

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE LORENA

CELSO LUIZ DE AQUINO SANTOS

Avaliação das condições de preparo de catalisadores heteropolíácidos suportados sobre
 Nb_2O_5 para utilização na transesterificação de óleo de Macaúba

Lorena

2019

CELSO LUIZ DE AQUINO SANTOS

Avaliação das condições de preparo de catalisadores heteropoliácidos suportados sobre
Nb₂O₅ para utilização na transesterificação de óleo de Macaúba

Monografia apresentada à Escola de Engenharia de
Lorena da Universidade de São Paulo para obtenção
do título de Engenheiro Químico

Orientador: Profa. Dra. Livia Melo Carneiro

Versão Original

Lorena

2019

AUTORIZO A REPRODUÇÃO E DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE

Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema Automatizado
da Escola de Engenharia de Lorena,
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

Santos, Celso Luiz de Aquino
Avaliação das condições de preparo de catalisadores heteropolyácidos suportados sobre Nb₂O₅ para utilização na transesterificação de óleo de Macaúba / Celso Luiz de Aquino Santos; orientadora Livia Melo Carneiro. - Lorena, 2019.
81 p.

Monografia apresentada como requisito parcial para a conclusão de Graduação do Curso de Engenharia Química - Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo. 2019

1. Biodiesel. 2. Catalisadores. 3. Macaúba. 4. Transesterificação. 5. H₃PW₁₂O₄₀. I. Título. II. Carneiro, Livia Melo, orient.

Aos meus pais e avós. A Deus, que é Pai-Mãe.

AGRADECIMENTOS

À minha família, por todo o suporte e compreensão por minha escolha de cursar uma segunda graduação após os trinta anos de idade.

À Prof.^a Dr.^a Lívia Melo Carneiro, por todo o apoio e orientação desde o primeiro ano de faculdade.

Ao Prof. Dr. João Paulo Alves Silva, que um dia foi meu aluno e que foi meu professor e apoiador ao longo desse curso de engenharia.

Aos professores da Escola de Engenharia de Lorena (EEL), em especial àqueles que reencontrei mais de uma década depois de também terem sido meus professores no COTEL: Graziela, Maria da Rosa, Darcy, Luiz Carlos, Messias, Romeiro, Humberto, Sodero.

Aos professores da EEL, que foram fundamentais nesse caminho de graduação: Elisângela, Eduardo Triboni, Estaner, Gabrielle, Bertha, Pedro Arce, Pedro Carlos, Silvio Silvério, Flávio, Amilton, Domingos, Patrícia.

Aos amigos que fiz nesse caminho na EEL.

Aos colegas de laboratório, seja da época da IC, do estágio ou das pesquisas para este TCC.

A todos que contribuíram, direta ou indiretamente, com este trabalho.

*All the world is made of faith, and trust, and
pixie dust.*

(Sir J.M. Barrie, Peter Pan)

RESUMO

SANTOS, C. L. A. Avaliação das condições de preparo de catalisadores heteropolíácidos suportados sobre Nb₂O₅ para utilização na transesterificação de óleo de Macaúba. 2019. 81 p. Monografia (Graduação em Engenharia Química) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2019.

O principal processo de produção de biodiesel consiste na alcoólise de óleos vegetais, mediante catalisadores homogêneos alcalinos; no entanto, este processo requer matéria-prima com baixo conteúdo de água e ácidos graxos livres a fim de evitar reações de saponificação. Como alternativa ao uso de catalisadores alcalinos homogêneos, a utilização de catalisadores heterogêneos ácidos tem se mostrado uma estratégia promissora para a produção de biodiesel. Dentro deste contexto, o presente trabalho teve como objetivo principal o estudo das condições de preparo do catalisador heteropolíácido 20% (m/m) H₃PW₁₂O₄₀/Nb₂O₅ em reações de transesterificação do óleo de macaúba com etanol. Utilizou-se o método de superfície de resposta para avaliar a temperatura (entre 300°C a 641°C) e o tempo de tratamento térmico (entre 1h a 7,8h), bem como o número de etapas de impregnação sucessiva do suporte, obtendo-se 543°C, 3h e 3 etapas de impregnação sucessivas como as possíveis melhores condições de preparo do catalisador. Os catalisadores preparados foram avaliados quanto ao desempenho em reações de transesterificação e na lixiviação da fase ativa do catalisador no meio reacional. Conversão de 78,9% e lixiviação mínima de 4,6% foram obtidas nas condições de estudo utilizadas, bem como três reciclos sucessivos com conversões de 77,2%, 76,1% e 75,2%.

Palavras-chave: Biodiesel, catalisadores, H₃PW₁₂O₄₀, Macaúba, Transesterificação.

ABSTRACT

SANTOS, C. L. A. **Assessment of preparation conditions of heteropolyacid catalysts supported on Nb₂O₅ for transesterification of macaw palm oil.** 2019. 81 p. Monography (Undergraduate work in Chemical Engineering) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2019.

The main production process for biodiesel consists in vegetal oil alcoholysis in the presence of alkaline homogeneous catalysts; however, this process requires raw material with low water and low free fat acids index in order to avoid saponification reactions. As an alternative to alkaline homogeneous catalysts, the use of acid heterogeneous catalysts is a promising strategy to produce biodiesel. In this context, this work aimed at studying the preparation conditions of the heteropolyacid catalyst H₃PW₁₂O₄₀ (20% w/w) supported on Nb₂O₅ in transesterification reactions of macaw palm oil and ethanol. The response surface methodology was used to study the thermal treatment temperature (from 300°C to 641°C) and time (from 1h to 7,8h), as well as the number of successive impregnations of the support, achieving 543°C, 3h e 3 successive impregnations as possible best preparation conditions. The catalysts were assessed according to their results on transesterification reactions and the leaching of the active phase of the catalyst in the reaction medium. The conversion of 78,9% with a leaching of 4,6% were achieved in the conditions used for this study, as well as three successive recycle reactions with conversions of 77,2%, 76,1% and 75,2%.

Keywords: Biodiesel, catalysts, H₃PW₁₂O₄₀, Macaw Palm, Transesterification.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Transesterificação do Triglicerídeo com álcool na presença de catalisador.....	22
Figura 2 - Composição em ácidos graxos do óleo de macaúba	25
Figura 3 - Possíveis caminhos para se preparar um catalisador heterogêneo	28
Figura 4 - Difratogramas de raio-X (XRD) dos catalisadores 20% H ₃ PW ₁₂ O ₄₀ /Nb ₂ O ₅ preparados por impregnação via seca.....	46
Figura 5 - Micrografias do catalisador 8 em ampliações de 100 (A), 500 (B), 1500 (C) e 5000 vezes (D) vezes.....	47
Figura 6 - Curva de calibração do HPW a diferentes concentrações. Gráfico concentração x absorbância	48
Figura 7 - Gráficos de Pareto representando as estimativas dos efeitos a 95% de confiança para a variável resposta conversão em ésteres de etila (a) e lixiviação (b).....	52
Figura 8 - Difratogramas de Raios-X (XRD) dos catalisadores 20% H ₃ PW ₁₂ O ₄₀ /Nb ₂ O ₅ preparados por impregnação seca.	56
Figura 9 - Gráficos de Pareto representando as estimativas dos efeitos a 95% de confiança para a variável resposta conversão em ésteres de etila (a) e lixiviação (b) para o segundo planejamento.	59
Figura 10 - Superfícies de Resposta para a conversão em ésteres de etila (a) e lixiviação (b).....	62
Figura 11 – Reações de decomposição do ácido fosfotungstico	65

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Padrões de Qualidade do Biodiesel.....	23
Tabela 2 - Matriz experimental do planejamento Fatorial 2 ³ com triplicata no ponto central para avaliação do preparo dos catalisadores heteropolíácidos.....	36
Tabela 3 - Matriz experimental do planejamento Fatorial 2 ² com estrela rotacional e triplicata no ponto central para avaliação do preparo dos catalisadores heteropolíácidos.....	37
Tabela 4 - Caracterização do Óleo de Macaúba.....	43
Tabela 5 - Teor de acidez titulável dos catalisadores preparados de acordo com o planejamento 2 ³ com triplicata no ponto central.	45
Tabela 6 - Curva de calibração: Concentração x Absorbância; realizada em duplicata.....	48
Tabela 7 - Absorbância a 250 nm, concentração do ânion PW12040 – 3 (mg/L) e lixiviação (%), dos catalisadores preparados de acordo com o planejamento experimental 2 ³ com triplicata no ponto central.....	49
Tabela 8 - Conversão de óleo macaúba em ésteres etílicos.	50
Tabela 9 - Análise de variância dos efeitos principais e de interações das variáveis Número de Impregnações, Temperatura de Calcinação e Tempo de Calcinação sobre a Conversão em Ésteres de Etila.....	53
Tabela 10 - Análise de variância dos efeitos principais e de interações das variáveis Número de Impregnações, Temperatura de Calcinação e Tempo de Calcinação sobre a Lixiviação.....	54
Tabela 11 - Teor de acidez titulável dos catalisadores do segundo planejamento.	55
Tabela 12 - Lixiviação da fase ativa do meio reacional e conversão de óleo macaúba em ésteres etílicos para os catalisadores do segundo planejamento.....	58
Tabela 13 - Análise de variância dos efeitos e de interações das variáveis Temperatura de Calcinação e Tempo de Calcinação sobre a Conversão em Ésteres de Etila.....	60
Tabela 14 - Análise de variância dos efeitos e de interações das variáveis Temperatura de Calcinação e Tempo de Calcinação sobre a Lixiviação.....	61
Tabela 15 – Confirmação dos valores preditos no modelo estatístico para lixiviação da fase ativa do meio reacional e conversão de óleo macaúba em ésteres etílicos.	65
Tabela 16 - Lixiviação da fase ativa do meio reacional e conversão de óleo macaúba em ésteres etílicos para o catalisador 23 no primeiro uso e nos usos de reciclo.	66

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	19
1.1 Justificativa.....	19
1.2 Objetivos	20
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	21
2.1 O biodiesel e sua produção.....	21
2.2 Óleo de macaúba na produção de biodiesel.....	24
2.3 Catálise heterogênea com heteropoliácido na produção de biodiesel	26
2.3.1 <i>Catálise heterogênea</i>	26
2.3.2 <i>Nb₂O₅</i> como suporte para catálise heterogênea ácida	26
2.3.3 <i>Heteropoliácido do tipo Keggin na catálise ácida</i>	27
2.4 Métodos de preparo de catalisadores	28
2.4.1 <i>Preparo de H₃PO₄-WO₃-Nb₂O₅ por síntese aquosa (suporte não pré-formado)</i>	29
2.4.2 <i>Preparo de H₃PW₁₂O₄₀/Nb₂O₅ por impregnação úmida (suporte pré-formado)</i>	29
2.4.3 <i>Preparo de H₃PW₁₂O₄₀/Nb₂O₅ por impregnação seca (suporte pré-formado)</i>	31
2.5 Influências da temperatura de calcinação	31
2.6 Lixiviação do H ₃ PW ₁₂ O ₄₀ do catalisador com suporte em Nb ₂ O ₅	32
2.7 DOE e MSR	33
3 MATERIAIS E MÉTODOS	35
3.1 Matéria prima	35
3.2 Desenvolvimento de catalisadores heteropoliácidos	35
3.3 Caracterização dos catalisadores	37
3.4 Produção de biodiesel.....	38
3.5 Purificação e caracterização do biodiesel	38
3.6 Análise da lixiviação da fase ativa do catalisador	39
3.7 Métodos analíticos.....	39
3.7.1 <i>Determinação do índice de acidez do catalisador</i>	39
3.7.2 <i>Determinação do índice de acidez do óleo de macaúba.</i>	40
3.7.3 <i>Determinação do volume dos poros do suporte e do catalisador</i>	41
3.7.4 <i>Difrataometria de raios-X (RDX)</i>	41
3.7.5 <i>Microscopia eletrônica de varredura (MEV/EDS)</i>	41
3.8 Análise dos resultados obtidos	41

4 RESULTADO E DISCUSSÃO	43
4.1 Caracterização do óleo de macaúba	43
4.2 Avaliação do número de impregnações, tempo e temperatura de tratamento térmico no preparo dos catalisadores de acordo com planejamento fatorial 2^3	44
4.2.1 <i>Caracterização dos catalisadores heteropoliácidos</i>	44
4.2.2 <i>Avaliação dos catalisadores preparados de acordo com o planejamento fatorial 2^3 sobre a transesterificação do óleo de macaúba</i>	50
4.3 Avaliação do preparo dos catalisadores de acordo com o planejamento fatorial 2^2 com estrela rotacional.....	54
4.3.1 <i>Caracterização dos catalisadores heteropoliácidos</i>	55
4.3.2 <i>Avaliação dos catalisadores preparados de acordo com planejamento fatorial 2^2 com estrela rotacional sobre a transesterificação do óleo de macaúba</i>	57
4.4 Avaliação do desempenho do catalisador preparado de acordo com as condições preditas pelo planejamento experimental	63
4.4.1 <i>Avaliação do reuso do catalisador</i>	66
5 CONCLUSÃO.....	69
REFERÊNCIAS	71
APÊNDICE A – Análise MEV/EDS dos catalisadores preparados na 1 ^a etapa.....	77

1 INTRODUÇÃO

Tendo em vista que, cada vez mais, existe interesse em se substituir combustíveis fósseis por fontes de energia sustentáveis, sobretudo no setor automotivo, o estabelecimento de tecnologias viáveis e competitivas para se produzir biocombustíveis é de suma importância e tem sido o foco de diversas pesquisas nessa área. Entre essas tecnologias, a produção de biodiesel tem se destacado por apresentar elevado potencial de aplicação em larga escala. De acordo com Soares, Lacerda e Da Silva (2019), o biodiesel é produzido a partir da transesterificação dos triglicerídeos presentes em óleos de diversas origens a fim de se obter ésteres de ácidos graxos que, após passarem pelo processo adequado de purificação, são utilizados em motores de ignição por compressão (ciclo Diesel).

De forma a se promover essa transformação química, é necessária a presença de catalisadores. Catalisadores podem apresentar origem biológica, sendo enzimas um bom exemplo desse tipo de catalisador, ou origem inorgânica, sendo álcalis e ácidos fortes exemplos comuns. O processo mais utilizado atualmente para se produzir biodiesel tem como base o uso de catalisadores homogêneos alcalinos, capazes de gerar altas conversões em ésteres; contudo, para esse processo, é necessário o uso de óleos com baixo teor de água e ácidos graxos livres, de forma a se evitar reações de saponificação. A formação de sabão (ésteres metílicos) nesse processo resulta na redução da seletividade para ésteres, torna mais complexa a separação do produto e colabora para a formação de emulsões no processo de lavagem, o que traz a necessidade de incluir operações unitárias adicionais para remoção do catalisador (UCHOA, 2017).

