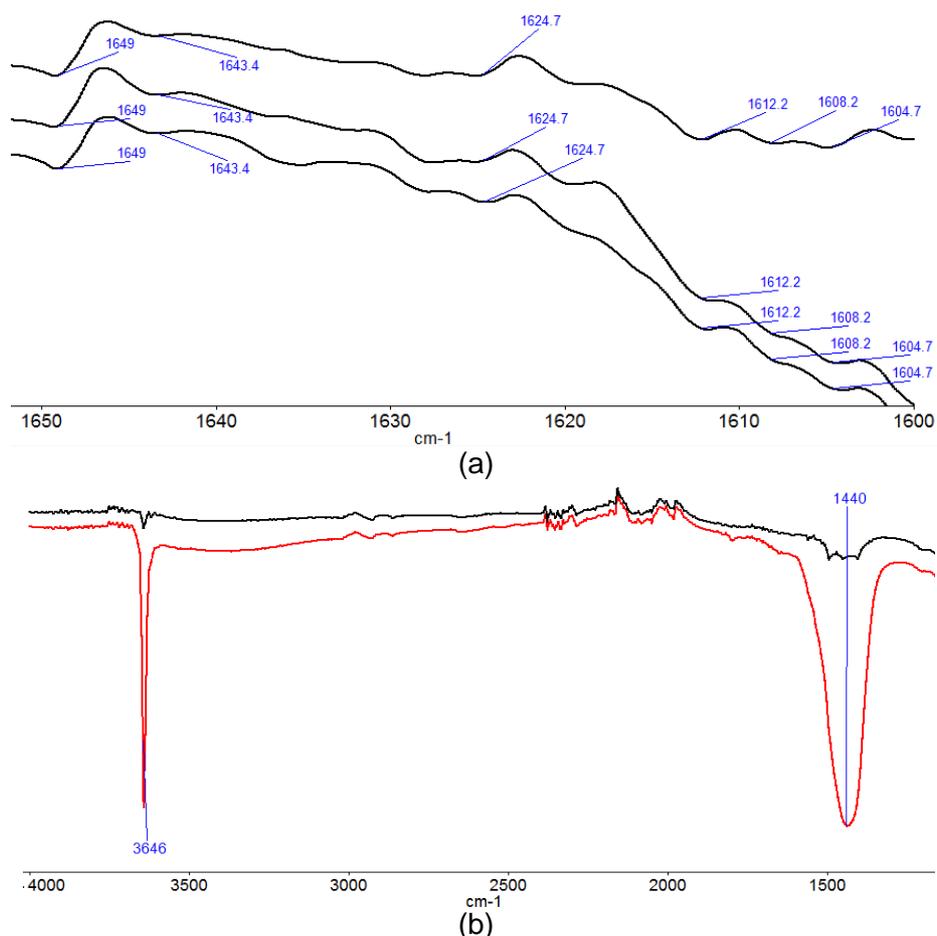


Figura 5.50 Espectro FT-IR da espécie formada pela adsorção da piridina no catalisador CP68(10%CaO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) (a) Lewis e Bronsted; (b) Lewis

Na Figura 5.50(a) são apresentadas as bandas formadas de 1660 a 1650  $\text{cm}^{-1}$ , indicando a presença de sítios ácidos de Lewis e uma banda em 1643 indicando a presença de sítios ácidos de Bronsted. A Figura 5.50 (b) apresenta uma banda em 1440  $\text{cm}^{-1}$  referente a presença de sítios ácidos de Lewis. Em 3646  $\text{cm}^{-1}$  tem-se um aumento da intensidade de banda referente OH. De acordo com Lercher et al. (1996) os novos grupos OH que surgiram na estrutura perturbada, tem origem na força básica da molécula sonda.

Conforme os resultados obtidos nos espectros de FT-IR pelo uso da piridina como molécula sonda, tem-se que os sítios ácidos de Lewis é o tipo de sítio ácido predominante no catalisador CP68(10%CaO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

### 5.20 Avaliação da composição do catalisador CP68(10%CaO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

Uma verificação para assegurar a real concentração de cálcio e alumínio presente na estrutura do catalisador CP68(10%CaO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) foi feita. A determinação da concentração dos cátions metálicos Ca<sup>+2</sup> e Al<sup>+3</sup> presentes na estrutura do catalisador foi por meio da TXRF. As amostras foram analisadas em triplicata com o catalisador na fase sólida. A Tabela 5.23 apresenta os resultados das análises e também os resultados teóricos obtido pela estequiometria.

Tabela 5.23 Concentração dos Cátions Ca<sup>+2</sup> e Al<sup>+3</sup> na estrutura do catalisador CP68

Cátion	Percentual teórico determinado por estequiometria (%)	Percentual determinado por TXRF (%)
Al <sup>+3</sup>	23,83	22,70
Ca <sup>+2</sup>	7	6,53

Usando os resultados apresentados na avaliação da composição do catalisador CP68(10%CaO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

Com os dados da Tabela 5.23 e aplicando os cálculos estequiométricos, tendo como base de cálculo 100g de catalisador, massa molar do óxido de alumínio igual a 101,96 g mol<sup>-1</sup> e massa molar do óxido de cálcio igual a 56,08 g mol<sup>-1</sup>, foi determinado o percentual teórico de cada óxido que compõem o catalisador CP68(10%CaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), os resultados são dispostos na Tabela 5.24.

Tabela 5.24 Concentração dos óxidos que compõe o catalisador CP68

Óxidos	Percentual teórico (%)
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	85,73
CaO	9,16

Os pequenos desvios dos valores experimentais são contribuições de um pequeno conjunto de erros analíticos, pureza de reagentes e contribuições de fatores aleatórios que se somam ao final de uma atividade experimental. Porém este pequeno desvio não é um fator considerável sobre a atividade catalítica, visto que a razão CaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> é aproximadamente a mesma.

### 5.21 Avaliação da Lixiviação do catalisador CP68(10%CaO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

As análises foram realizado em duplicata e foi determinado a concentração dos cátions Ca<sup>+2</sup>, Al<sup>+3</sup> no sobrenadante da reação de avaliação da lixiviação. Os resultados da análise de TXRF são apresentados na Tabela 5.25 em concentração percentual massa/massa.

Tabela 5.25 Resultado do teste de lixiviação

Cátion	Percentagem (m/m)%
Al <sup>+3</sup>	< 0,001
Ca <sup>+2</sup>	< 0,001

Conforme os resultados tem-se que o percentual de cátions lixiviado é bem menor que 0,001% valor este atribuído aos não voláteis presente no álcool etílico absoluto PA, conforme manual de reagentes .

Assim podemos descartar a possibilidade de ocorrer contribuições de reações homogêneas na transesterificação do óleo de crambe.