1.1 Justificativa

Uma das opções que tem grande potencial para substituir o uso de catalisadores alcalinos homogêneos na produção do biodiesel são os catalisadores heterogêneos ácidos, uma vez que tais catalisadores podem tornar mínimas as questões relacionadas às etapas de lavagem do biodiesel, diminuindo as reações indesejáveis de saponificação, trazendo simplificação ao processo ao se diminuir o número de operações unitárias utilizadas e, desta forma, reduzindo os custos (SANTACESARIA et al., 2012; LIMA, 2018).

Entre as diferentes possibilidades de catalisadores heterogêneos ácidos, tais como óxidos, zeólicas, resinas ácidas, resinas sulfônicas de troca iônica, hidrocalcitas, materiais mesoestruturados, entre outros, especial atenção tem sido dada aos catalisadores heteropolíácidos suportados. Tais catalisadores demonstram bom potencial na utilização em reações de transesterificação de óleos com alto teor de acidez, sendo óleos brutos ricos em ácidos graxos e óleos residuais bons exemplos para esse tipo de óleo (CARDOSO, 2011; UCHOA, 2017).

1.2 Objetivos

O objetivo principal deste projeto foi o desenvolvimento de catalisadores ácidos heterogêneos utilizando o ácido fosfotúngstico ($H_3PW_{12}O_{40}$) a 20% (m/m) em um suporte de pentóxido de nióbio (Nb_2O_5) para o emprego em reações de transesterificação de óleo de Macaúba com alto teor de ácidos graxos livres, para a produção de biodiesel via rota etílica. A partir do objetivo principal, tiveram-se os objetivos específicos a seguir:

- a) Estudo da influência da temperatura e do tempo de tratamento térmico (calcinação) e do número de impregnações consecutivas no preparo dos catalisadores ácidos heterogêneos suportados sobre Nb_2O_5 utilizando o método de impregnação seca;
- b) Avaliação do desempenho destes catalisadores em reações de transesterificação de óleo de Macaúba com alto teor de acidez;
- c) Avaliação da estabilidade das melhores condições de preparado do catalisador em diversas reações de transesterificação sucessivas;
- d) Validação experimental do catalisador preparado de acordo com os parâmetros obtidos para o ponto ótimo teórico.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 O biodiesel e sua produção

O biodiesel é um tipo de combustível obtido a partir de fontes renováveis, isto é, óleos vegetais ou gordura animal, submetidos a uma reação de transesterificação, na qual, em presença de um catalisador, o óleo vegetal ou a gordura animal em questão reage com um álcool de modo a gerar o alquil éster correspondente e juntamente do glicerol, este, um coproducto da reação (KNOTHE; KRAHL; VAN GERPEN, 2015). Pode-se, portanto, dizer que o biodiesel é um mono-alquil éster de ácidos graxos, provindo de fontes renováveis (SOARES; LACERDA; DA SILVA, 2019).

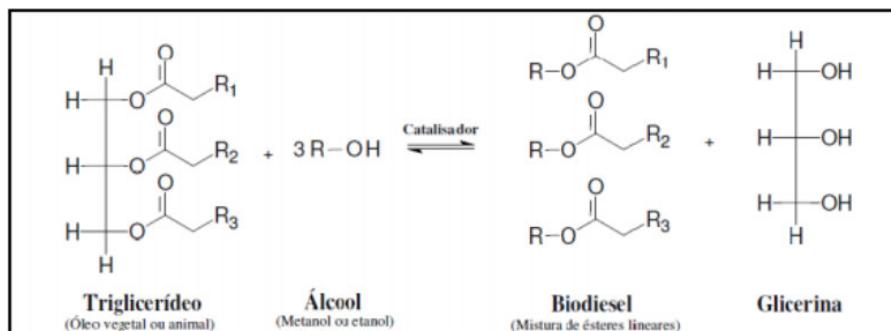
O biodiesel tem diversas vantagens na geração de energia quando comparado com o diesel do petróleo, uma vez que é biodegradável, atóxico, provém de fontes renováveis de energia e não contribui com emissões tóxicas; além disso, a performance do biodiesel no motor é muito similar à do diesel mineral no que diz respeito à potência e ao torque gerado, e devido ao fato de apresentar maior viscosidade, o biodiesel também lubrifica melhor o motor, por consequência se verifica menos danos às partes móveis do motor (LÔBO; FERREIRA; CRUZ, 2009).

Atualmente, há uma grande variedade de óleos vegetais que são utilizados ou podem ser utilizados para a produção de biodiesel; óleos e gorduras são substâncias hidrofóbicas e não solúveis em água compostas por um mol de glicerol e três mols de ácidos graxos, estes variam no tamanho da cadeia carbônica e no número de ligações insaturadas (RAMOS et al., 2017).

A transesterificação, também chamada de alcoólise, é a reação mais utilizada para a produção de biodiesel e nela é geralmente utilizado o metanol ou o etanol como o álcool – no Brasil, o etanol é mais barato, contudo, o etanol tem como grande desvantagem a dispersão da glicerina no biodiesel, dificultando sua separação – e se faz necessário um catalisador que acelera a velocidade da reação e melhora a conversão dos reagentes em produtos; uma vez que essa reação é reversível, costuma-se utilizar maior quantidade de álcool para levar o equilíbrio para o lado dos produtos (LÔBO; FERREIRA; CRUZ, 2009; RAMOS et al., 2017). A transesterificação é utilizada com a finalidade de diminuir a viscosidade dos óleos e gorduras (ANDRADE, 2017).

A Figura 1 traz a equação geral da transesterificação. A transesterificação consiste em diversas reações consecutivas e reversíveis. Di- e monoacilgliceróis são formados como intermediários na reação de transesterificação (KNOTHE; KRAHL; VAN GERPEN, 2015).

Figura 1 - Transesterificação do Triglycerídeo com álcool na presença de catalisador



Fonte: (CEOLIM, 2013.)

O procedimento para a reação pode ter de ser diferente dependendo se há presença de água ou ácidos graxos livres (*free fatty acids – FFA*); além disso, diversos fatores podem influenciar os resultados da reação de transesterificação, incluindo: o tipo de catalisador (ácido, alcalino, enzimático ou heterogêneo) e sua concentração, a proporção molar entre o álcool e o óleo vegetal, a temperatura, o tempo da reação, o grau de refinamento do óleo vegetal e o efeito da presença de água e de ácidos graxos livres (MEHER; SAGAR; NAIK, 2006; KNOTHE; KRAHL; VAN GERPEN, 2015).

Entre os tipos de catalisadores, os alcalinos homogêneos como hidróxido de sódio, metóxido de sódio, hidróxido de potássio e metóxido de potássio costumam ser os mais eficazes – com altos níveis de conversão de triglycerídeos – mas com desvantagens: consome muita energia, a recuperação do glicerol é difícil, o catalisador precisa ser recuperado do produto, a água residual alcalina precisa ser tratada, e água e ácidos graxos livres interferem na reação dando lugar à saponificação, o que consome o catalisador, diminui o rendimento e torna difícil a separação; por isso, se o óleo vegetal possuir água e/ou muitos ácidos graxos livres, a catálise ácida homogênea é a mais recomendada, mas ainda há diversas desvantagens anteriormente mencionadas, sobretudo a remoção do catalisar do produto (MEHER; SAGAR; NAIK, 2006; PUPO et al., 2011; MANSIR et al., 2017; ZIVKOVIC et al., 2017). E são justamente a possibilidade de reutilização do catalisador e a

simplificação do processo de purificação do biodiesel vantagens do uso da catálise heterogênea (LÔBO; FERREIRA; CRUZ, 2009; LIMA, 2018).

Após a transesterificação, tem-se uma mistura de ésteres, glicerol, álcool, catalisador e tri, di- e monoglicerídeos, por isso, é preciso fazer a purificação do biodiesel a fim de se separar os produtos não desejados; o glicerol, co-produto da reação, é separado e destinado a outros fins (LÔBO; FERREIRA; CRUZ, 2009; ZIVKOVIC, 2017; LIMA, 2018).

Procura-se obter o diesel purificado dentro das especificações nacionais para o produto. Na Tabela 1, encontram-se algumas especificações para o biodiesel no Brasil, na União Europeia e nos Estados Unidos.

Tabela 1 - Padrões de Qualidade do Biodiesel

Característica	Unidade	Brasil		EUA
		ANP 07/2008	UE EN 14214	ASTM D6751
Aspecto	---	Límpido e isento de impurezas	---	---
Massa Específica	kg/m ³	850-900 a 20°C	860-900 a 15°C	---
Viscosidade Cinemática a 40°C	mm ² /s	3,0-6,0	3,5-5,0	1,9-6,0
Ponto de fulgor, mín.	°C	100	120	130
Teor de Éster, mín.	% massa	96,5	96,5	---
Índice de acidez, máx.	mg KOH/g	0,50	0,5	0,5
Glicerina livre, máx.	% massa	0,02	0,02	0,02
Glicerina total, máx.	% massa	0,25	0,25	0,24
Metanol ou Etanol, máx.	% massa	0,20	0,20	---
Água, máx.	mg/kg	500	500	500

Fonte: (LÔBO; FERREIRA; CRUZ, 2009; ZIVKOVIC et al., 2017.)

2.2 Óleo de macaúba na produção de biodiesel

O biodiesel pode ser produzido a partir de óleos vegetais, gordura animal, escuma de esgoto, óleos e gorduras residuais (GONZALEZ et al., 2008; MANSIR et al., 2017). Óleos e gorduras são constituídos principalmente por triglicerídeos, estes, por sua vez, são triésteres originados por esterificações de ácidos graxos com glicerol; as cadeias carbônicas provenientes dos ácidos graxos correspondem a aproximadamente 95% da massa molecular dos triglicerídeos (RODRIGUES, 2007).

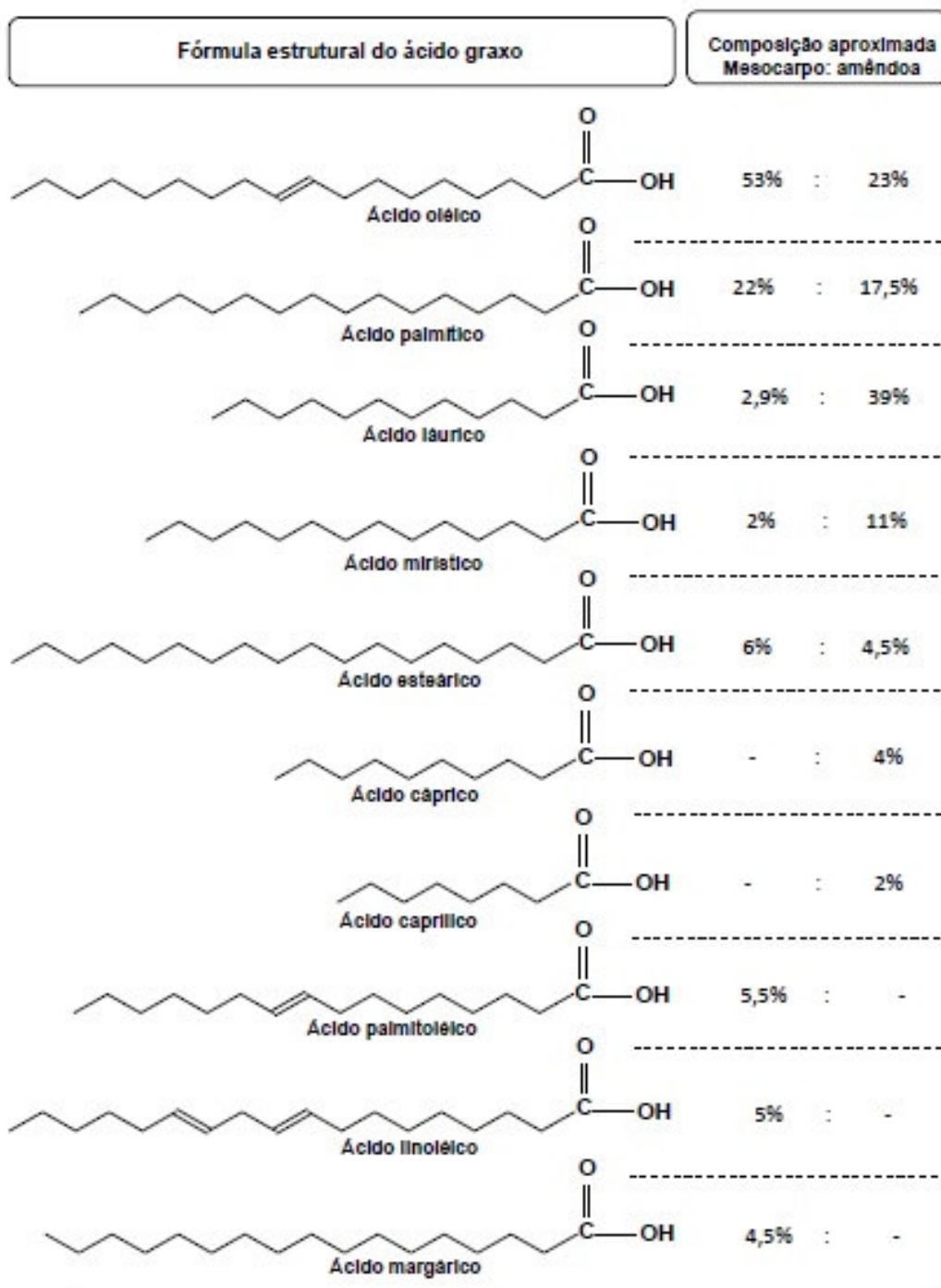
As propriedades físico-químicas dos óleos e gorduras dependem de fatores variados, como o número de átomos de carbono e de cadeias de carbonos dos ésteres dos triglycerídeos; algumas das propriedades usadas para a caracterização dos óleos e gorduras são: densidade relativa (g/cm^3); índice de saponificação (miligramas de KOH necessários para neutralizar ácidos graxos livres e saponificar um grama de óleo/gordura); índice de iodo (miligramas de iodo absorvidos por um grama de óleo/gordura); índice de peróxido (mol de oxigênio por 1000g de óleo/gordura); matéria insaponificável; índice de acidez (miligramas de KOH consumidas na neutralização dos ácidos livros presentes em um grama de óleo/gordura) (RODRIGUES, 2007; BREVES, 2018).

O óleo de macaúba é um desses óleos a partir dos quais é possível produzir biodiesel. A macaúba é o fruto do macaubeiro (*acrocomia aculeata*), tipo de palmeira nativa da América Latina e com presença abundante nas áreas de cerrado no Brasil nos Estados de Minas Gerais, Mato Grosso, Mato Grosso do Sul e Goiás; a macaúba é rica em ácido oleico e em ácido láurico, mas também possui outros ácidos graxos em sua composição, conforme mostrado na Figura 2 (RODRIGUES, 2007; FARIA, 2010; MACHADO, 2013; BREVES, 2018).

A macaúba possui enorme potencial como matéria prima para a fabricação de biodiesel no Brasil por diversos motivos, entre eles: tem alta produtividade, é de fácil extração e a produção de seu óleo possui baixo custo (FARIA, 2010).

Contudo, uma vez que o óleo de macaúba possui elevado índice de acidez, entre 10 e 91 mg KOH/g, sendo que os índices de acidez mais elevados são identificados no óleo da polpa dos frutos do macaubeiro, a reação de transesterificação por meio de catálise básica se torna inviável e é preciso fazer uso de outras formas, sendo a catálise ácida heterogênea uma delas (RIBEIRO et al., 2017).

Figura 2 - Composição em ácidos graxos do óleo de macaúba



Fonte: (RODRIGUES, 2007.)

2.3 Catálise heterogênea com heteropolíácido na produção de biodiesel

2.3.1 Catálise heterogênea

A catálise heterogênea pode acontecer por meio de catalisadores básicos, catalisadores ácidos e catalisadores enzimáticos (RAMOS et al., 2017). A catálise heterogênea é assim chamada pois o catalisador está em uma fase diferente dos reagentes, isso traz vantagens no que diz respeito à separação do catalisador do produto, uma vez que o processo é simplificado, e também outras vantagens como a fácil purificação dos monoésteres alquílicos, a possibilidade de reaproveitamento do catalisador, a diminuição de efluentes gerados e fácil recuperação e purificação da glicerina (CARDOSO, 2011; CORDEIRO et al., 2011; MANSIR et al., 2017; ZIVKOVIC et al., 2017).

Comumente, o catalisador está na fase sólida, enquanto os reagentes estão na fase líquida ou na fase gasosa; o catalisador, então, adsorve um ou mais reagentes que se difundem na superfície do catalisador (CARDOSO, 2011). Isso traz consequências para a velocidade da reação, por isso é preciso conhecer e compreender variáveis que fazem parte de um catalisador, tais como: tamanho de partícula; tamanho dos poros; área superficial; localização da fase ativa; interação da fase ativa com o suporte; propriedades mecânicas; estabilidade térmica (SCHMAL, 2011).

2.3.2 Nb₂O₅ como suporte para catálise heterogênea ácida

Os suportes podem ser classificados como naturais e sintéticos. A importância dos suportes para os catalisadores é muito relevante, uma vez que estes precisam possuir características como elevada estabilidade e resistência a ataques ácidos e à temperatura (SCHMAL, 2011).

O pentóxido de nióbio (Nb₂O₅) é uma excelente opção de suporte para catalisadores ácidos. O nióbio torna um catalisador estável, seletivo e ativo, devido à forte interação metal-suporte que este acarreta, o que é possível por causa das variações nas ligações nióbio-oxigênio (BRAGA, 2007; SOARES, 2017).

Além disso, o pentóxido de nióbio possui área superficial de aproximadamente 100m²g⁻¹, o que o torna um ótimo suporte para heteropolíácidos. O pentóxido de nióbio

também tem acidez elevada e pode ser um ótimo catalisador, seja puro ou em suporte, se tratado em temperaturas de 150 a 300°C (CALIMAN et al., 2010).

2.3.3 Heteropoliácido do tipo Keggin na catálise ácida

Heteropoliácidos são uma classe de óxidos metálicos mistos constituídos de heteropoliânions formados por um átomo central entre os quais os átomos constituintes mais comuns são o molibdênio e tungstênio. O heteropoliácido do tipo Keggin possui a fórmula geral $H_nXM_{12}O_{40}$, onde X é um heteroátomo (fósforo, silício, etc.) e o M é um átomo de um metal (tungstênio, molibdênio, etc.) e entre os heteropoliácidos de Keggin mais comuns está o ácido fosfotúngstico, $H_3PW_{12}O_{40}$. O heteropoliácido do tipo Keggin, com sua forte acidez de Brönsted, mais forte que qualquer ácido convencional, apresenta alta atividade em uma ampla gama de reações por meio de catálise ácida e, particularmente o $H_3PW_{12}O_{40}$, tem sido descrito como possuidor de alta potencialidade para a síntese do biodiesel, além de trazer benefícios tanto econômicos quanto ambientais (ALSALME; KOZHEVNIKOVA; KOZHEVNIKOV, 2008; ALSALME et al., 2010; RICHARD et al., 2014; MANSIR et al., 2017).

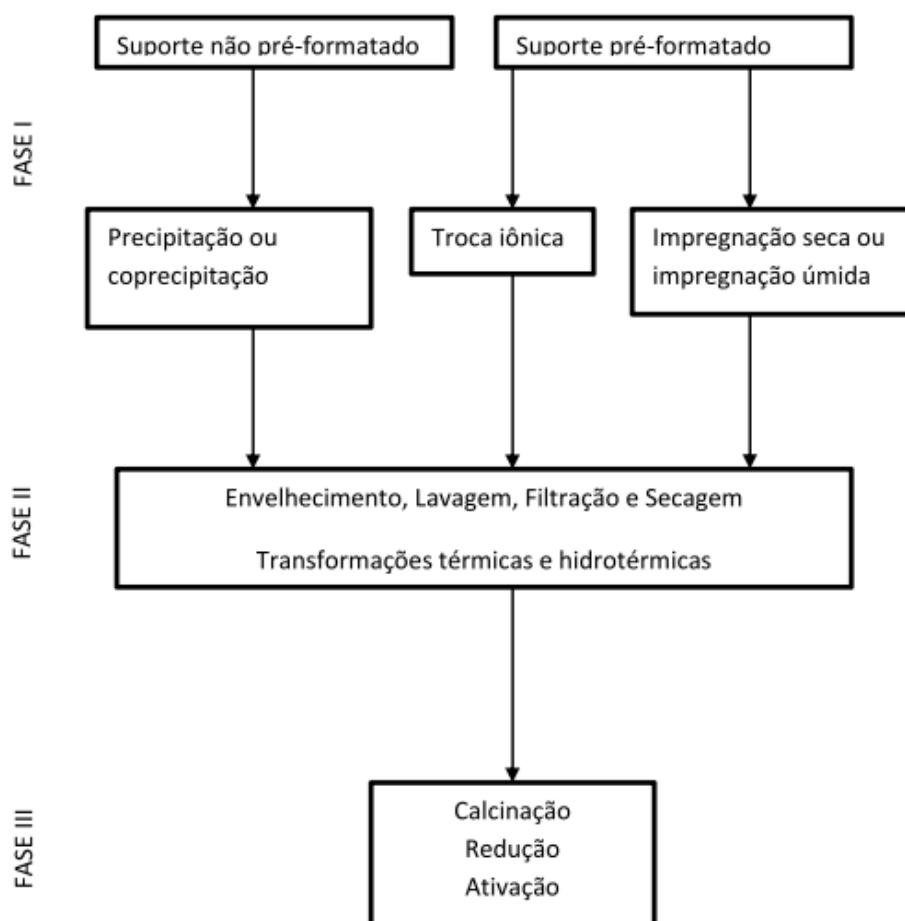
A escolha de heteropoliácidos de tungstênio se dá porque eles possuem maior acidez, maior estabilidade térmica e menor potencial de oxidação; a temperatura em que o $H_3PW_{12}O_{40}$ perde todos seus prótons ácidos é de 465°C (ALSALME et al., 2010). Há decomposição completa do heteropoliácido em seus óxidos constituintes em temperaturas mais altas; a decomposição do $H_3PW_{12}O_{40}$ acontece em 610°C, temperatura relativamente baixa para certos tipos de reações, o que pode limitar o uso desses ácidos como catalisadores (ALSALME et al., 2010).

Os principais fatores que determinam a estabilidade dos catalisadores heteropoliácidos suportados são: a natureza do suporte, a temperatura de calcinação e a quantidade de heteropoliácido usada no suporte. O $H_3PW_{12}O_{40}$ suportado sobre Nb_2O_5 se decompõe a 500°C; contudo, um estudo recente mostra que essa temperatura cai para algo entre 400-500°C, com grande perda de atividade catalítica em reações de transesterificação de ácidos graxos (ALSALME et al., 2010).

2.4 Métodos de preparo de catalisadores

Catalisadores heterogêneos podem ser preparados a partir de um suporte pré-formado, nesse caso, a partir de troca iônica ou impregnação por via seca ou por via úmida, ou a partir de um suporte não pré-formado, que irá se formar via precipitação ou coprecipitação. Todos os métodos incluem uma fase em que ocorrem transformações térmicas e/ou hidrotérmicas e uma fase para a ativação/redução/calcinação do catalisador (SCHMAL, 2011; ALVES, 2012). Uma outra possibilidade de preparo de catalisador é a incorporação do catalisador via síntese direta no suporte (KIM et al., 2008; ALVES, 2012). A Figura 3 apresenta um esquema de possíveis caminhos para a preparação de um catalisador heterogêneo.

Figura 3 - Possíveis caminhos para se preparar um catalisador heterogêneo



(Fonte: SCHMAL, 2011.)

Para o caso do pentóxido de nióbio como suporte, a impregnação é o método mais utilizado, uma vez que se parte do suporte pré-formado; a diferença entre impregnação úmida (convencional) e a impregnação seca é a quantidade de solução a ser impregnada: é preciso uma maior quantidade de solvente na impregnação úmida, enquanto, na seca, essa quantidade é menor, sendo necessário somente o suficiente para preencher o volume total dos poros do suporte. Além disso, o preparo do catalisador por via seca contribui para uma maior dispersão superficial do composto impregnado no suporte (BRAGA, 2007; SOARES, 2017).

Existem diversos métodos para a preparação do catalisador heteropolíácido, sendo alguns deles citados a seguir.

2.4.1 Preparo de $H_3PO_4-WO_3-Nb_2O_5$ por síntese aquosa (suporte não pré-formado)

O H_3PO_4 - WO_3 - Nb_2O_5 é preparado por síntese aquosa, seguido de calcinação. A síntese, nesse caso, consiste na interação entre $(NH_4)_{10}W_{12}O_{41}$, oxalato de nióbio (V) e ácido fosfórico em solução aquosa. A mistura, então, passa por evaporação e posterior calcinação a 500°C. Dependendo da reação, o composto pode ser reciclado muitas vezes sem perdas significativas na catálise, porém, esse catalisador pode ser menos ativo que o $H_3PW_{12}O_{40}/Nb_2O_5$, preparado por impregnação do ácido fosfotungstico no pentóxido de nióbio, embora este último possa não apresentar bons resultados se reciclado (KOZHEVNIKOV, 2007).

2.4.2 Preparo de $H_3PW_{12}O_{40}/Nb_2O_5$ por impregnação úmida (suporte pré-formado)

Na denominada impregnação úmida, o volume da solução a ser impregnada é expressivamente superior ao volume dos poros do suporte (SCHMAL, 2011).

Emprega-se excesso de solução de ácido fosfotungstico no suporte, submetido a pré-secagem, de forma que se obtenha o teor desejado de metal sobre o suporte. O suporte úmido pelo excesso de solução é então submetido a secagem, que pode se dar de diversas formas, mas sempre se iniciando com temperaturas abaixo da temperatura de ebulação do solvente da solução por um determinado tempo e, passado o tempo estipulado,

aumentando-se a temperatura da secagem até no máximo 120°C. Após a secagem, o suporte impregnado de solução é levado à calcinação na temperatura e tempo pré-determinados (SCROCCARO et al., 2012).

Caliman et al. (2010) preparou o catalisador H₃PW₁₂O₄₀/Nb₂O₅ por via úmida e o fez impregnando o pentóxido de nióbio de ácido fosfotúngstico tanto em solução ácida aquosa (HCl 0,1 molL⁻¹) quanto em acetonitrila. As quantidades desejadas de ácido fosfotúngstico e de pentóxido de nióbio foram colocadas em um frasco com os solventes (na proporção de 10mL de solução por grama de nióbio) e a suspensão foi mantida sob agitação constante a 80°C, até que o solvente secasse completamente. O sólido resultante foi triturado até obterem-se partículas finas e, então, calcinado a 200°C durante 8h. Cardoso (2011) também se utilizou deste método para a preparação dos catalisadores.

Já Viswanadham, Pavankumar & Chary (2014) preparam o catalisador H₃PW₁₂O₄₀/Nb₂O₅ por via úmida dissolvendo a quantidade desejada de ácido fosfotúngstico em 10mL de água e misturando a essa solução 1g de pentóxido de nióbio previamente calcinado a 500°C por 4h. A solução resultante foi agitada por 5h em condições ambientes e, então, submetida a secagem a 100°C por 10h. Finalmente, o sólido obtido foi calcinado durante 4h a 400°C.

Srilatha et al. (2009) preparam o catalisador H₃PW₁₂O₄₀/Nb₂O₅ por via úmida dissolvendo a quantidade desejada de ácido fosfotúngstico em quantidades mínimas de água e adicionando essa solução ao suporte e esperando que a massa do catalisador se equilibrasse durante 2h. Então, o excesso de água foi removido usando banho-maria e o sólido obtido foi secado a 120°C por 12h e, finalmente, calcinado por 2h na temperatura desejada.

Pizzio, Caceres e Blanco (1998) fizeram o preparo do catalisador H₃PW₁₂O₄₀ por via úmida (embora em outros suportes, não o pentóxido de nióbio) misturando 1g do suporte em 4mL de solução do ácido fosfotúngstico em solvente água-etanol (96% etanol), agitando a mistura por até 72h, após o que o sólido e a solução foram separados por centrifugação. A temperatura do preparo do catalisador foi de 20°C.

2.4.3 Preparo de $H_3PW_{12}O_{40}/Nb_2O_5$ por impregnação seca (suporte pré-formado)

Na chamada impregnação seca, a impregnação é realizada com uma solução a fim de se preencher os poros do suporte. O volume desses poros deve ser conhecido previamente. Normalmente, esse tipo de impregnação é usado em suportes pré-moldados ou extrudados. Se o suporte é um pó, o volume de solução que é preciso para impregnar o suporte é normalmente maior que o volume dos poros e, por isso, isso seria uma impregnação úmida, também chamada de impregnação *incipient-wetness* (SCHMAL, 2011; MACHADO, 2017).

Machado (2017) preparou o catalisador $H_3PW_{12}O_{40}/Nb_2O_5$ por impregnação seca. Primeiro submeteu o óxido de nióbio que seria usado como suporte a um tratamento térmico prévio, a 300°C durante 3h. O volume de poros do suporte foi determinado pelo método *wetpoint*. Então, utilizou-se de uma solução 70% m/m de $H_3PW_{12}O_{40}$ em etanol, a qual foi misturada com o suporte calcinado em um cadinho e misturada com ajuda de espátula. Em seguida, secou o suporte com a solução de $H_3PW_{12}O_{40}$ por 1h em estufa a 100°C e submeteu-o a tratamento térmico a 300°C por 1h. Esse procedimento foi repetido até que fosse atingida a concentração de tungstênio desejada no catalisador e, então, submeteu o sólido resultante a tratamento térmico a 300°C por 4h.

2.5 Influências da temperatura de calcinação

A calcinação pode trazer algumas consequências para o catalisador sendo preparado: pode haver decomposição do sólido em outro sólido; a presença de gás (ar, por exemplo) durante a calcinação pode provocar uma reação e alterar o tipo do sólido; finalmente, pode ocorrer a transformação de fases do óxido utilizado como suporte. Esses efeitos do tratamento térmico são expressivos no que diz respeito às mudanças texturais e morfológicas. Isso implica na área superficial, no volume dos poros e na estrutura (SCHMAL, 2011).