## 6. CONCLUSÕES

Os resultados obtidos no presente trabalho permitem concluir que a metodologia empregada é adequada à preparação de catalisadores de óxido cálcio suportados em nióbia e em  $\gamma$ -alumina. A caracterização por análise termogravimétrica dos suportes nióbia ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ) e  $\gamma$ -alumina ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) indica que estes apresentam estabilidade térmica após 300 °C e 550 °C, respectivamente. Para as amostras, o aumento do teor de óxido cálcio leva a um aumento na cristalinidade, como indicado pelas análises de difratometria de raios X (DRX). Os resultados de espectroscopia no infravermelho (FT-IR-ATR) mostraram que os tratamentos térmicos aplicados aos suportes e ao CaO suportado resultam na desidroxilação do suporte e no surgimento de interação entre a fase ativa e suporte. Além disso, a análise por fisissorção de  $\text{N}_2$  mostrou que todos os catalisadores são formados predominantemente por mesoporos, com diâmetro médio na faixa de 40 a 127 Å, com os suportes  $\gamma$ -alumina e óxido nióbio apresentando áreas específicas de 168 e 123  $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ , respectivamente. No entanto, observa-se uma redução da área específica dos catalisadores suportados com o aumento do teor de fase ativa CaO. A análise por dessorção de amônia e de dióxido de carbono a temperatura programada mostrou que as amostras CP62(10%CaO/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ), CP68 (10%CaO/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ), CP72(10%CaO/ $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ) apresentam a maior concentração de sítios ácidos e sítios básicos, respectivamente. A avaliação catalítica dos catalisadores de CaO suportados, frente à reação de transesterificação de óleo bruto de crambe, que apresenta índice de acidez de 15,12 mg KOH  $\text{g}^{-1}$ , mostrou que a amostra CP68 (10%CaO/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) levou ao maior rendimento em ésteres etílicos (41%), enquanto que o rendimento em ésteres obtidos com os demais catalisadores não ultrapassou 3%, provavelmente, resultado da maior acidez, basicidade, área específica e volume de poro apresentada por este catalisador. Para a reação de transesterificação utilizando o mesmo óleo de crambe, porém neutralizado obteve-se um rendimento em ésteres etílicos bem superior, alcançando um valor de 83%, uma vez que o catalisador utilizado apresenta também a maior quantidade de sítios básicos, que se configuram nos sítios ativos para a reação de transesterificação. Os testes de lixiviação da fase CaO mostraram que não há contribuição da catálise homogênea

na reações de transesterificação utilizando os catalisadores suportados. Portanto, pode-se concluir que o catalisador CP68 (10%CaO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) possui bom potencial para utilização na reação de transesterificação do óleo de crambe.

## 7. REFERÊNCIAS

Abdel-Rehim, M.A., Santos, A.C.B. dos, Camorim, V.L.L., Jr. Faro, A. da C., 2006. Acid–base reactions on alumina-supported niobia. *Applied Catalysis A: General* 305, 211–218. doi:10.1016/j.apcata.2006.03.023

Albuquerque, M.C.G., Azevedo, D.C.S., Cavalcante, C.L., Santamaría-González, J., Mérida-Robles, J.M., Moreno-Tost, R., Rodríguez-Castellón, E., Jiménez-López, A., Maireles-Torres, P., 2009. Transesterification of ethyl butyrate with methanol using MgO/CaO catalysts. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 300, 19–24. doi:10.1016/j.molcata.2008.10.033

Albuquerque, M.C.G., Jiménez-Urbistondo, I., Santamaría-González, J., Mérida-Robles, J.M., Moreno-Tost, R., Rodríguez-Castellón, E., Jiménez-López, A., Azevedo, D.C.S., Cavalcante Jr., C.L., Maireles-Torres, P., 2008a. CaO supported on mesoporous silicas as basic catalysts for transesterification reactions. *Applied Catalysis A: General* 334, 35–43. doi:10.1016/j.apcata.2007.09.028

Albuquerque, M.C.G., Santamaría-González, J., Mérida-Robles, J.M., Moreno-Tost, R., Rodríguez-Castellón, E., Jiménez-López, A., Azevedo, D.C.S., Cavalcante, C.L., Maireles-Torres, P., 2008b. MgM (M=Al and Ca) oxides as basic catalysts in transesterification processes. *Applied Catalysis A: General* 347, 162–168. doi:10.1016/j.apcata.2008.06.016

ANP, 2016. Agência Nacional do Petróleo Gás natural e Biocombustível [WWW Document]. URL <http://www.anp.gov.br/> Acesso 06/2016

Arceo, Á.A., 2012. Produção de biodiesel mediante o processo de Hidroesterificação da biomassa das microalgas *Scenedesmus dimorphus* e *Nannochloropsis oculata*. Produção de biodiesel mediante o processo de Hidroesterificação da biomassa das microalgas *Scenedesmus dimorphus* e.

Armaroli, T., Busca, G., Carlini, C., Giuttari, M., Raspolli Galletti, A.M., Sbrana, G., 2000. Acid sites characterization of niobium phosphate catalysts and their activity in fructose dehydration to 5-hydroxymethyl-2-furaldehyde. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 151, 233–243. doi:10.1016/S1381-1169(99)00248-4

Arzamendi, G., Campo, I., Arguiñarena, E., Sánchez, M., Montes, M., Gandía, L.M., 2007. Synthesis of biodiesel with heterogeneous NaOH/alumina catalysts: Comparison with homogeneous NaOH. *Chemical Engineering Journal* 134, 123–130. doi:10.1016/j.cej.2007.03.049

Barbaro, P., Liguori, F., 2010. *Heterogenized Homogeneous Catalysts for Fine Chemicals Production: Materials and Processes*. Springer Science & Business Media, Firenze Italy. doi:10.1007/978-90-481-3696-4

Barrett, E.P., Joyner, L.G., Halenda, P.P., 1951. The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen

Isotherms. *Journal of the American Chemical Society* 73, 373–380. doi:10.1021/ja01145a126

Barros, A.A.C., Wust, E., Meier, H.F., 2008. Estudo da viabilidade técnico-científica da produção de biodiesel a partir de residuais gordurosos. *Engenharia Sanitária e Ambiental* 13, 134–141.

Benjapornkulaphong, S., Ngamcharussrivichai, C., Bunyakiat, K., 2009. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-supported alkali and alkali earth metal oxides for transesterification of palm kernel oil and coconut oil. *Chemical Engineering Journal* 145, 468–474. doi:10.1016/j.cej.2008.04.036

Bhuiya, M.M.K., Rasul, M.G., Khan, M.M.K., Ashwath, N., Azad, A.K., 2016. Prospects of 2nd generation biodiesel as a sustainable fuel—Part: 1 selection of feedstocks, oil extraction techniques and conversion technologies. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 55, 1109–1128. doi:10.1016/j.rser.2015.04.163

Birla, A., Singh, B., Upadhyay, S.N., Sharma, Y.C., 2012. Kinetics studies of synthesis of biodiesel from waste frying oil using a heterogeneous catalyst derived from snail shell. *Bioresource technology* 106, 95–100. doi:10.1016/j.biortech.2011.11.065

Boey, P.-L., Maniam, G.P., Hamid, S.A., 2011. Performance of calcium oxide as a heterogeneous catalyst in biodiesel production: A review. *Chemical Engineering Journal* 168, 15–22. doi:10.1016/j.cej.2011.01.009

Bondioli, P., Folegatti, L., Lazzeri, L., Palmieri, S., 1998. Native *Crambe abyssinica* oil and its derivatives as renewable lubricants: an approach to improve its quality by chemical and biotechnological processes. *Industrial Crops and Products* 7, 231–238. doi:10.1016/S0926-6690(97)00053-8

Boumaza, A., Djelloul, A., Guerrab, F., 2010. Specific signatures of  $\gamma$ -alumina powders prepared by calcination of boehmite or gibbsite. *Powder Technology* 201, 177–180. doi:10.1016/j.powtec.2010.03.036

Boumaza, A., Favaro, L., Lédion, J., Sattonnay, G., Brubach, J.B., Berthet, P., Huntz, A.M., Roy, P., Tétot, R., 2009. Transition alumina phases induced by heat treatment of boehmite: An X-ray diffraction and infrared spectroscopy study. *Journal of Solid State Chemistry* 182, 1171–1176. doi:10.1016/j.jssc.2009.02.006

Braga, V.S., 2007. Preparação e caracterização de catalisadores baseados em pentóxido de nióbio e óxido de cobre(II) aplicados em reações de esterificação e transesterificação. Universidade de Brasília-Brasília, 2007.

Braga, V.S., Barros, I.C.L., Garcia, F. a. C., Dias, S.C.L., Dias, J. a., 2008. Esterification of acetic acid with alcohols using supported niobium pentoxide on silica–alumina catalysts. *Catalysis Today* 133–135, 106–112. doi:10.1016/j.cattod.2007.12.091

Brunauer, S., Emmett, P.H., Teller, E., 1938. Gases in Multimolecular Layers. *Journal of the American Chemical Society* 60, 309–319. doi:citeulike-article-id:4074706

- Burcham, L.J., Datka, J., Wachs, I.E., 1999. In Situ Vibrational Spectroscopy Studies of Supported Niobium Oxide Catalysts. *The Journal of Physical Chemistry B* 103, 6015–6024. doi:10.1021/jp990289a
- Campanati, M., Fornasari, G., Vaccari, A., 2003. Fundamentals in the preparation of heterogeneous catalysts. *Catalysis Today* 77, 299–314.
- Canciam, C.A., 2012. Efeito da temperatura na viscosidade de alguns ésteres: predição da energia de ativação viscosa. *e-xacta* 5. doi:10.18674/EXACTA.V5I1.705
- Carlsson, A.S., Clayton, D., Salentijn, E., Toonen, M., 2007. Oil crop platforms for industrial uses, Project reports: EPOBIO Realising the Economic Potential of Sustainable Resources - Bioproducts from Non-food Crops. GA no 022681.
- Carre, S., 2008. Developpement de reactions modeles pour la caracterisation de l'acido-basice de catalyseurs et d'adsorbants. *Universite de Poitiers Ecole Doctorale: Ingénierie Chimique, Biologique et Géologique* Ecole Doctorale: Ingénierie Chimique, Biologique et Géologique, 2008.
- Carre, S., Gnep, N.S., Revel, R., Magnoux, P., 2008. Characterization of the acid–base properties of transition aluminas by model reaction. *Applied Catalysis A: General* 348, 71–78. doi:10.1016/j.apcata.2008.06.024
- Carrier, X., Marceau, E., Lambert, J., Che, M., 2007. Transformations of  $\gamma$ -alumina in aqueous suspensions 1. Alumina chemical weathering studied as a function of pH 308, 429–437. doi:10.1016/j.jcis.2006.12.074
- Cava, S., Tebcherani, S.M., Souza, I.A., Pianaro, S.A., Paskocimas, C.A., Longo, E., Varela, J.A., 2007. Structural characterization of phase transition of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanopowders obtained by polymeric precursor method 103, 394–399. doi:10.1016/j.matchemphys.2007.02.046
- Chen, H., Wang, J., 2006. Biodiesel from Transesterification of Cottonseed Oil by Heterogeneous catalysis 159, 153–156.
- Chen, Y., Dong, L., S, Y., Xu, B., li, W., 1996. Studies on Supported Metal Oxide-Oxide Support Interactions ( An Incorporation Model ) 101, 1293–1302.
- Chen, Y., Zhang, L., 1992a. Surface interaction model of  $\gamma$ -alumina-supported metal oxides. *Catalysis Letters* 12, 51–62. doi:10.1007/BF00767188
- Chen, Y., Zhang, L., 1992b. Surface interaction model of  $\gamma$ -alumina-supported metal oxides. *Catalysis letters* 12, 51–62.
- Ching, W.Y., Ouyang, L., Rulis, P., Yao, H., 2008. Ab initio study of the physical properties of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: Lattice dynamics , bulk properties , electronic structure , bonding , optical properties , and ELNES / XANES spectra 1–13. doi:10.1103/PhysRevB.78.014106
- Chuck, C.J., Bannister, C.D., Gary Hawley, J., Davidson, M.G., 2010. Spectroscopic sensor techniques applicable to real-time biodiesel determination. *Fuel* 89, 457–461. doi:10.1016/j.fuel.2009.09.027

- Ciola, R., 1981. Fundamentos da catálise. Editora Moderna, São Paulo.
- Colodetti, T.V., Martins, L.D., Rodrigues, W.N., Brinate, S.V.B., Tomaz, M.A., 2012. Crambe: aspectos gerais da produção agrícola. Revista Enciclopédia Biosfera 8, 258–269.
- Condon, J.B., 2006. Surface Area and Porosity Determinations by Physisorption: Measurements and Theory, 5<sup>o</sup> ed. Elsevier B.V., Amsterdam.
- Cordeiro, C.S., Da Silva, F.R., Wypych, F., Ramos, L.P., 2011. Catalisadores heterogêneos para a produção de monoésteres graxos (biodiesel). Química Nova. doi:10.1590/S0100-40422011000300021
- Costa, C., Lopes, J., Lemos, F., Ramôa Ribeiro, F., 1999. Activity–acidity relationship in zeolite Y. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 144, 207–220. doi:10.1016/S1381-1169(98)00365-3
- Costa, R.P.M. da, Khalil, T.C., Santos, A.P.F. dos, Andrade, D.F. de, D&#039;Avila, L.A., 2015. Determinação do Teor De Biodiesel em Diesel Empregando O Ensaio Colorimétrico Do Ácido Hidroxâmico. Química Nova 38, 563–569.
- Cruz, M.H.C. de la, Abdel-Rehim, M. a., Rocha, A.S., da Silva, J.F.C., da Costa Faro Jr., A., Lachter, E.R., 2007. Liquid phase alkylation of anisole by benzyl alcohol catalyzed on alumina-supported niobia. Catalysis Communications 8, 1650–1654. doi:10.1016/j.catcom.2007.01.019
- Dalmaschio, C.J., Mastelaro, V.R., Nascente, P., Bettini, J., Zotin, J.L., Longo, E., Leite, E.R., 2010. Oxide surface modification: Synthesis and characterization of zirconia-coated alumina. Journal of Colloid and Interface Science 343, 256–262. doi:10.1016/j.jcis.2009.11.027
- Dalmaschio, J.C., 2008. Modificação Superficial De Óxidos: Proposta De Um Modelo Simples E Sua Aplicação Em Sistema Alumina-Zircônia. Universidade Federal de São Carlos.
- Datka, J., 1992. Acidic properties of supported niobium oxide catalysts: An infrared spectroscopy investigation. Journal of Catalysis 135, 186–199. doi:10.1016/0021-9517(92)90279-Q
- Di Serio, M., Tesser, R., Pengmei, L., Santacesaria, E., 2008. Heterogeneous catalysts for biodiesel production. Energy & Fuels 22, 207–217. doi:10.1021/ef700250g
- Dixit, N.D., Niranjana, S.K., 2014. A review: solid dispersion. World journal of pharmacy and pharmaceutical sciences 3, 238–257.
- Donadon, J.R., Bessa, J.F. V., Resende, O., Castro, C.F. de S., Alves, R.M. V., Silveira, E. V., 2015. Armazenamento do crambe em diferentes embalagens e ambientes: Parte II - Qualidades química. Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental 19, 231–237. doi:10.1590/1807-1929/agriambi.v19n3p231-237