O ácido fosfotungstico em suportes de Nb_2O_5 , ZrO_2 e TiO_2 mantém a estrutura de Keggin após calcinação abaixo de 500°C e possivelmente acima dessa temperatura também. Além disso, o tratamento térmico realizado a 100°C não afetou em nada a textura do catalisador seja em suporte de Nb_2O_5 , de ZrO_2 ou de TiO_2 ; contudo, o aumento na

temperatura de calcinação diminui a área da superfície e aumenta o diâmetro dos poros (ALSALME; KOZHEVNIKOVA; KOZHEVNIKOV, 2008).

2.6 Lixiviação do H₃PW₁₂O₄₀ do catalisador com suporte em Nb₂O₅

Estudos demonstram que catalisadores heterogêneos de espécies metálicas cataliticamente ativas que não lixiviam são raras; seriam esses catalisadores, portanto, realmente heterogêneos? (ABBENHUIS et al., 1997). Scroccaro (2009) afirma que o sistema com um catalisador heterogêneo com base em um heteropoliácido pode se comportar como um sistema heterogêneo e homogêneo, o que indicaria que a oxidação do heteropoliácido não foi completa, uma vez que o óxido formado durante o tratamento térmico é insolúvel em água ou álcool e, portanto, não é detectado no teste de lixiviação.

Para avaliar o teor de lixiviação da fase ativa (ácido fosfotungstico) do catalisador preparado, utiliza-se espectrofotometria na região do UV/VIS. O monitoramento da existência de ácido fosfotungstico tem como alicerce as bandas de absorção próximas a 225 e 265nm (correspondentes às bandas de absorção do íon PW₁₂O₄₀⁻³) (ALSALME et al., 2010; SCROCCARO, 2009; SCROCCARO et al., 2012, 2014; ALCAÑIZ-MONGE et al., 2018).

Comumente, a estabilidade de um catalisador heterogêneo pode ser avaliada em relação à lixiviação da fase ativa no meio reacional e seu teor de lixiviação pode variar conforme a razão molar álcool/óleo da reação de transesterificação varia (SCROCCARO et al., 2012). O teor de lixiviação varia conforme o tempo de agitação, o solvente utilizado – se o ácido fosfotungstico é mais ou menos solúvel nele – e a temperatura (ALSALME et al., 2010). Convém acidificar o meio até pH 1 de forma a garantir que o ácido fosfotungstico permaneça em sua forma protonada, o que garante que seja identificado na análise UV-VIS na zona de 225nm (ALCAÑIZ-MONGE et al., 2018).

Conforme aumenta-se a temperatura de calcinação, menores quantidades do heteropoliácido é perdida por lixiviação. Contudo, é preciso ter em mente que o ácido fosfotungstico se decompõe na temperatura de 610°C. É notado, também, que em um menor tempo de calcinação e nessas mesmas temperaturas elevadas pôde-se observar menor lixiviação do catalisador, bem como melhores resultados de conversão (SCROCCARO, 2009).

2.7 DOE e MSR

Métodos de *Design of Experiments* (DOE) são alternativas às abordagens de pesquisa experimental que trabalham com a variação de um parâmetro por vez, enquanto outros parâmetros de interesse não sofrem variação. Essas abordagens tendem a ser custosas, consomem mais tempo e ainda desconsideram possíveis interações dos parâmetros estudados entre si, o que pode levar a interpretações e conclusões errôneas (LUJAN-MORENO et al., 2018; JACYNA; KORDALEWSKA; MARKUSZEWSKI, 2019). Já os métodos de DOE avaliam parâmetros-chave do estudo de forma sistemática de acordo com as respostas de interesse obtidas e, então, por meio de análises estatísticas e modelagem, trazem informações sobre os parâmetros estudados, as interações entre esses parâmetros e são capazes de estimar as melhores condições para se obter as melhores respostas do processo estudado (KORDALEWSKA; MARKUSZEWSKI, 2019).

O Método de Superfície de Resposta (MSR) é um dos métodos de DOE. O MSR utiliza uma combinação de métodos matemáticos e estatísticos para modelagem de uma superfície de resposta a fim de se encontrar o ponto ótimo de uma resposta de interesse (BAHRAMI; AMIRI; BAGHERI, 2019). Como a forma dessa superfície normalmente não é conhecida, o MSR inicia-se normalmente com um modelo de primeira ou segunda ordem que tem como base os resultados de um primeiro grupo de experimentos, realizados a partir de um planejamento fatorial completo, capaz de indicar a direção em que se encontra o ponto ótimo da resposta de interesse. A partir desse primeiro resultado, realizam-se novos experimentos, agora seguindo o sentido de ascensão da curva do modelo determinado na etapa anterior e, finalmente, ao encontrar a região de possível máximo (ou mínimo, dependendo do tipo de resultado buscado para a variável resposta), realiza-se um novo planejamento fatorial com giro-estrela (LUJAN-MORENO et al., 2018).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Tendo em vista o objetivo principal deste trabalho, bem como os objetivos específicos, classifica-se este trabalho como pesquisa de natureza aplicada, com abordagem quantitativa e objetivos descritivos, que foram trabalhados por meio de método de pesquisa experimental. A pesquisa experimental teve como base os métodos de Planejamento de Experimentos (*Design of Experiments – DOE*), especificamente o Método de Superfície de Resposta (MSR). O trabalho foi realizado no laboratório de Biocombustíveis do Departamento de Engenharia Química da Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo.

3.1 Matéria prima

Foi utilizado o óleo da polpa do fruto do macaubeiro produzido por meio de prensagem mecânica na cidade de Montes Claros/MG pela Unidade de Beneficiamento de Coco de Macaúba (UBCC) em Riacho Dantas e adquirido por mediação da Cooperativa Grande Sertão.

Os outros reagentes utilizados possuíam grau analítico (P.A.) e foram empregados da forma como recebidos: álcool etílico anidro, Ácido fosfotúngstico (Vetec), Hidróxido de potássio 85%, Ácido clorídrico, Fenolftaleína, Hidróxido de Sódio 98%, Hexano, Sulfato de Sódio anidro.

O pentóxido de nióbio hidratado utilizado como suporte no preparo dos catalisadores foi cedido pela Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração (Minas Gerais).

3.2 Desenvolvimento de catalisadores heteropolíácidos

Os catalisadores foram preparados por meio do método de impregnação seca. O pentóxido de nióbio hidratado foi seco a 120°C por 1h e, em seguida, o material foi calcinado na mesma temperatura de tratamento térmico estipulada e durante o mesmo tempo do tratamento térmico determinado.

De acordo com o volume dos poros do pentóxido de nióbio, determinado por meio da metodologia “Wet Point” (ver item 3.7.3), a massa necessária de $H_3PW_{12}O_{40} \cdot 12H_2O$ para o preparo da solução do heteropoliácido foi calculada de forma a obter-se o catalisador com 20% em massa de tungstênio.

A impregnação foi feita com o gotejamento da solução de $H_3PW_{12}O_{40} \cdot 12H_2O$ (20% m/m) sobre o suporte pentóxido de nióbio. Após cada etapa de impregnação, o material foi seco a uma temperatura de 120°C por 1 hora e submetido ao tratamento térmico na temperatura estipulada e durante 30 minutos. Ao final das impregnações, o material foi submetido a um tratamento térmico na temperatura estipulada e no tempo estipulado no planejamento.

Primeiramente, foram preparados onze catalisadores, de acordo com um planejamento fatorial 2^3 com triplicata no ponto central, em que foram avaliadas as variáveis: número de impregnações, temperatura de tratamento térmico e tempo de tratamento térmico. Os catalisadores foram preparados em condições descritas na Tabela 2.

Tabela 2 - Matriz experimental do planejamento Fatorial 2^3 com triplicata no ponto central para avaliação do preparo dos catalisadores heteropoliácidos.

Catalisador Nº	Número de	Temperatura de	
	Impregnações	Tratamento Térmico (°C)	Tempo (h)
1	3 (-1)	300 (-1)	1 (-1)
2	5 (+1)	300 (-1)	1 (-1)
3	3 (-1)	500 (+1)	1 (-1)
4	5 (+1)	500 (+1)	1 (-1)
5	3 (-1)	300 (-1)	5 (+1)
6	5 (+1)	300 (-1)	5 (+1)
7	3 (-1)	500 (+1)	5 (+1)
8	5 (+1)	500 (+1)	5 (+1)
9	4 (0)	400 (0)	3 (0)
10	4 (0)	400 (0)	3 (0)
11	4 (0)	400 (0)	3 (0)

Fonte: Arquivo Pessoal

A partir dos resultados estatísticos obtidos a partir do planejamento fatorial 2³ foi realizado um planejamento fatorial 2² com estrela rotacional e triplicata no ponto central, em que foram avaliadas a temperatura e o tempo de tratamento térmico. Os catalisadores foram preparados em condições descritas na Tabela 3. Todos os catalisadores foram preparados a fim de obter um teor de 20% (m/m) da fase ativa HPW sobre o suporte Nb₂O₅ utilizando três impregnações sucessivas.

Tabela 3 - Matriz experimental do planejamento Fatorial 2² com estrela rotacional e triplicata no ponto central para avaliação do preparo dos catalisadores heteropolíácidos.

Catalisador N°	Temperatura de	Tempo (h)
	Térmico (°C)	
12	400 (-1)	3 (-1)
13	500 (0)	5 (0)
14	500 (0)	5 (0)
15	500 (0)	5 (0)
16	600 (+1)	3 (-1)
17	600 (+1)	7 (-1)
18	500 (0)	2,2 (-√2)
19	500 (0)	7,8 (+√2)
20	400 (-1)	7 (+1)
21	359 (-√2)	5 (0)
22	641 (+√2)	5 (0)

Fonte: Arquivo Pessoal

3.3 Caracterização dos catalisadores

Os catalisadores foram caracterizados quanto à cristalinidade (difratometria por raios-X), teor metálico (MEV-EDS), volume dos poros (WetPoint) e número de ácidos de

Brönsted mediante titulação, conforme metodologias descritas por Pupo et al. (2011) e Machado (2017).

3.4 Produção de biodiesel

As reações de transesterificação do óleo de macaúba foram realizadas em reator de aço inoxidável de 200 mL de capacidade e com controle de temperatura e pressão, desenvolvido especialmente para esse fim em trabalhos anteriores do grupo de pesquisa, cuja agitação foi proporcionada por uma placa marca IKA modelo C-MAG HS 7.

Os catalisadores foram secos a 120°C durante 1h antes de serem utilizados. As reações de transesterificação foram realizadas a uma razão molar óleo:etanol de 1:40 (10g de óleo de polpa de macaúba, 25,6g de etanol 99,8%), temperatura de 200°C, proporção de 10% (m/m) de catalisador (1g) em relação ao óleo, sob agitação constante durante 30 minutos. Tais condições reacionais utilizadas foram as condições empregadas em trabalhos anteriores do grupo de pesquisa (POLICANO et al., 2013).

3.5 Purificação e caracterização do biodiesel

A purificação do material resultante foi feita por centrifugação a 3000 rpm durante 15 minutos para a separação do catalisador. O catalisador foi lavado com terc-butanol e filtrado para que se pudesse recuperar o catalisador para uso posterior em testes de reciclo.

O material obtido após a centrifugação foi transferido para um funil de separação, lavado duas vezes com 100mL de água destilada aquecida a 60°C e, em seguida, com 50 mL de Hexano, com um período de decantação de 24h.

Após a etapa de separação da fase aquosa, a amostra foi levada à evaporação em rotaevaporador na temperatura de 80°C e sob rotação de 60rpm durante 1 hora. O biodiesel obtido foi seco com sulfato de sódio anidro, na razão de 1,0g de sulfato de sódio anidro para cada 20mL de biodiesel. Em seguida, as amostras foram filtradas e submetidas a análises.

Os ésteres foram determinados por cromatografia gasosa de acordo com Silva et al. (2007) e foram analisados utilizando um cromatógrafo Clarus 580-Perkin Elmer, equipado com detector de ionização de chama (FID).

Um viscosímetro Brookfield Modelo LVDVII (Brookfield Viscometers Ltda, Inglaterra) com o cone CP 42 foi utilizado para a medição dos valores de viscosidade absoluta, a 40°C.

3.6 Análise da lixiviação da fase ativa do catalisador

A análise de lixiviação do catalisador no meio reacional foi realizada por meio de espectrofotometria UV-Vis baseada na banda de absorção do ácido fosfotungstico a 250nm (SCROCCARO et al., 2014; ALCAÑIZ-MONGE et al., 2018). Uma curva de calibração foi feita utilizando-se as seguintes concentrações de ácido fosfotungstico, em ppm: 2, 20, 40, 60, 80, 100, 120. Os testes de lixiviação foram realizados pesando-se uma massa de 0,1g do catalisador em um volume de 25mL de água destilada, a mistura foi mantida sob agitação por 30 minutos e, posteriormente, filtrada e diluída. As amostras foram avaliadas de acordo com a curva de calibração obtida a 250 nm.

3.7 Métodos analíticos

Foram utilizados métodos previamente estabelecidos pelo grupo de pesquisa, descritos a seguir.

3.7.1 Determinação do índice de acidez do catalisador.

Os catalisadores preparados foram avaliados quanto à acidez de acordo com a seguinte metodologia: Pesou-se 0,1g do catalisador previamente seco a 120°C por 1h. Adicionaram-se 25mL de solução de NaOH 0,1 eq/L e deixou-se essa mistura sob agitação durante 3h. Após esse período, a mistura foi titulada com uma solução padrão 0,1 eq/L de HCl. O índice de acidez do catalisador (IAC), dado em mmolH⁺/g, foi verificado de acordo com a Equação 1.

$$IAC = \frac{(C_{base} \cdot V_{base} - C_{ácido} \cdot V_{ácido})}{m_{catalisador}} \quad (1)$$

Onde:

C_{base} (mol/L) = Concentração da solução de base;

V_{base} (mL) = Volume utilizado da solução de base;

$C_{ácido}$ (mol/L) = Concentração da solução de ácido;

$V_{ácido}$ (mL) = Volume utilizado da solução de ácido;

$m_{catalisador}$ (g) = massa de catalisador utilizada.

3.7.2 Determinação do índice de acidez do óleo de macaúba.

A fim de se determinar o índice de acidez do óleo de macaúba, 0,5g do óleo foi pesado e, em seguida, adicionaram-se 25 mL de uma mistura na proporção de 2:1 de éter etílico com álcool etílico (95%), ao que se adicionaram três gotas de Fenolftaleína. A amostra foi titulada com KOH 0,025 mol/L. O índice de acidez do óleo (IAO), dado em mg de KOH/g de amostra, foi verificado de acordo com a Equação 2.

$$IAO = \frac{(V_{amostra} - V_{branco}) \cdot MM_{base} \cdot C_{base}}{m_{amostra}} \quad (2)$$

Onde:

$V_{amostra}$ (mL) = Volume de KOH utilizado na titulação da amostra;

V_{branco} (mL) = Volume de KOH utilizado na titulação do branco;

MM_{base} (g/mol) = Massa Molar do KOH;

C_{base} (mol/L) = concentração da solução de KOH utilizada;

$m_{amostra}$ = massa da amostra de óleo.