- Ehimen, E.A., Sun, Z.F., Carrington, C.G., 2010. Variables affecting the in situ transesterification of microalgae lipids. *Fuel* 89, 677–684. doi:10.1016/j.fuel.2009.10.011
- Faro, A.C., Souza, K.R., Eon, J.G., Leitao, A.A., Rocha, A.B., Capaz, R.B., 2003. Mixed-oxide formation during preparation of alumina-supported zirconia: an EXAFS and DFT study. *Physical Chemistry Chemical Physics* 5, 3811–3817. doi:10.1039/b304815b
- Feroldi, M., Cremonese, P.A., Feiden, A., de Rossi, E., Nadaleti, W.C., Antonelli, J., 2012. Revista Brasileira de Energias Renováveis cultivo do crambe: potencial para produção de biodiesel. *Revista Brasileira de Energias Renováveis* 2, 11–22.
- Ferrão, M.F., Francesquett, J.Z., Viera, M. de S., Lovato, R.H., Fachini, D., Gerbase, A.E., Costa, A.B. da, 2010. Modelos de regressão multivariada empregando seleção de intervalos para a quantificação do biodiesel em blendas biodiesel/diesel. *Tecnologia* 14, 87–92.
- Fielicke, A., Meijer, G., von Helden, G., 2003. Infrared spectroscopy of niobium oxide cluster cations in a molecular beam: identifying the cluster structures. *Journal of the American Chemical Society* 125, 3659–67. doi:10.1021/ja0288946
- Fillières, R., Benjelloun-Mlayah, B., Delmas, M., 1995. Ethanolysis of rapeseed oil: Quantitation of ethyl esters, mono-, di-, and triglycerides and glycerol by high-performance size-exclusion chromatography. *Journal of the American Oil Chemists' Society* 72, 427–432. doi:10.1007/BF02636083
- Furtado, A.C., 2009. Síntese e avaliação de catalisadores para a produção de hidrogênio a partir das reações de reforma com vapor d'água e reforma oxidativa do etanol. Tese (Doutorado), Maringá-Pr, Universidade Estadual de Maringá .
- Geris, R., Dos Santos, N.A.C., Amaral, B.A., Maia, I.D.S., Castro, V.D., Carvalho, J.R.M., 2007. Biodiesel de Soja – Reação de Transesterificação para Aulas Práticas de Química Orgânica. *Quimica Nova* 30. doi:10.1590/S0100-40422007000500053
- Granados, M.L., Poves, M.D.Z., Alonso, D.M., Mariscal, R., Galisteo, F.C., Moreno-Tost, R., Santamaría, J., Fierro, J.L.G., 2007. Biodiesel from sunflower oil by using activated calcium oxide. *Applied Catalysis B: Environmental* 73, 317–326. doi:10.1016/j.apcatb.2006.12.017
- Hattori, H., 1995. Heterogeneous Basic Catalysis. *Chemical Reviews* 95, 537–558. doi:10.1021/cr00035a005
- Hölderich, W.F., 2001. Chapter 18 Zeolites and related materials in organic syntheses. *Brønsted and Lewis Catalysis. Studies in Surface Science and Catalysis* 137, 821–910. doi:10.1016/S0167-2991(01)80260-3
- Hudson, L.K., Misra, C., Perrota, A.J., Wefers, K., Willians, F.S., 2004. Aluminium oxide IN Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 7<sup>o</sup> ed.

- lizuka, T., Hattori, H., Ohno, Y., Sohma, J., Tanabe, K., 1971. Basic sites and reducing sites of calcium oxide and their catalytic activities. *Journal of Catalysis* 22, 130–139.
- Izumi, F., Kodama, H., 1978. Crystallization and relative stabilities of Polymorphs of Niobium(V) Oxide under hydrothermal conditions. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* 440, 155–167. doi:10.1002/zaac.19784400115
- Jasper, S.P., Biaggioni, M.A.M., Silva, P.R.A., 2010. Comparação do custo de produção do crambe (*crambe abyssinica hochst*) com outras culturas oleaginosas em sistema de plantio direto. *ENERGIA NA AGRICULTURA* 25, 141. doi:10.17224/EnergAgric.2010v25n4p141-153
- Jasper, S.P., Biaggioni, M.A.M., Silva, P.R.A., 2013. Caracterização físico-química do óleo e do biodiesel de crambe *abyssinica hochst*. *Nucleus* 10, 183–190. doi:10.3738/1982.2278.854
- Jehng, J.-M., Turek, A.M., Wachs, I.E., 1992. Surface modified niobium oxide catalyst: synthesis, characterization, and catalysis. *Applied Catalysis A: General* 83, 179–200. doi:10.1016/0926-860X(92)85034-9
- Jehng, J.M., Wachs, I.E., 1991. Structural chemistry and Raman spectra of niobium oxides. *Chemistry of Materials* 3, 100–107. doi:10.1021/cm00013a025
- Jehng, J.-M., Wachs, I.E., 1990. The molecular structures and reactivity of supported niobium oxide catalysts. *Catalysis Today* 8, 37–55. doi:10.1016/0920-5861(90)87006-O
- Jehng, J.-M., Wachs, I.E., 1993. Molecular design of supported niobium oxide catalysts. *Catalysis Today* 16, 417–426. doi:10.1016/0920-5861(93)80081-B
- Jorge, N., 2009. Química e tecnologia de óleos vegetais. *Cultura Acadêmica*, Universidade Estadual Paulista (UNESP), São Paulo.
- Kawashima, A., Matsubara, K., Honda, K., 2009. Acceleration of catalytic activity of calcium oxide for biodiesel production. *Bioresource technology* 100, 696–700. doi:10.1016/j.biortech.2008.06.049
- Klepel, O., Hunger, B., 2005. Temperature-programmed desorption (TPD) of carbon dioxide on alkali-metal cation-exchanged faujasite type zeolites. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 80, 201–206. doi:10.1007/s10973-005-0636-3
- Ko, E.I., Weissman, J.G., 1990. Structures of niobium pentoxide and their implications on chemical behavior. *Catalysis Today* 8, 27–36. doi:10.1016/0920-5861(90)87005-N
- Kouzu, M., Hidaka, J., 2012a. Transesterification of vegetable oil into biodiesel catalyzed by CaO: A review. *Fuel* 93, 1–12. doi:10.1016/0021-9517(71)90273-9
- Kouzu, M., Hidaka, J., 2012b. Transesterification of vegetable oil into biodiesel catalyzed by CaO: A review. *Fuel* 93, 1–12. doi:10.1016/j.fuel.2011.09.015

- Kouzu, M., Kasuno, T., Tajika, M., Sugimoto, Y., Yamanaka, S., Hidaka, J., 2008a. Calcium oxide as a solid base catalyst for transesterification of soybean oil and its application to biodiesel production. *Fuel* 87, 2798–2806. doi:10.1016/j.fuel.2007.10.019
- Kouzu, M., Kasuno, T., Tajika, M., Yamanaka, S., Hidaka, J., 2008b. Active phase of calcium oxide used as solid base catalyst for transesterification of soybean oil with refluxing methanol. *Applied Catalysis A: General* 334, 357–365. doi:10.1016/j.apcata.2007.10.023
- Kouzu, M., Yamanaka, S., Hidaka, J., Tsunomori, M., 2009. Heterogeneous catalysis of calcium oxide used for transesterification of soybean oil with refluxing methanol. *Applied Catalysis A: General* 355, 94–99. doi:10.1016/j.apcata.2008.12.003
- Kus, S., 2003. The catalytic performance in oxidative coupling of methane and the surface basicity of La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub> and Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>∗. *Fuel* 82, 1331–1338. doi:10.1016/S0016-2361(03)00030-9
- Lakshmi, L.J., Alyea, E.C., Srinivas, S.T., Rao, P.K., 1997. Influence of Metal Oxide Modification of Alumina on the Dispersion and Activity of Vanadia Catalysts. *The Journal of Physical Chemistry B* 101, 3324–3328. doi:10.1021/jp963450f
- Lara-Fioreze, A.C.C., Tomaz, C.A., Fioreze, S.L., Pilon, C., Zanotto, M.D., 2013. Genetic diversity among progenies of *Crambe abyssinica* Hochst for seed traits. *Industrial Crops and Products* 50, 771–775. doi:10.1016/j.indcrop.2013.07.039
- Leofanti, G., Padovan, M., Tozzola, G., Venturelli, B., 1998. Surface area and pore texture of catalysts. *Catalysis Today* 41, 207–219. doi:10.1016/S0920-5861(98)00050-9
- Lercher, J.A., Gründling, C., Eder-Mirth, G., 1996. Infrared studies of the surface acidity of oxides and zeolites using adsorbed probe molecules. *Catalysis Today* 27, 353–376. doi:10.1016/0920-5861(95)00248-0
- Li, X., Lu, G., Guo, Y., Guo, Y., Wang, Y., Zhang, Z., Liu, X., Wang, Y., 2007. A novel solid superbase of Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and its catalytic performance for the transesterification of soybean oil to biodiesel. *Catalysis Communications* 8, 1969–1972. doi:10.1016/j.catcom.2007.03.013
- Lin, B., Wang, R., Lin, J., Du, S., Yu, X., Wei, K., 2007. Preparation of chlorine-free alumina-supported ruthenium catalyst for ammonia synthesis base on RuCl<sub>3</sub> by hydrazine reduction. *Catalysis Communications* 8, 1838–1842. doi:10.1016/j.catcom.2007.02.021
- Liu, X., Piao, X., Wang, Y., Zhu, S., 2008. Calcium Ethoxide as a Solid Base Catalyst for the Transesterification of Soybean Oil to Biodiesel. *Energy & Fuels* 22, 1313–1317. doi:10.1021/ef700518h
- Luisa Marin, M., Hallett-Tapley, G.L., Impellizzeri, S., Fasciani, C., Simoncelli, S., Netto-Ferreira, J.C., Scaiano, J.C., 2014. Synthesis, acid properties and catalysis by

niobium oxide nanostructured materials. *Catal. Sci. Technol.* 4, 3044–3052. doi:10.1039/C4CY00238E

Lutz, A., 2008. Óleos e gorduras, in: *Métodos físicos-químicos para análise de Alimentos*. p. 589–625. doi:10.1017/CBO9781107415324.004

Machado, N.R.C.F., Rizzo, R.C.P., Peguin, R.P.S., 1999. Performance of Catalysts with Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> for Hydrogen Production.

MacKenzie, K.J., Temuujin, J., Smith, M., Angerer, P., Kameshima, Y., 2000. Effect of mechanochemical activation on the thermal reactions of boehmite ( $\gamma$ -AlOOH) and  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *Thermochimica Acta* 359, 87–94. doi:10.1016/S0040-6031(00)00513-X

MacKenzie, K.J.D., Temuujin, J., Okada, K., 1999. Thermal decomposition of mechanically activated gibbsite. *Thermochimica Acta* 327, 103–108. doi:10.1016/S0040-6031(98)00609-1

Margaretha, Y.Y., Prastyo, H.S., Ayucitra, A., Ismadji, S., 2012. Calcium oxide from Pomacea sp. shell as a catalyst for biodiesel production. *International Journal of Energy and Environmental Engineering* 3, 33. doi:10.1186/2251-6832-3-33

Martinelli, A.C., Barrada, R.V., Ferreira, S.A.D., Freitas, M.B.J.G. de, Lelis, M. de F.F., 2014. Evaluation of the leached cadmium and nickel from the degradation of nickel-cadmium batteries in a column of soil. *Química Nova* 37, 465–472. doi:10.5935/0100-4042.20140073

Mendes, F.M.T., Perez, C.A., Soares, R.R., Noronha, F.B., Schmal, M., 2003. Ammonium complex of niobium as a precursor for the preparation of Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts. *Catalysis Today* 78, 449–458.

Mirghiasi, Z., Bakhtiari, F., Darezereshki, E., Esmaeilzadeh, E., 2014. Preparation and characterization of CaO nanoparticles from Ca(OH)<sub>2</sub> by direct thermal decomposition method. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 20, 113–117. doi:10.1016/j.jiec.2013.04.018

Møller, A., 2011. Fatty Acid Molecular Weights and Conversion Factors. Institution Danish Food Informatics Department Scientific research, Denmark.

Monteiro, M.A.F., 2005. *Investigação Fotoluminescente de Sistemas Contendo Alumina Dopada com Íons Terras Raras: Preparados Pelos Métodos Cerâmico, Combustão e Pechini*. Universidade De São Paulo.

Moreno, E.L., Rajagopal, K., 2009. Desafios da acidez na catálise em estado sólido. *Química Nova* 32, 538–542. doi:10.1590/S0100-40422009000200044

Moriyasu, H., Koshi, K., Sato, A., Suzuki, T., Nakagaito, A., Kouzu, M., 2012. Preparation-of-CaO-catalyst-from-calcined-limestone-by-mechanical-grinding-for-biodiesel-production\_2012\_Nihon-Enerugi-Gakkaishi-Journal-of-the-Japan-Institute-of-Energy.pdf. *Journal of the Japan Institute of Energy* 91, 495–502.

- Muuse, B.G., Petrus Cuperus, F., Derksen, J.T.P., 1992. Composition and physical properties of oils from new oilseed crops. *Industrial Crops and Products* 1, 57–65. doi:10.1016/0926-6690(92)90046-X
- Nakamoto, K., 1986. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, Elements*. doi:10.1021/ja00904a075
- Nowak, I., Ziolk, M., 1999. Niobium Compounds: Preparation, Characterization, and Application in Heterogeneous Catalysis. *Chemical reviews* 99, 3603–3624.
- Pai, Y.-H., Fang, S.-Y., 2013. Preparation and characterization of porous Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> photocatalysts with CuO, NiO and Pt cocatalyst for hydrogen production by light-induced water splitting, *Journal of Power Sources*. doi:10.1016/j.jpowsour.2012.12.078
- Passos, F.B., Aranda, D.A.G., Soares, R.R., Schmal, M., 1998. Effect of preparation method on the properties of Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> promoted platinum catalysts. *Catalysis Today* 43, 3–9.
- Pereira, M. da S.C., 2010. *Caracterização de Catalisadores usados na Oleoquímica*. Tese (Doutorado), Brasília-DF, Universidade de Brasília.
- Peri, J.B., 1965. A Model for the Surface of Y-Alumina ' 809, 220–230.
- Prado, C.M.R., Alves, M.I.R., Leles, M.I.G., Medeiros, R.I., Otto, C.R.N., Damasceno, F.C., Brait, C.H.H., Franco, P.I.B.M., Antoniosi Filho, N.R., 2012. Estudo da ativação ácida e tratamento térmico de bauxita extraída de jazidas em Minas Gerais, Brasil. *Cerâmica* 58, 111–117. doi:10.1590/S0366-69132012000100018
- Qi, W., Tinnenbroek-Capel, I.E.M., Schaart, J.G., Huang, B., Cheng, J., Visser, R.G.F., Van Loo, E.N., Krens, F.A., 2014. Regeneration and transformation of *Crambe abyssinica*. *BMC plant biology* 14, 235. doi:10.1186/s12870-014-0235-1
- Ranucci, C.R., Alves, H.J., Kugelmeier, C.L., Santos, K.G. dos, 2013. Desempenho do catalisador KF-SiO<sub>2</sub> na síntese de biodiesel. *Revista Brasileira de Energias Renováveis* 2. doi:10.5380/rber.v2i2.33804
- Rinaldi, R., Schuchardt, U., 2004. Factors responsible for the activity of alumina surfaces in the catalytic epoxidation of cis-cyclooctene with aqueous H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. *Journal of Catalysis* 227, 109–116.
- Rinaldi, R., Fujiwara, F.Y., Hölderich, W., Schuchardt, U., 2006. Tuning the acidic properties of aluminas via sol-gel synthesis: New findings on the active site of alumina-catalyzed epoxidation with hydrogen peroxide. *Journal of Catalysis* 244, 92–101. doi:10.1016/j.jcat.2006.08.024
- Rinaldi, R., Schuchardt, U., 2004. Factors responsible for the activity of alumina surfaces in the catalytic epoxidation of cis-cyclooctene with aqueous H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. *Journal of Catalysis* 227, 109–116. doi:10.1016/j.jcat.2004.06.028