3.7.3 Determinação do volume dos poros do suporte e do catalisador.

Determinou-se o volume dos poros por meio da metodologia “wet point”, ou “ponto de umidade”. Esta tem como princípio o gotejamento de água suficiente para preencher todo o volume intrapartícula.

Pesou-se 1g do material sólido a ser analisado, previamente seco em estufa a 120ºC por 1h. Então, água deionizada foi gotejada pausadamente ao sólido analisado. Entre uma gota e outra, foi feita a homogeneização do material. As gotas foram adicionadas até que se atingisse o ponto de umidade da amostra. O volume utilizado (mL) é, então, dividido pela massa de catalisador pesada (g), obtendo-se, então o volume dos poros em mL/g.

3.7.4 Difratometria de raios-X (RDX)

Os difratogramas foram obtidos nas seguintes condições: radiação CuK α obtida em 40 kV com corrente de filamento em 25A, varredura com passo angular de 0,05° no intervalo de medição de 10° < 2θ < 90°.

3.7.5 Microscopia eletrônica de varredura (MEV/EDS)

Imagens de microscopia foram obtidas utilizando-se um microscópio eletrônico de varredura da marca JEOL modelo JMS 5310, com ampliações de 100, 500, 1500 e 5000 vezes.

3.8 Análise dos resultados obtidos

Os resultados obtidos foram tabulados e analisados com auxílio dos softwares Statistica e Minitab. Para isso, foram empregadas ferramentas de planejamentos de experimentos e metodologia de superfícies de respostas para auxiliar o planejamento das atividades experimentais e a análise de resultados.

4 RESULTADO E DISCUSSÃO

4.1 Caracterização do óleo de macaúba

Caracterizou-se o óleo de macaúba utilizado para este trabalho tendo em vista os seguintes parâmetros: acidez, índice de peróxido, viscosidade dinâmica e cinemática e densidade, conforme apresentado na Tabela 4. Considerou-se a massa molar do óleo de macaúba sendo de 716 g/mol (CARVALHO, 2011). O óleo utilizado apresentou alto índice de acidez (98,7 mg KOH/g de óleo), o que é coerente com os elevados índices de acidez identificados na literatura para o óleo da polpa do fruto da macaúba, na faixa de 114 mg KOH/g de óleo (GONZALEZ, 2012). Uma vez que o índice de acidez do óleo da polpa é muito elevado, com altas concentrações de ácido oleico (em torno de 53%) e ácido palmítico (em torno de 22%), a produção do biodiesel pelo método de catálise alcalina se torna inviável, pois altos índices de acidez tendem a privilegiar as reações de saponificação, o que não é desejável quando se trata de produção de biodiesel (RODRIGUES, 2007; KNOTHE et al., 2015). A catálise ácida, portanto, torna-se uma opção nesses casos.

Tabela 4 - Caracterização do Óleo de Macaúba.

Parâmetro	Unidade	Óleo de Macaúba
Índice de Acidez	mgKOH/g	98,7
Índice de Peróxido	mEq/kg	0,5
Viscosidade dinâmica (40ºC)	Cp	38,2
Viscosidade cinemática (40ºC)	mm ² /s	41,5
Densidade	kg/cm ³	920

Fonte: Arquivo Pessoal

4.2 Avaliação do número de impregnações, tempo e temperatura de tratamento térmico no preparo dos catalisadores de acordo com planejamento fatorial 2³

4.2.1 Caracterização dos catalisadores heteropolíácidos

Os catalisadores heteropolíácidos suportados em pentóxido de nióbio, preparados de acordo com a matriz experimental 2³ com triplicata no ponto central para a avaliação das variáveis número de impregnações sucessivas, tempo de tratamento térmico e temperatura de tratamento térmico, foram caracterizados quanto ao teor de tungstênio (EDS), acidez e cristalinidade.

De acordo com a análise de MEV/EDS, foram obtidas porcentagens entre 22,04% e 13,26% em massa de tungstênio sobre nióbio (Apêndice A), o que se aproxima da porcentagem teórica utilizada no preparo do catalisador, uma vez que tais resultados são semi-quantitativos.

Os catalisadores preparados também foram caracterizados de acordo com o teor de acidez titulável medido em mmol H⁺/g de catalisador (Tabela 5). O índice de acidez variou de 2,4 a 6,9 mmol H⁺/g de catalisador, sendo que o maior índice de acidez, 6,9 mmol H⁺/g, foi obtido para o catalisador 1 preparado nas condições de 3 impregnações sucessivas, tratamento térmico a 300ºC durante 1h.

Observa-se, também, que o índice de acidez dos catalisadores submetidos a um tratamento térmico de 500ºC apresentaram os menores valores, todos inferiores ou iguais a 4 mmolH⁺/g, o que pode estar relacionado com a temperatura em que o H₃PW₁₂O₄₀ perde todos seus prótons ácidos em temperatura superiores a 500ºC (ALSALME et al., 2010). Ainda de acordo com Alsalme et al. (2010), a decomposição completa do H₃PW₁₂O₄₀ em seus óxidos constituintes ocorre a 610ºC.

Tabela 5 - Teor de acidez titulável dos catalisadores preparados de acordo com o planejamento 2³ com triplicata no ponto central.

Catalisador	Número de Impregnações	Calcinação (°C)	Tempo de Calcinação (h)	Acidez (mmol H ⁺ /g)
1	3	300	1	6,9
2	5	300	1	6,1
3	3	500	1	4,0
4	5	500	1	2,4
5	3	300	5	4,9
6	5	300	5	5,9
7	3	500	5	3,9
8	5	500	5	2,5
9	4	400	3	5,4
10	4	400	3	5,7
11	4	400	3	6,7

Fonte: Arquivo Pessoal

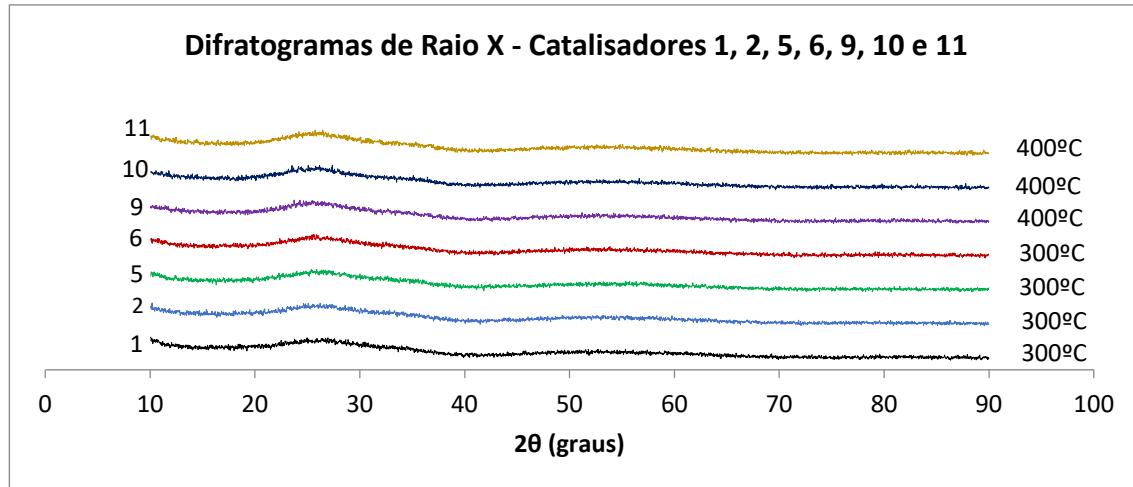
Os catalisadores heteropolíácidos H₃PW₁₂O₄₀ suportados sobre Nb₂O₅ também foram caracterizados quanto à cristalinidade e à morfologia. A Figura 4 mostra os difratogramas de raios-X dos catalisadores H₃PW₁₂O₄₀/Nb₂O₅. É possível comparar os resultados obtidos nos difratogramas com as características específicas para o pentóxido de nióbio encontradas na literatura, uma vez que é conhecido que o Nb₂O₅, quando passa por tratamento térmico a 300°C, apresenta picos típicos de estrutura cristalina, bastante evidentes em 2θ = 23, 28, 36, 46, 51 e 56 graus (MELO et al., 2012). Além disso, o H₃PW₁₂O₄₀ apresenta caráter bastante cristalino, exibindo planos de difração característicos e de alta intensidade, padrão complexo devido às várias estruturas existentes no ânion Keggin (CALIMAN et al., 2010).

Ainda na Figura 4, é possível observar dois grupos de catalisadores: aqueles que não apresentaram picos de cristalinidade e sugerem uma estrutura amorfa, como os catalisadores 1, 2, 5, 6, 9, 10 e 11 calcinados a temperaturas de 300 ou 400°C (Figura 4a),

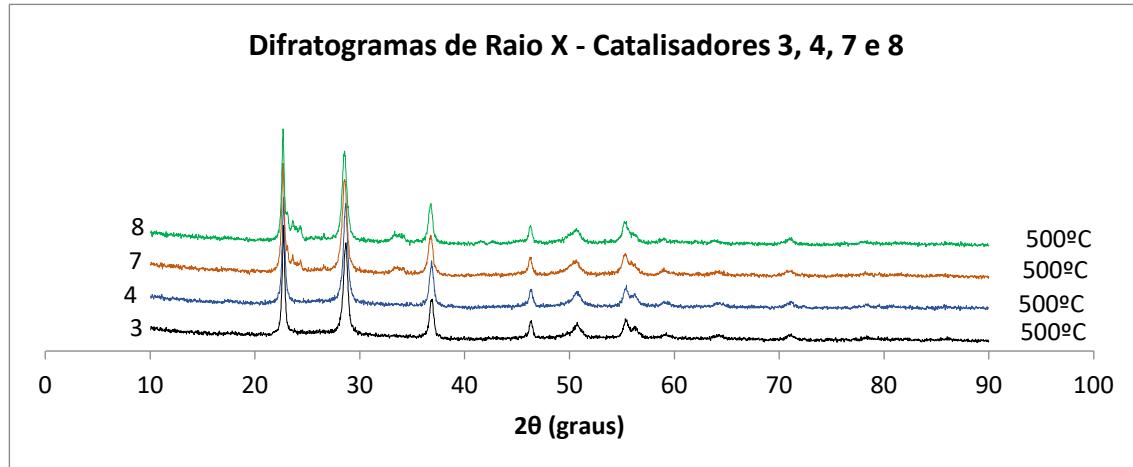
e aqueles que apresentaram picos pronunciados em 2θ , como os catalisadores 3, 4, 7 e 8 (Figura 4b), calcinados a 500°C.

Figura 4 - Difratogramas de raio-X (XRD) dos catalisadores 20% $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}/\text{Nb}_2\text{O}_5$ preparados por impregnação via seca.

a) catalisadores calcinados a 300°C (1, 2, 5 e 6) e a 400°C (9, 10 e 11)



b) catalisadores calcinados a 500°C (3, 4, 7 e 8)



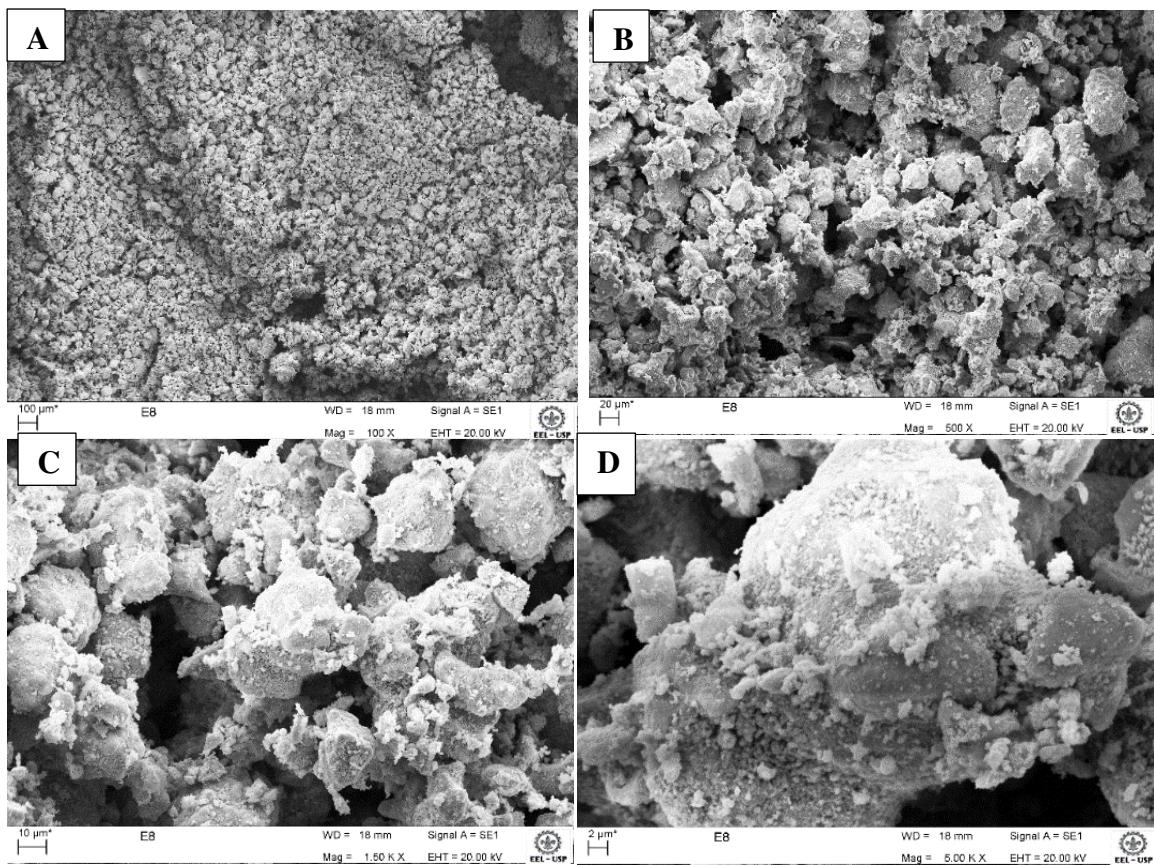
Fonte: Arquivo Pessoal

No caso do primeiro grupo de catalisadores, observa-se que os difratogramas obtidos se assemelham muito com os resultados obtidos por Caliman et al. (2010) para o catalisador 20% $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}/\text{Nb}_2\text{O}_5$, também tratado a 300°C como é o caso dos catalisadores 1, 2, 5 e 6. Caliman et al. (2010) afirmaram que somente em catalisadores

com teor acima de 40% da fase ativa HPW (40% H₃PW₁₂O₄₀/Nb₂O₅) é possível observar os picos característicos da estrutura de Keggin por análise de difratometria de raios-X. Já o caso do segundo grupo, os catalisadores 3, 4, 7 e 8, todos calcinados na temperatura de 500ºC, nota-se que os difratogramas apresentam picos cristalinos, sugerindo a formação de óxidos. De acordo com a literatura, a estrutura de Keggin do ácido fosfotungstico é decomposta completamente em temperaturas próximas de 600ºC, reduzindo o HPW a seus óxidos constituintes (MATIAS, 2014; SCROCCARO, 2009).