- Rinaldi, R., Schuchardt, U., 2005. On the paradox of transition metal-free alumina-catalyzed epoxidation with aqueous hydrogen peroxide. *Journal of Catalysis* 236, 335–345. doi:10.1016/j.jcat.2005.10.007
- Rivero, E., Marder, L., Ferrão, M., 2008. Applied clean technologies to the study of pharmaceutical formulations. ... Management. Rio de ....
- Rocha, a, Farojr, a, Oliviero, L., Vangestel, J., Mauge, F., 2007. Alumina-, niobia-, and niobia/alumina-supported NiMoS catalysts: Surface properties and activities in the hydrodesulfurization of thiophene and hydrodenitrogenation of 2,6-dimethylaniline. *Journal of Catalysis* 252, 321–334. doi:10.1016/j.jcat.2007.09.012
- Rosa, H.A., Wazilewski, W.T., Secco, D., Chaves, L.I., Veloso, G., de Souza, S.N.M., da Silva, M.J., Santos, R.F., 2014. Biodiesel produced from crambe oil in Brazil—A study of performance and emissions in a diesel cycle engine generator. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 38, 651–655. doi:10.1016/j.rser.2014.07.013
- Schäfer, H., Gruehn, R., Schulte, F., 1966. The Modifications of Niobium Pentoxide. *Angewandte Chemie International Edition in English* 5, 40–52. doi:10.1002/anie.196600401
- Schmal, M., 2011. *Catálise Heterogênea*. Rio de Janeiro,.
- Shirai, T., Watanabe, H., Fuji, M., Takahashi, M., 2009. Structural Properties and Surface Characteristics on Aluminum Oxide Powders. *Annual Report of the Advanced Ceramics Research Center Nagoya Institute of Technology* 9, 23–31.
- Shriver, D.F., Atkins, P. w., 1999. *Inorganic Chemistry*, Third. ed. Press, Oxford University, New York.
- Silva, C.L.T. da, Zotin, J.L., Camorim, V.L.L., Faro Jr., A.C., Rocco, M.L.M., 1998. Preparo de óxido de nióbio suportado em alumina por deposição química em fase vapor: caracterização por espectroscopia vibracional e termogravimetria. *Química Nova* 21, 157–163. doi:10.1590/S0100-40421998000200010
- Sing, K.S.W., Haul, R.A.W., Pierotti, R.A., Moscou, L., Rouquérol, J., Everett, D.H., 1985. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984). *Pure and Applied Chemistry* 57, 603–619. doi:10.1351/pac198557040603
- Soares, A.B., Silva, P.R.N. da, Stumbo, A.M., Freitas, J.C.C., 2012. Emprego de catalisadores heterogêneos de CaO e SnO<sub>2</sub> suportados em cinza de casca de arroz na obtenção de biodiesel. *Química Nova* 35, 268–273. doi:10.1590/S0100-40422012000200007
- Sobrinho, R.R., 2006. Síntese de aluminas sol-gel: correlação das propriedades texturais, estruturais, morfológicas e químicas da alumina com a reatividade na epoxidação catalítica de olefinas. Tese de Doutorado. Universidade Estadual de Campinas -Campinas-SP-2006.

- Soled, S., 1983.  $\gamma$ -Alp03 viewed as a defect oxyhydroxide. *Journal of Catalysis* 81, 252–257. doi:10.1016/0021-9517(83)90163-X
- Stuart, B.H., 2004. *infrared spectroscopy fundamentals and applications*.
- Suhu, K., Oksida, P., Cao, C., Nb, /, Atas, K., Biodiesel, P., Wong, Y.C., Tan, Y.P., Taufiq-Yap, Y.H., Ramli, I., 2014. Effect of Calcination Temperatures of CaO/Nb 2 O 5 Mixed Oxides Catalysts on Biodiesel Production. *Sains Malaysiana* 43, 783–790.
- Tanabe, K., 1999. Industrial application of solid acid–base catalysts. *Applied Catalysis A: General* 181, 399–434. doi:10.1016/S0926-860X(98)00397-4
- Tang, S., Zhao, H., Song, Z., Olubajo, O., 2013. Glymes as benign co-solvents for CaO-catalyzed transesterification of soybean oil to biodiesel. *Bioresource technology* 139, 107–12. doi:10.1016/j.biortech.2013.04.022
- Tsuchida, T., Horigome, K., 1995. The effect of grinding on the thermal decomposition of alumina monohydrates,  $\alpha$ - and  $\beta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · H<sub>2</sub>O. *Thermochimica Acta* 254, 359–370. doi:10.1016/0040-6031(94)02052-P
- Tsyganenko, A.A., Filimonov, V.N., 1973. Infrared spectra of surface hydroxyl groups and crystalline structure of oxides. *Journal of Molecular Structure* 19, 579–589. doi:10.1016/0022-2860(73)85136-1
- Tsyganenko, A.A., Pozdnyakov, D.V., Filimonov, V.N., 1975. Infrared study of surface species arising from ammonia adsorption on oxide surfaces. *Journal of Molecular Structure* 29, 299–318. doi:10.1016/0022-2860(75)85038-1
- Uekawa, N., Kudo, T., Mori, F., Wu, Y.J., Kakegawa, K., 2003. Low-temperature synthesis of niobium oxide nanoparticles from peroxo niobic acid sol. *Journal of colloid and interface science* 264, 378–84. doi:10.1016/S0021-9797(03)00460-0
- Umdu, E.S., Tuncer, M., Seker, E., 2009. Transesterification of *Nannochloropsis oculata* microalga's lipid to biodiesel on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> supported CaO and MgO catalysts. *Bioresource Technology* 100, 2828–2831.
- Visentainer, J.V., Franco, M.R.B., 2006. *Ácidos Graxos em Óleos e Gorduras: Identificação e Quantificação*. Varela, São Paulo.
- Visentainer, J.V., Júnior, O. de O.S., 2013. *Produção e Controle de Qualidade do Biodiesel de Óleos e Gorduras*. Maringá-Pr.
- Wachs, I.E., 1995. Infrared spectroscopy of supported metal oxide catalysts. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 105, 143–149. doi:10.1016/0927-7757(95)03325-5
- Wachs, I.E., Deo, G., Vuurman, M.A., Hu, H., Kim, D.S., Jehng, J.-M., 1993. Molecular design of supported metal oxide catalysts: An initial step to theoretical models. *Journal of Molecular Catalysis* 82, 443–455. doi:10.1016/0304-5102(93)80046-W

- Wachs, I.E., Goutam, D., 1994. Reactivity of Supported Vanadium Oxide Catalysts: The Partial Oxidation of Methanol. *Journal of Catalysis* 146, 323–334. doi:10.1006/jcat.1994.1071
- Wachs, I.E., Jehng, J.-M., Deo, G., Hu, H., Arora, N., 1996. Redox properties of niobium oxide catalysts. *Catalysis Today* 28, 199–205. doi:10.1016/0920-5861(95)00229-4
- Wazilewski, W.T., Bariccatti, R.A., Martins, G.I., Secco, D., Souza, S.N.M. de, Rosa, H.A., Chaves, L.I., 2013. Study of the methyl crambe (*Crambe abyssinica* Hochst) and soybean biodiesel oxidative stability. *Industrial Crops and Products* 43, 207–212. doi:10.1016/j.indcrop.2012.07.046
- Weij, Z., Xu, C., Li, B., 2009. Application of waste eggshell as low-cost solid catalyst for biodiesel production. *Bioresource technology* 100, 2883–5. doi:10.1016/j.biortech.2008.12.039
- Weissman, J.G., Ko, E.I., 1990. Structures of niobium pentoxide and their implications chemical behavior. *Catalysis Today* 8, 27–36.
- Witoon, T., Bumrungsalee, S., Vathavanichkul, P., Palitsakun, S., Saisriyoot, M., Faungnawakij, K., 2014. Biodiesel production from transesterification of palm oil with methanol over CaO supported on bimodal meso-macroporous silica catalyst. *Bioresource technology* 156, 329–34. doi:10.1016/j.biortech.2014.01.076
- Xia, W.S., Wan, H.L., Chen, Y., 1999. Cluster model study on the surface interactions of  $\gamma$ -alumina-supported metal oxides. *Journal Molecular Catalysis A: Chemical* 138, 185–195.
- Xie, W., Li, H., 2006. Alumina-supported potassium iodide as a heterogeneous catalyst for biodiesel production from soybean oil. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 255, 1–9. doi:10.1016/j.molcata.2006.03.061
- Xie, Y.-C., Tang, Y.-Q., 1990. Spontaneous Monolayer Dispersion of Oxides and Salts onto Surfaces of Supports: Applications to Heterogeneous Catalysis. *Advances in Catalysis* 37, 1–43. doi:10.1016/S0360-0564(08)60362-4
- Yao, X., Gao, F., Dong, L., 2013. The application of incorporation model in  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> supported single and dual metal oxide catalysts: A review. *Chinese Journal of Catalysis* 34, 1975–1985. doi:10.1016/S1872-2067(12)60708-6
- Yoosuk, B., Udomsap, P., Puttasawat, B., Krasae, P., 2010. Improving transesterification activity of CaO with hydration technique. *Bioresource technology* 101, 3784–6. doi:10.1016/j.biortech.2009.12.114
- Zabeti, M., Daud, W.M.A.W., Aroua, M.K., 2009. Optimization of the activity of CaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst for biodiesel production using response surface methodology. *Applied Catalysis A: General* 366, 154–159. doi:10.1016/j.apcata.2009.06.047
- Zabeti, M., Daud, W.M.A.W., Aroua, M.K., 2010. Biodiesel production using alumina-supported calcium oxide: An optimization study. *Fuel Processing Technology* 91, 243–248. doi:10.1016/j.fuproc.2009.10.004