Na Figura 5 estão apresentadas as micrografias do catalisador 8, preparado a 500ºC. É possível observar aglomerados de formatos irregulares, bem como a dispersão da fase ativa ácido fosfotungstico sobre o suporte pentóxido de nióbio.

Figura 5 - Micrografias do catalisador 8 em ampliações de 100 (A), 500 (B), 1500 (C) e 5000 vezes (D) vezes.



Fonte: Arquivo Pessoal

Os catalisadores desenvolvidos também foram avaliados quanto à lixiviação da fase ativa no meio reacional. Foi realizada uma curva de calibração após a análise de soluções

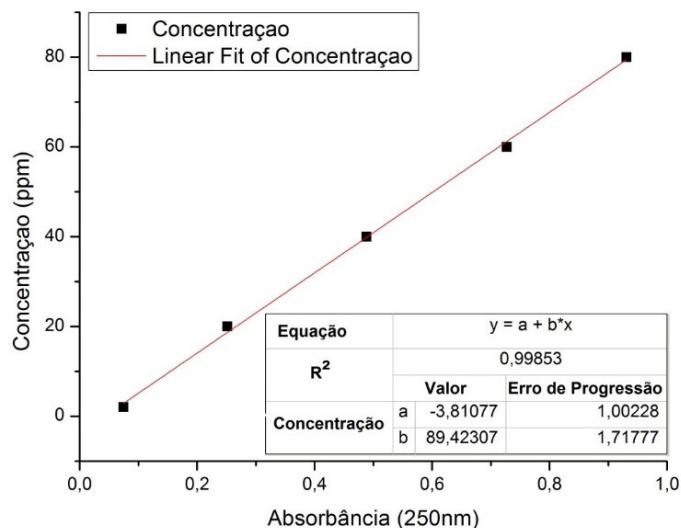
de diferentes concentrações de $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$, com base no pico de absorbância na região do ultravioleta a 250 nm. Os valores da absorbância em função da concentração do ácido podem ser observados na Tabela 6. A curva obtida gerou uma equação para a quantificação do ácido fosfotungstico lixiviado do catalisador a partir do valor de absorbância obtido. O gráfico das absorbâncias em função da concentração do ácido fosfotungstico lixiviado está representado na Figura 6.

Tabela 6 - Curva de calibração: Concentração x Absorbância; realizada em duplicata.

Concentração (ppm)	Abs(250nm)
2	0,075
20	0,252
40	0,488
60	0,727
80	0,931

Fonte: Arquivo Pessoal

Figura 6 - Curva de calibração do HPW a diferentes concentrações. Gráfico concentração x absorbância



Fonte: Arquivo Pessoal

Na Tabela 7 estão mostrados os resultados de lixiviação dos catalisadores. Nesta Tabela, verifica-se que os valores de lixiviação variaram entre 12,3 e 63,2%, tendo os catalisadores 7, 8 e 9 apresentado os menores índices de lixiviação (entre 12,3 e 25,9 %). Alsalme, Kozhevnikova e Kozhevnikov (2008) avaliaram a lixiviação do catalisador $H_3PW_{12}O_{40}/Nb_2O_5$ calcinado a 500°C durante 3h e com 15% em massa de tungstênio obtendo 23,9% de lixiviação do ácido fosfotungstico em água com agitação por 2h, o que pode ser comparado ao valor obtido no presente trabalho para o catalisador 7. Estes autores também afirmaram que com o aumento da temperatura de calcinação a lixiviação da fase ativa no meio reacional apresentou os menores valores. Nota-se uma relação semelhante nos resultados obtidos: os catalisadores com maior taxa de lixiviação foram aqueles calcinados a 300°C: catalisadores 1, 2, 5 e 6. Enquanto aqueles calcinados a 400°C apresentaram resultados intermediários.

Tabela 7 - Absorbância a 250 nm, concentração do ânion $PW_{12}O_{40}^{-3}$ (mg/L) e lixiviação (%), dos catalisadores preparados de acordo com o planejamento experimental 2³ com triplicata no ponto central.

Catalisador	Abs (250nm)	$PW_{12}O_{40}^{-3}$ (mg/L)	Lixiviação (%)
1	0,471	38,3	63,2
2	0,369	29,2	48,2
3	0,310	23,9	39,3
4	0,254	18,9	31,2
5	0,343	26,9	44,1
6	0,384	30,5	50,3
7	0,205	14,5	23,9
8	0,126	7,5	12,3
9	0,219	15,8	25,9
10	0,263	19,7	32,7
11	0,251	18,6	31,0

Fonte: Arquivo Pessoal

4.2.2 Avaliação dos catalisadores preparados de acordo com o planejamento fatorial 2³ sobre a transesterificação do óleo de macaúba

Nesta etapa, os onze catalisadores preparados segundo o planejamento fatorial 2³ com triplicata no ponto central foram avaliados quanto a conversão em ésteres etílicos por meio da reação de transesterificação do óleo de macaúba com etanol a uma temperatura de 200°C, razão molar óleo:etanol de 1:40, 10% (m/m) de catalisador em relação ao óleo, sob agitação constante durante 30 minutos.

A conversão do óleo macaúba em ésteres etílicos foi determinada por cromatografia gasosa, sendo obtidos resultados entre 37,7 e 66,8% de conversão (Tabela 8). Os melhores resultados de conversão, 54,4%, 56,0% e 66,8%, se deram nas reações em que foram utilizados catalisadores calcinados a 500°C, o que sugere que maiores temperaturas de calcinação podem influenciar positivamente nos resultados de conversão.

Tabela 8 - Conversão de óleo macaúba em ésteres etílicos.

Catalisador	Número de Impregnações	Calcinação (°C)	Tempo de Calcinação (h)	Acidez (mmol H ⁺ /g)	Lixiviação (%)	Conversão em ésteres etílicos (%)
1	3	300	1	6,9	63,2	43,6
2	5	300	1	6,1	48,2	46,7
3	3	500	1	4,0	39,3	41,1
4	5	500	1	2,4	31,2	54,4
5	3	300	5	4,9	44,1	44,7
6	5	300	5	5,9	50,3	39,5
7	3	500	5	3,9	23,9	56,0
8	5	500	5	2,5	12,3	66,8
9	4	400	3	5,4	25,9	45,2
10	4	400	3	5,7	32,7	37,7
11	4	400	3	6,7	31,0	38,4

Fonte: Arquivo Pessoal

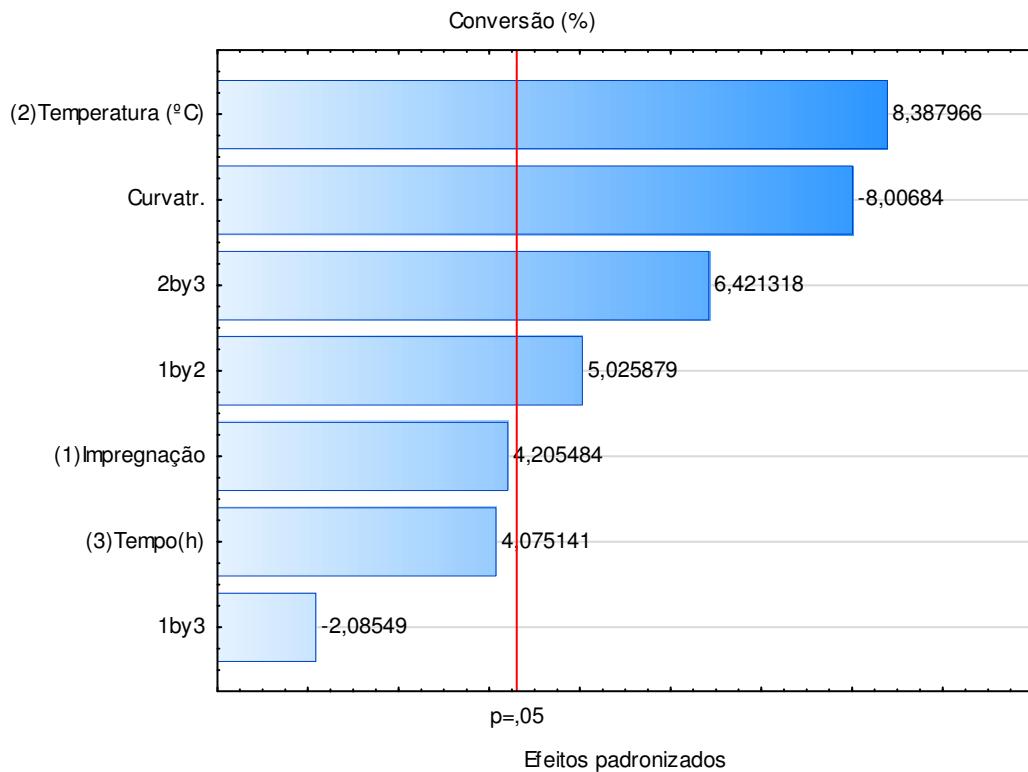
As significâncias estatísticas dos efeitos principais e de suas interações do planejamento fatorial 2^3 com triplicata no ponto central para as variáveis resposta conversão em ésteres de etila e lixiviação estão apresentadas na forma de gráficos de Pareto (Figura 7). As barras dos gráficos de Pareto se referem aos efeitos padronizados relacionados à variável resposta. Assim, pode-se afirmar que as variáveis estatisticamente significativas com um nível de confiança de 95% são aquelas cujas barras ultrapassam a linha vertical.

É possível observar na Figura 7a, em que se analisa a variável resposta Conversão em Ésteres de Etila, que o efeito principal da variável temperatura (+8,39) foi positivo e significativo, enquanto o efeito das outras duas variáveis, número de impregnações e tempo de calcinação, não foram significativas se analisadas isoladamente. Contudo, ao analisar a interação entre as variáveis, verifica-se que foram significativas as interações entre Tempo de Calcinação e Temperatura (+6,42) e entre Número de Impregnações e Temperatura (+5,03). Esta análise mostrou que o aumento da temperatura contribuiu para o aumento da conversão em ésteres de etila, uma vez que esta variável foi significativa tanto isoladamente quanto em interações com as outras duas variáveis. Nota-se, também na Figura 7a, que a curvatura foi significativa (-8,00).

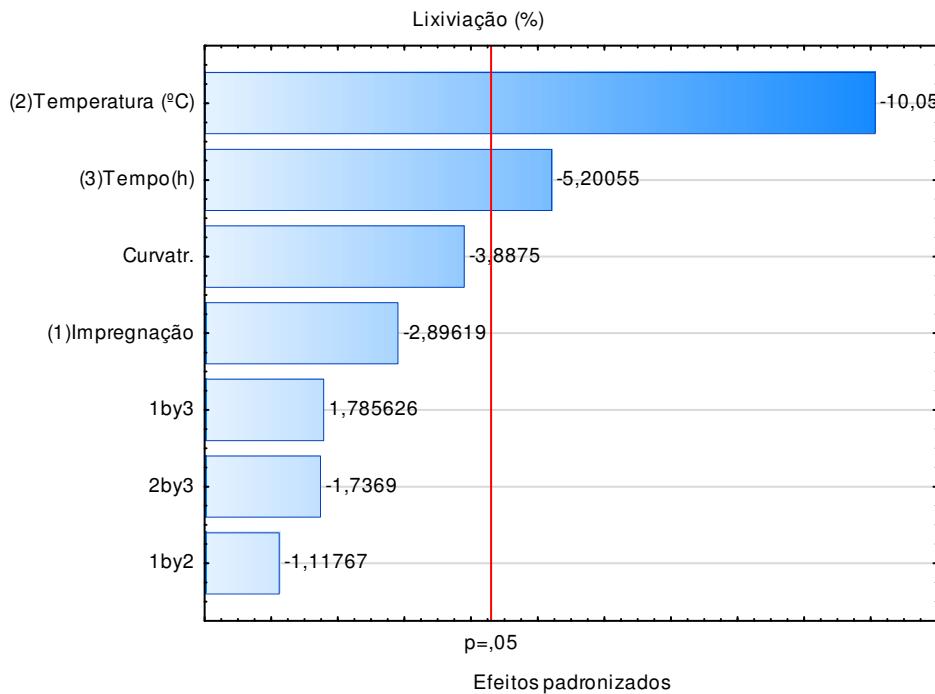
Na Figura 7b, em que se analisa a variável resposta Lixiviação, é possível observar que apenas os efeitos da temperatura de calcinação (-10,05) e do tempo (-5,20) foram significativos e, quando utilizados nos maiores níveis, foram capazes de reduzir a lixiviação da fase ativa dos catalisadores. Neste caso, a curvatura não foi significativa. Também não foram significativas as interações entre as variáveis.

Figura 7 - Gráficos de Pareto representando as estimativas dos efeitos a 95% de confiança para a variável resposta conversão em ésteres de etila (a) e lixiviação (b).

a)



b)



Fonte: Arquivo Pessoal

As análises de variância (ANOVA) dos efeitos principais, bem como de suas interações sobre as variáveis resposta Conversão em Ésteres de Etila e Lixiviação, estão exibidas nas Tabelas 9 e 10.

Verifica-se na Tabela 9 que a variável Temperatura, bem como as interações entre as variáveis Temperatura e Número de Impregnações e Temperatura de Calcinação e Tempo de Calcinação apresentaram significância estatística ao nível de confiança de 95%, sendo estas capazes de explicar 29,0, 10,4 e 17,0%, respectivamente, de toda variação observada da variável resposta Conversão. Além disso, nota-se que a falta de ajuste do modelo se mostrou não significativa ao nível de 95% de confiança, levando a um coeficiente de correlação ajustado de 95,53%.

Na Tabela 10, é possível observar que tanto a variável Temperatura quanto a variável Tempo de Calcinação apresentaram significância estatística ao nível de confiança de 95%, com contribuição de 60,4 e 16,2%, respectivamente. Novamente, nota-se que a falta de ajuste do modelo se mostrou não significativa ao nível de 95% de confiança, levando a um coeficiente de correlação ajustado de 83,31%.

Tabela 9 - Análise de variância dos efeitos principais e de interações das variáveis Número de Impregnações, Temperatura de Calcinação e Tempo de Calcinação sobre a Conversão em Ésteres de Etila.

Conversão (%)	SQ	GL	MQ	F	p	Contribuição (%)
Curvatura*	218,1091	1	218,1091	64,10951	0,015243	26,4
(1) Impregnações	60,1705	1	60,1705	17,68609	0,052157	7,3
(2) Temperatura*	239,3672	1	239,3672	70,35797	0,013917	29,0
(3) Tempo	56,4984	1	56,4984	16,60677	0,055271	6,8
(1) e (2)*	85,9361	1	85,9361	25,25946	0,037383	10,4
(1) e (3)	14,7968	1	14,7968	4,34927	0,172351	1,8
(2) e (3)*	140,2813	1	140,2813	41,23332	0,023404	17,0
Falta de Ajuste	4,2632	1	4,2632	1,25310	0,379354	0,5
Erro Puro	6,8043	2	3,4021			0,8
Total	826,2268	10				R^2 ajustado = 95,53%

*efeitos significativos

Fonte: Arquivo Pessoal

Tabela 10 - Análise de variância dos efeitos principais e de interações das variáveis Número de Impregnações, Temperatura de Calcinação e Tempo de Calcinação sobre a Lixiviação.