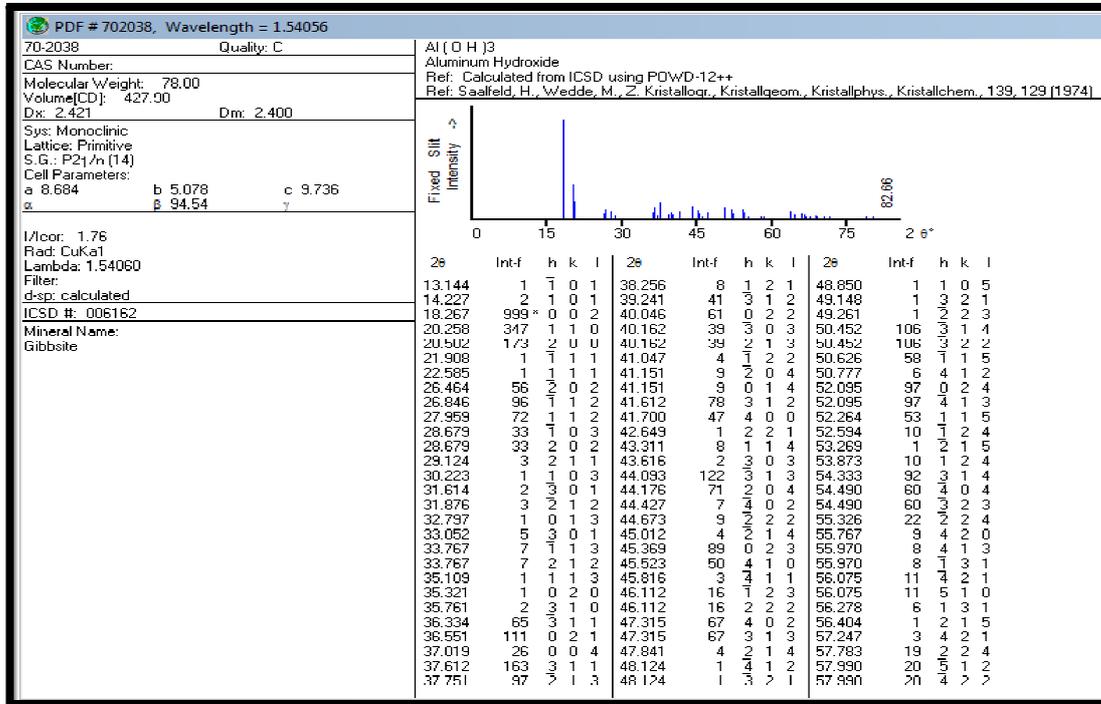
---

Zhou, Y., Qiu, Z., Lü, M., Zhang, A., Ma, Q., 2008. Preparation and characterization of porous Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> nanoparticles. *Materials Research Bulletin* 43, 1363–1368. doi:10.1016/j.materresbull.2007.06.053

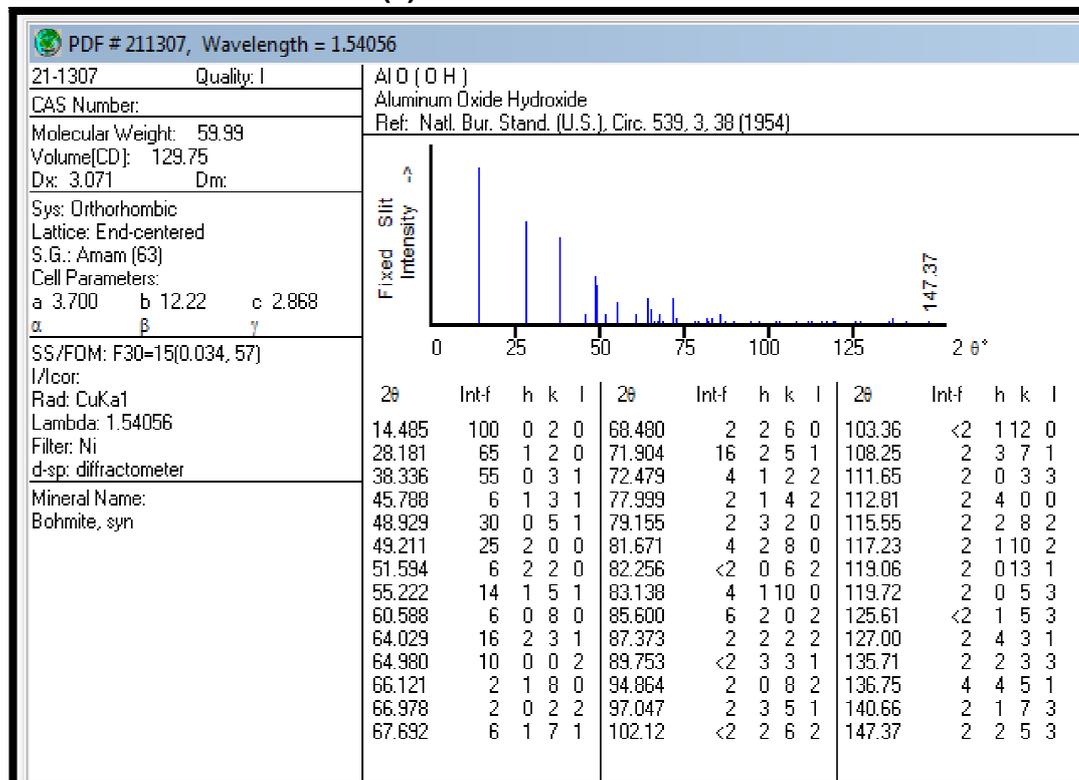
Zhu, H., Wu, Y., Zhao, X., Wan, H., Yang, L., Hong, J., Yu, Q., Dong, L., Chen, Y., Jian, C., Wei, J., Xu, P., 2006. Influence of impregnation times on the dispersion of CuO on anatase. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 243, 24–30. doi:10.1016/j.molcata.2005.08.021