Lixiviação (%)	SQ	GL	MQ	F	p	Contribuição (%)
Curvatura	183,317	1	183,317	15,1127	0,060251	9,0
(1) Impregnações	101,745	1	101,745	8,3879	0,101408	5,0
(2) Temperatura*	1225,868	1	1225,868	101,0608	0,009751	60,4
(3) Tempo*	328,064	1	328,064	27,0457	0,035043	16,2
(1) e (2)	15,153	1	15,153	1,2492	0,379952	0,7
(1) e (3)	38,676	1	38,676	3,1885	0,216081	1,9
(2) e (3)	36,594	1	36,594	3,0168	0,224538	1,8
Falta de Ajuste	77,439	1	77,439	6,3841	0,127387	3,8
Erro Puro	24,260	2	12,130			1,2
Total	826,2268	10				R ² ajustado = 83,31%

*efeitos significativos

Fonte: Arquivo Pessoal

A partir destas análises, foi observado que a variável temperatura está claramente associada a melhores resultados de conversão e menores porcentagens de lixiviação dos catalisadores, assim como a variável tempo de calcinação se apresentou significativa nos resultados de lixiviação e sua interação com a temperatura também foi significativa nos resultados de conversão. Como o número de impregnações avaliado não mostrou significância estatística, esta variável foi utilizada em seu menor nível nos estudos posteriores.

4.3 Avaliação do preparo dos catalisadores de acordo com o planejamento fatorial 2² com estrela rotacional

Com base nos resultados obtidos na primeira etapa da pesquisa, optou-se por analisar as variáveis temperatura e tempo de tratamento térmico do catalisador, em três impregnações sucessivas, em um planejamento fatorial 2² com estrela rotacional e triplicata no ponto central, sendo utilizada uma temperatura de calcinação para o ponto central de 500°C e o tempo de calcinação de 5h, ou seja, os melhores resultados encontrados na primeira etapa. O planejamento de experimentos utilizado é o mostrado na Tabela 11.

4.3.1 Caracterização dos catalisadores heteropolíácidos

Os catalisadores preparados foram avaliados quanto à acidez titulável (Tabela 11). A exemplo dos resultados encontrados para os catalisadores na etapa anterior, também foi possível verificar que os menores valores de acidez titulável foram obtidos para os catalisadores calcinados a 500 e 600 °C (2,5 mmol H⁺/g de catalisador para o catalisador 12 e 4,5 mmol H⁺/g de catalisador para o catalisadores 16 e 17). Enquanto que, para os catalisadores 12, 20 e 21, calcinados a 400, 400 e 359 °C, obtiveram-se os maiores valores de acidez (respectivamente, em mmol de H⁺/g de catalisador, de 5,4, 7,6 e 7,7). Para os demais catalisadores, todos calcinados à temperatura de 500 °C ou superior, os resultados para acidez ficaram entre 2,5 e 5,3 mmol de H⁺/g, com um valor médio de 4,8 mmol de H⁺/g. Isso pode ser atribuído à perda de H⁺ do H₃PW₁₂O₄₀ a temperaturas acima de 500°C (ALSALME et al., 2010).

Tabela 11 - Teor de acidez titulável dos catalisadores do segundo planejamento.

Catalisador	Temperatura de Calcinação (°C)	Tempo de Calcinação (h)	Acidez (mmol H ⁺ /g)
12	400	4	5,4
13	500	5	2,5
14	500	5	4,8
15	500	5	5,3
16	600	3	4,5
17	600	7	4,5
18	500	2,2	5,0
19	500	7,8	5,2
20	400	7	7,6
21	359	5	7,7
22	641	5	4,8

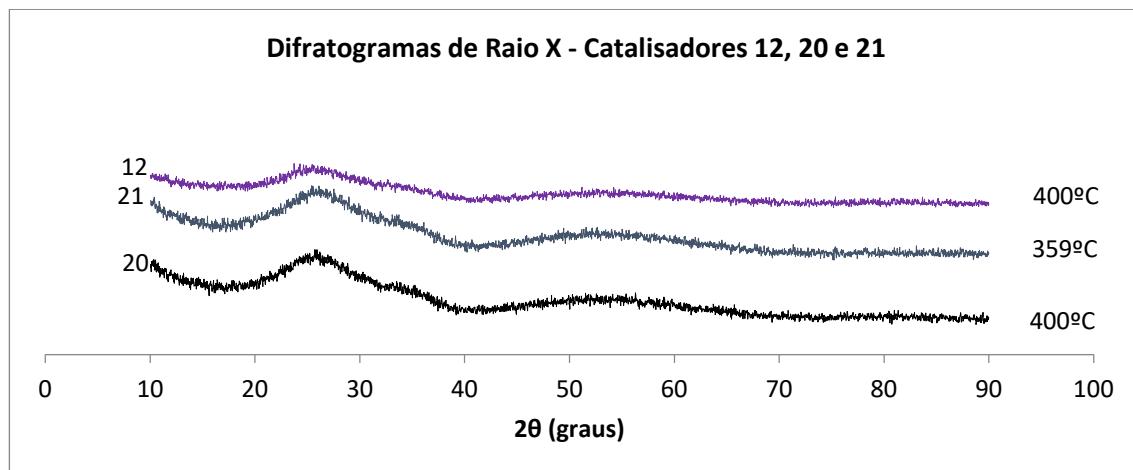
Fonte: Arquivo Pessoal

Os catalisadores heteropolíácidos H₃PW₁₂O₄₀ suportados sobre também foram caracterizados quanto à cristalinidade e à morfologia. A Figura 8 traz os difratogramas de

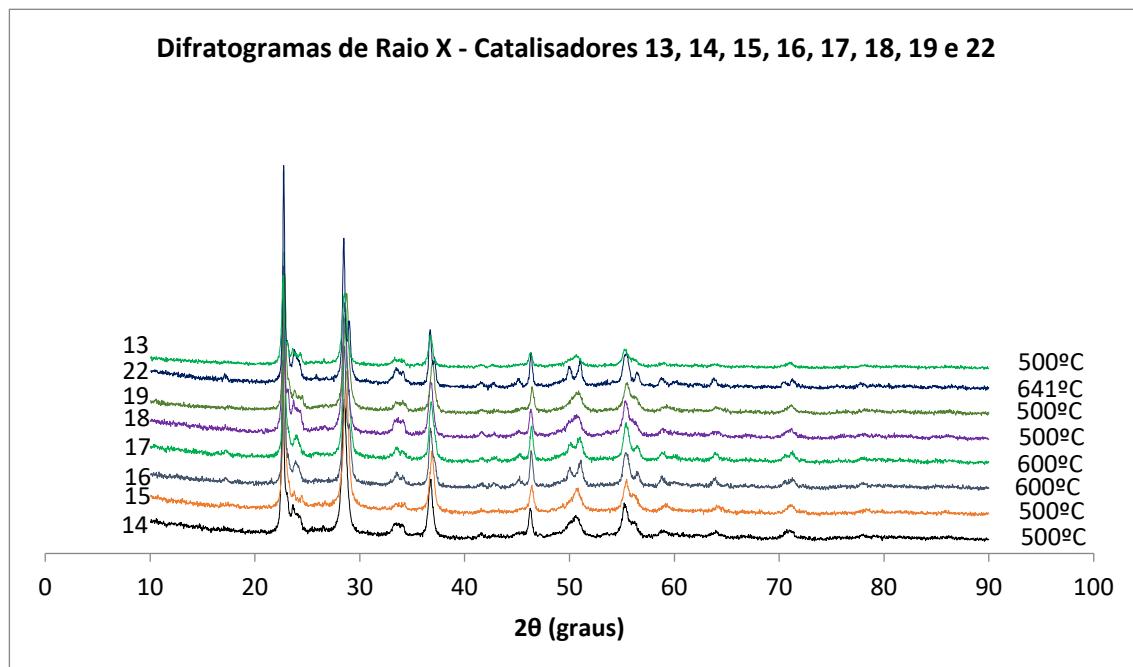
raios-X dos catalisadores 12 a 22, em que é possível observar dois grupos de catalisadores: aqueles que não apresentaram picos de cristalinidade e apresentaram uma estrutura amorfã, isto é, os catalisadores 12, 20 e 21, calcinados a temperaturas de 359 ou 400°C (Figura 8a), e aqueles que apresentaram picos pronunciados em 2θ iguais aos do Nb_2O_5 , ou seja, os catalisadores 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19 e 22 (Figura 8b), calcinados a 500, 600 ou 641°C. Em ambos os casos, o mesmo comportamento notado nos catalisadores preparados na primeira etapa da pesquisa pode ser observado.

Figura 8 - Difratogramas de Raios-X (XRD) dos catalisadores 20% $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}/\text{Nb}_2\text{O}_5$ preparados por impregnação seca.

a)



b)



4.3.2 Avaliação dos catalisadores preparados de acordo com planejamento fatorial 2² com estrela rotacional sobre a transesterificação do óleo de macaúba

Os catalisadores preparados no segundo planejamento também foram avaliados quanto à lixiviação da fase ativa no meio reacional e quanto à conversão em ésteres de etila a partir da transesterificação do óleo de macaúba.

Na Tabela 12, encontram-se os resultados para a lixiviação da fase ativa dos catalisadores no meio reacional. Os resultados variam de 4,3% (catalisador calcinado a 600°C) a 42,5% (catalisador calcinado a 359°C). Assim como na primeira etapa da pesquisa, nota-se que quanto maior a temperatura, menor a lixiviação, o que confirma novamente o verificado por Alsalme, Kozhevnikova e Kozhevnikov (2008) e Scroccaro (2009). Verifica-se, portanto, que há estreita relação entre temperaturas mais elevadas e menor lixiviação da fase ativa no meio reacional.

Ainda na Tabela 12, é possível verificar que a conversão em ésteres de etila variou de 45,2% a 76,3%.

Tabela 12 - Lixiviação da fase ativa do meio reacional e conversão de óleo macaúba em ésteres etílicos para os catalisadores do segundo planejamento.

Catalisador	Temperatura de Calcinação (°C)	Tempo de Calcinação (h)	Acidez (mmol H ⁺ /g)	Lixiviação (%)	Conversão em ésteres etílicos (%)
12	400	3	5,4	26,3	45,2
13	500	5	2,5	12,4	66,8
14	500	5	4,8	31,9	76,3
15	500	5	5,3	10,6	56,1
16	600	3	4,5	4,7	66,0
17	600	7	4,5	4,3	52,8
18	500	2,2	5,0	6,3	70,7
19	500	7,8	5,2	21,9	49,9
20	400	7	7,6	30,6	70,4
21	359	5	7,7	42,5	70,7
22	641	5	4,8	8,4	62,1

Fonte: Arquivo Pessoal

As variáveis respostas foram avaliadas estatisticamente. As significâncias estatísticas dos efeitos principais e de suas interações do planejamento fatorial 2² com estrela rotacional e triplicata no ponto central para as variáveis respostas conversão em ésteres de etila e lixiviação estão apresentadas na forma de gráficos de Pareto (Figura 9) ao nível de confiança de 95%.

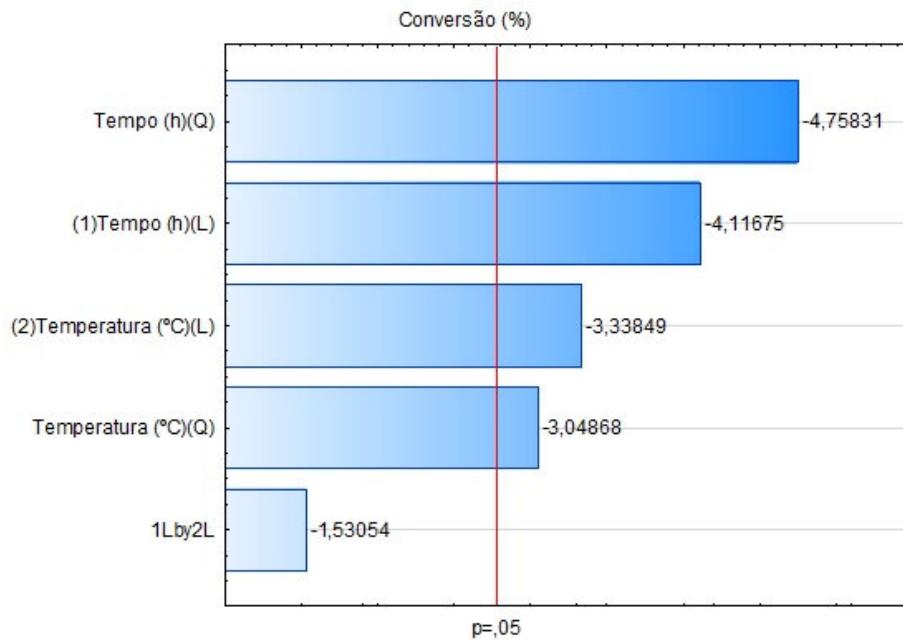
É possível observar na Figura 9a, em que se analisa a variável resposta Conversão em Ésteres de Etila, que os efeitos lineares e quadráticos das variáveis temperatura e tempo foram significativos, enquanto a interação entre as duas variáveis lineares não foi significativa.

Na Figura 9b, em que se analisa a variável resposta Lixiviação, nota-se que apenas o efeito principal da temperatura é significativo, enquanto o efeito quadrático do tempo

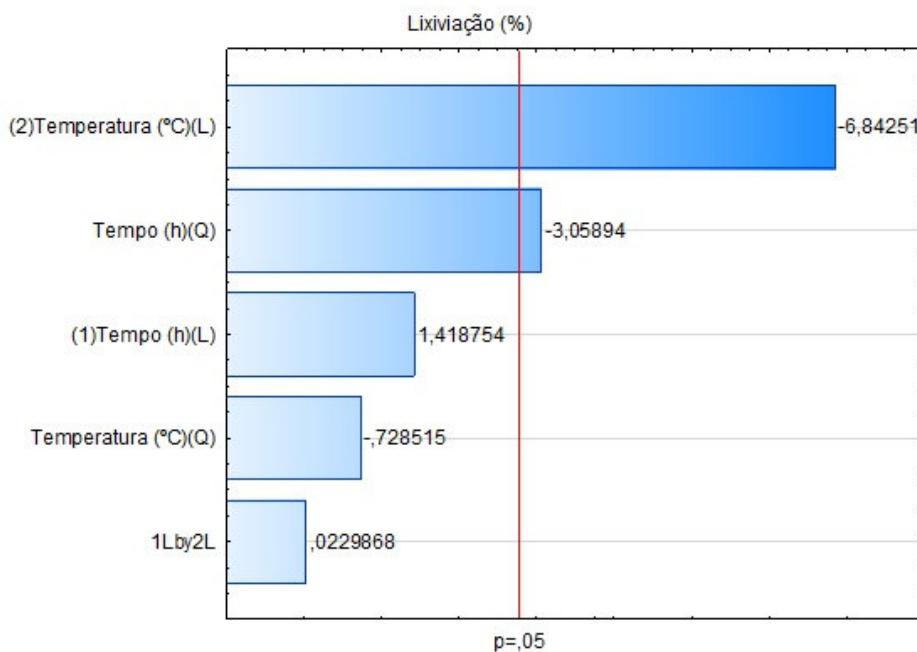
também é significativo. Os demais efeitos, bem como a interação entre temperatura e tempo não se mostraram significativos.