## 8. ANEXOS

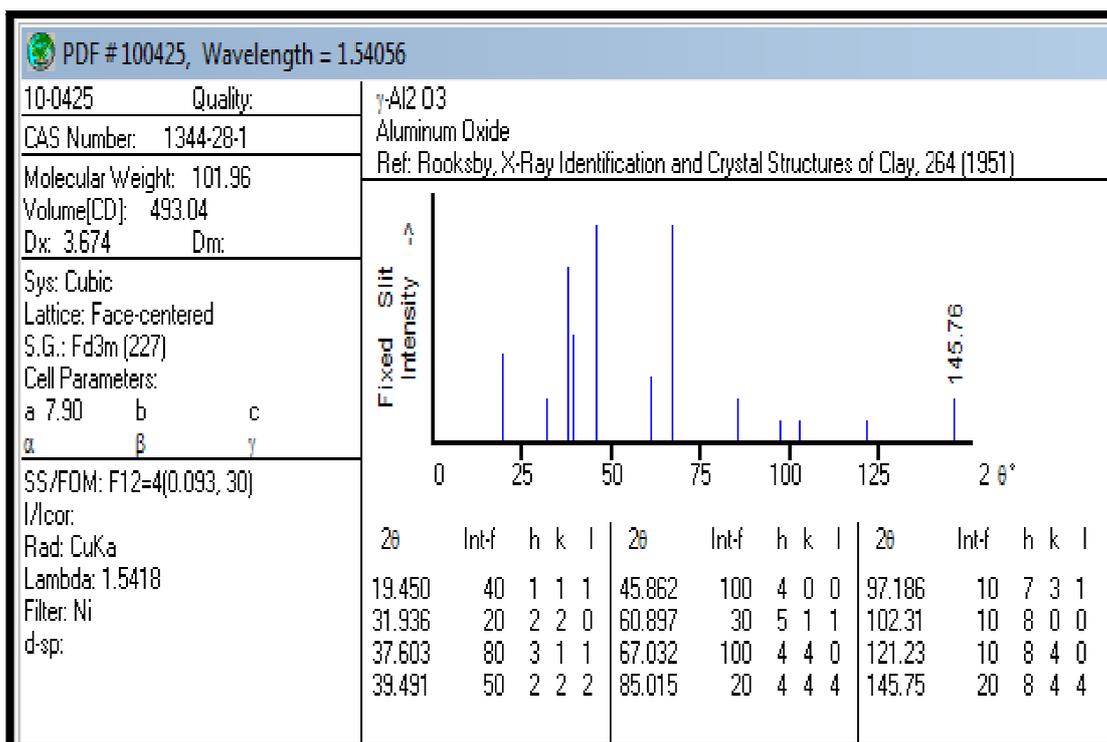
### 8.1 Difratomogramas obtidos da base de dados JCPDS usando software PCPDFwin



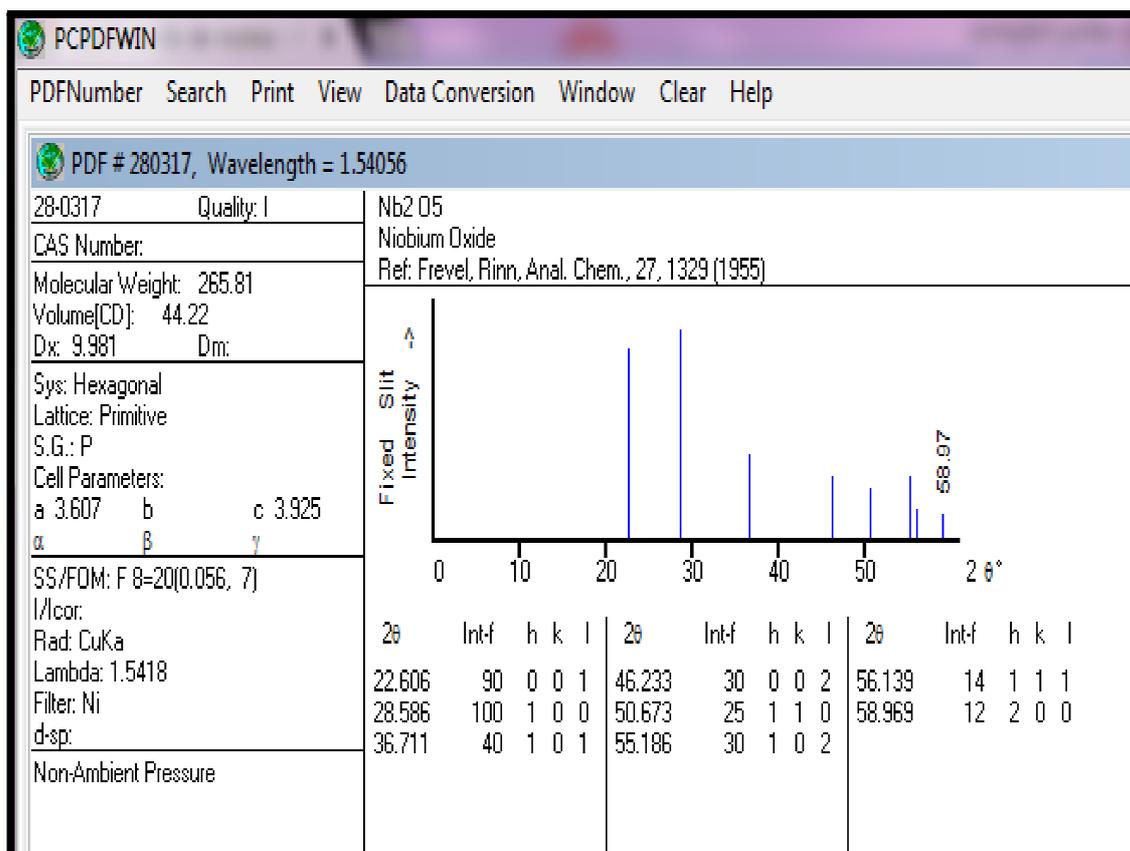
(a) Gibbsita JCPDS: 70-2038



(b) Boehmita JCPDS: 21-1307



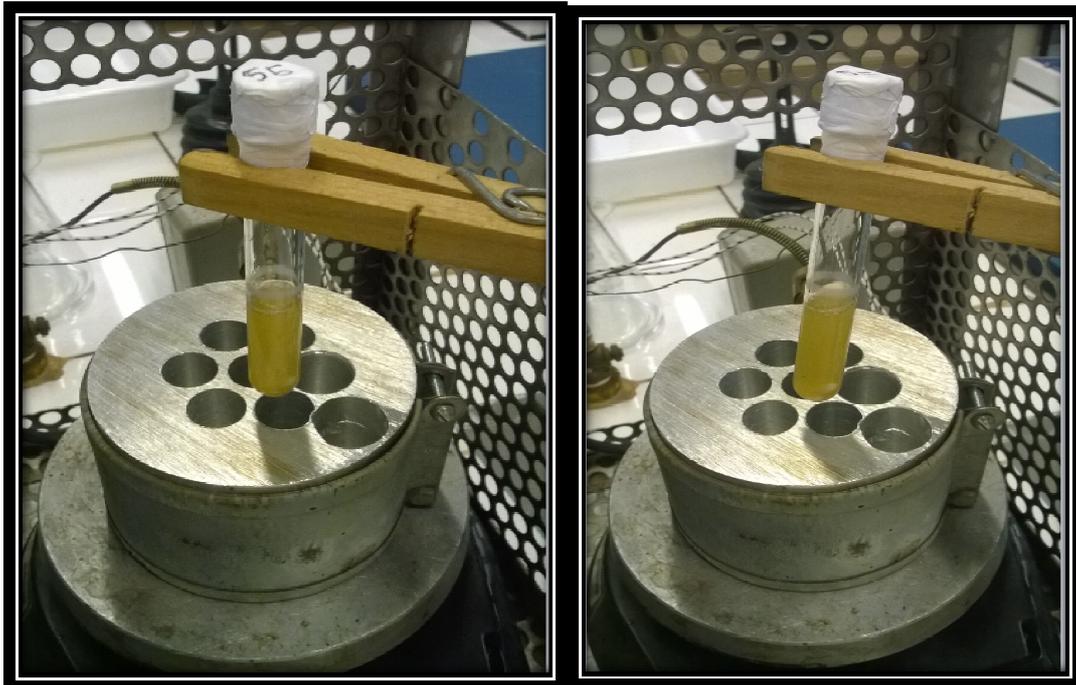
(c) Gama alumina JCPDS: 10-0425

(d) Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> JCPDS: 28-0317

## Fotos da unidade experimental



(a)



(b)

(c)

(a) Foto da unidade experimental;  
(b) e (c) Sistema de aquecimento, agitação e microreator