Figura 9 - Gráficos de Pareto representando as estimativas dos efeitos a 95% de confiança para a variável resposta conversão em ésteres de etila (a) e lixiviação (b) para o segundo planejamento.

a)



b)



Fonte: Arquivo Pessoal

As análises de variância (ANOVA) dos efeitos principais e suas interações sobre as variáveis respostas Conversão em Ésteres de Etila e Lixiviação estão exibidas nas Tabelas 13 e 14.

Pode-se observar na Tabela 13 que os efeitos lineares da temperatura e do tempo, assim como os quadráticos de ambos, apresentaram significância estatística ao nível de confiança de 95%, sendo estas capazes de explicar 25,6, 34,1, 16,8 e 14,0%, respectivamente, da variação observada da variável resposta Conversão. Além disso, nota-se que o coeficiente de correlação ajustado de 84,57%.

Tabela 13 - Análise de variância dos efeitos e de interações das variáveis Temperatura de Calcinação e Tempo de Calcinação sobre a Conversão em Ésteres de Etila.

Conversão (%)	SQ	GL	MQ	F	p	Contribuição (%)
(1) Tempo (L)*	242,954	1	242,954	16,9476	0,014651	25,6
Tempo (Q)*	324,5791	1	324,579	22,6415	0,008916	34,1
(2)Temperatura(L)*	159,7778	1	159,778	11,1455	0,028876	16,8
Temperatura (Q)*	133,2411	1	133,241	9,2944	0,038077	14,0
(1) e (2)	33,5820	1	33,582	2,3425	0,200630	3,5
Erro	57,3423	4	14,336			6,0
Total	951,476	9				R ² ajustado = 84,57%

*efeitos significativos

Fonte: Arquivo Pessoal

Na Tabela 14, pode-se ver que tanto o efeito linear da variável Temperatura quanto o efeito quadrático da variável Tempo de Calcinação apresentaram significância estatística ao nível de confiança de 95%, com contribuição de 74,8 e 14,9%, respectivamente. Nota-se que o erro do modelo se mostrou não significativo ao nível de 95% de confiança, levando a um coeficiente de correlação ajustado de 85,60%.

Tabela 14 - Análise de variância dos efeitos e de interações das variáveis Temperatura de Calcinação e Tempo de Calcinação sobre a Lixiviação.

Lixiviação (%)	SQ	GL	MQ	F	p	Contribuição (%)
(1) Tempo (L)	54,855	1	54,855	2,01286	0,228967	3,2
Tempo (Q)*	255,004	1	255,004	9,35712	0,037697	14,9
(2)Temperatura(L)*	1275,958	1	1275,958	46,81994	0,002387	74,8
Temperatura (Q)	14,464	1	14,464	0,53073	0,506659	0,8
(1) e (2)	0,014	1	0,014	0,00053	0,982762	0,0008
Erro	109,010	4	27,252			6,3
Total	1706,168	9				R ajustado = 85,60%

*efeitos significativos

Fonte: Arquivo Pessoal

De acordo com os termos significativos na análise do gráfico de Pareto e pela análise de variância da regressão, foi proposto um modelo matemático visando descrever o comportamento das respostas conversão em ésteres de etila (Equação 3) e % de lixiviação (Equação 4), com base nas condições de reação.

$$\text{Conversão (\%)} = 78,15 - 5,51A - 4,47B - 8,43A^2 - 5,40B^2 \quad (3)$$

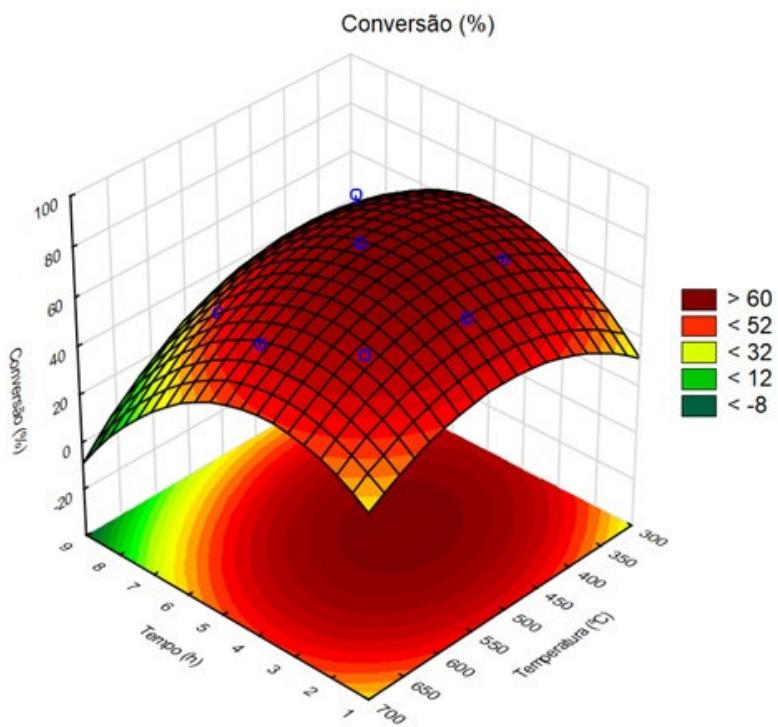
$$\text{Lixiviação (\%)} = 25,96 + 2,62A - 12,63B - 6,71A^2 \quad (4)$$

Onde A é o Tempo de Calcinação e B é a Temperatura de Calcinação, ambos em termos de fatores codificados (-1, 0, +1).

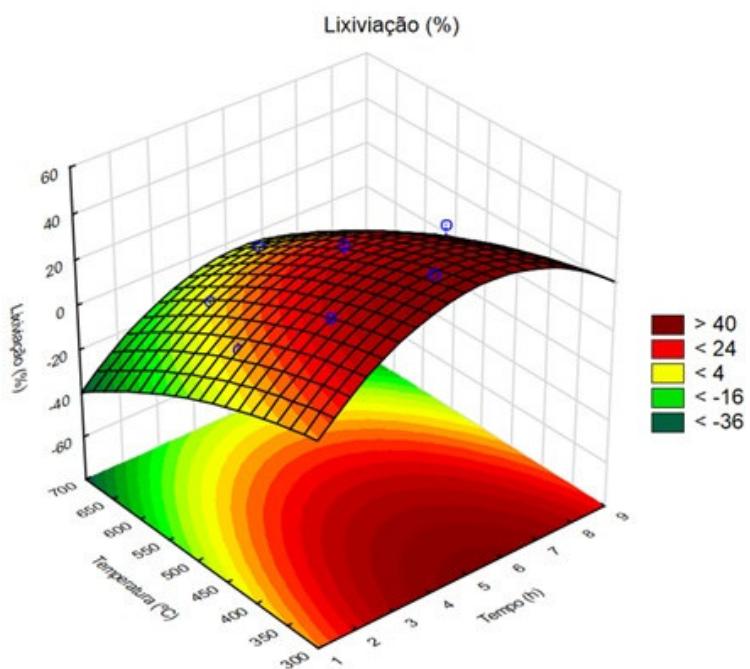
Para se visualizar a influência dos fatores tempo e temperatura de tratamento térmico sobre as respostas conversão em ésteres de etila e % lixiviação, o modelo foi representado na forma de superfícies de respostas (Figura 10).

Figura 10 - Superfícies de Resposta para a conversão em ésteres de etila (a) e lixiviação (b).

a)



b)



Fonte: Arquivo Pessoal

Na Figura 10a é possível observar que o aumento da temperatura possui um efeito positivo sobre a conversão, alcançando uma região de máxima em torno de 500 °C em um tempo próximo a 3h. Já a lixiviação teria seu melhor resultado, isto é, menor taxa de lixiviação, com catalisadores calcinados acima de 650 °C por aproximadamente 1h (Figura 10b).

Ao compararem-se os resultados de conversão em ésteres de etila e % de lixiviação, nota-se que a melhor conversão, aliada à mais baixa porcentagem de lixiviação da fase ativa, deu-se com o catalisador 18 (calcinado a 500 °C durante 2,2h). Isso confirma o que Scroccaro (2009) apontou em sua dissertação: temperaturas mais elevadas e tempos de calcinação menores possibilitariam a combinação da melhor conversão e menor lixiviação.

Levando em consideração as análises estatísticas dos resultados da segunda etapa da pesquisa, bem como as equações em termos de fatores codificados, pôde-se fazer a previsão de quais seriam os melhores pontos de temperatura e tempo de calcinação para obterem-se os melhores resultados de conversão e lixiviação possíveis. Assim, a melhor temperatura para o preparo do catalisador seria de 543°C e o melhor tempo de preparo do catalisador seria de 3h, o que é bastante próximo do que foi obtido por Scroccaro (2009), que havia chegado à temperatura de 550°C e o tempo de 3h para o conjunto melhor conversão e menor lixiviação da fase ativa no meio reacional. De acordo com a análise estatística realizado, esse catalisador, calcinado a 543°C durante 3h, tem previsão de obter 11,3% de lixiviação e 72,4% de conversão. Esses valores teóricos foram confirmados na terceira etapa desta pesquisa.

4.4 Avaliação do desempenho do catalisador preparado de acordo com as condições preditas pelo planejamento experimental

O catalisador 23 foi preparado em duplicata, utilizando-se a temperatura e tempo de tratamento térmico ideais previstos na análise estatística na segunda etapa da pesquisa (543°C e 3h), com três etapas sucessivas de impregnação. Este foi avaliado quanto à

lixiviação da fase ativa no meio reacional e quanto à conversão em ésteres de etila a partir da transesterificação do óleo de macaúba. O catalisador 23 também foi avaliado quanto ao índice de acidez titulável.

A Tabela 15 traz a comparação entre os valores previstos estatisticamente e os valores obtidos experimentalmente para o catalisador 23.

Quanto à lixiviação da fase ativa do catalisador, os resultados ficaram abaixo do valor previsto pelo modelo estatístico, que antecipou lixiviação de 11,3% para o catalisador antes de ser usado em qualquer reação. A obtenção de apenas 4,6% de lixiviação da fase ativa se mostra um resultado bastante positivo, portanto, mesmo tendo sido abaixo do valor previsto pelo modelo estatístico, uma vez que não se deseja lixiviação da fase ativa do catalisador. Esse resultado é próximo dos resultados obtidos anteriormente para os catalisadores 16 e 17, ambos calcinados a 600°C, de 4,7% e 4,3%, respectivamente (Tabela 12). Os resultados, mais uma vez, confirmam o verificado por Alsalme, Kozhevnikova e Kozhevnikov (2008) e Scroccaro (2009), visto que a alta temperatura de calcinação no preparo do catalisador está relacionada à menor lixiviação da fase ativa no meio reacional.

Quanto à conversão em ésteres etílicos, é possível verificar que o valor experimental obtido foi de 78,9%. O resultado obtido com o catalisador 23, preparado de acordo com as condições ideais previstas estatisticamente, foi ligeiramente superior ao resultado antecipado pelo modelo estatístico, o qual seria de 72,4%, conforme apresentado na Tabela 15. É possível notar que, apesar de a temperatura de tratamento térmico do catalisador ser alta (543°C), foi obtido um alto índice de conversão. Isso pode ser um indício de que, mesmo nesta temperatura, a estrutura de Keggin tenha sido mantida. Em temperaturas maiores, como observado no caso dos catalisadores 16, 17 (ambos calcinados a 600°C) e 22 (calcinado a 641°C) (Tabela 12), o resultado de conversão foi inferior (66,0%, 52,8% e 62,1%, respectivamente). Nota-se, também, que quanto maior o tempo de calcinação nessas altas temperaturas, menor a conversão em ésteres etílicos (52,8% corresponde a 7h de calcinação, 62,1% corresponde a 5h de calcinação e 66,0% corresponde a 7h de calcinação).

A sugestão de que a estrutura de Keggin tenha sido mantida a 543°C é coerente com a literatura. Matias (2014) apresenta três etapas para a decomposição do ácido

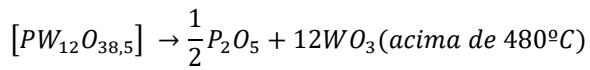
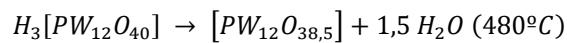
fosfotungstico (Figura 11): na primeira delas, o HPW hidratado sofre desidratação, em temperaturas de até 200°C; na etapa seguinte, mais moléculas de água são removidas, mas, desta vez, da estrutura principal do ácido fosfotungstico, o que leva à perda de prótons e inicia a degeneração da estrutura de Keggin, em temperaturas próximas a 480°C; finalmente, na última etapa, ocorre a completa decomposição da estrutura de Keggin do ácido fosfotungstico, em temperaturas superiores a 480°C. Alsalme et al. (2010) afirma que a completa decomposição do HPW em seus óxidos constituintes ocorre à temperatura de 610°C.

Tabela 15 – Confirmação dos valores preditos no modelo estatístico para lixiviação da fase ativa do meio reacional e conversão de óleo macaúba em ésteres etílicos.

Catalisador 23 (543°C; 3h)	Lixiviação (%)	Conversão em ésteres etílicos (%)	Acidez (mmol H ⁺ /g)
Previsto	11,3	72,4	-
Resultados Obtidos	4,6	78,9	4,9

Fonte: Arquivo Pessoal

Figura 11 – Reações de decomposição do ácido fosfotungstico



Fonte: (MATIAS, 2014)

O catalisador 23 também foi avaliado quanto à acidez titulável (Tabela 15). A exemplo dos resultados encontrados para os catalisadores nas duas primeiras etapas desta pesquisa, obteve-se o valor de 4,9 mmol de H⁺/g para o teor de acidez do catalisador 23, próximo ao valor médio de 4,8 mmol de H⁺/g de acidez para catalisadores preparados em temperaturas de calcinação iguais ou acima de 500 °C.

4.4.1 Avaliação do reuso do catalisador

A estabilidade do catalisador $H_3PW_{12}O_{40}/Nb_2O_5$ preparado nas condições do ponto ótimo (543°C durante 3h de tratamento térmico) foi avaliada por meio de uma sequência de reciclos em reações de transesterificação do óleo de macaúba com etanol. Foram realizados três reciclos do catalisador 23 no total.

Após a reação de transesterificação, o catalisador foi recuperado do meio reacional por meio de centrifugação após a lavagem com terc-butanol e, posteriormente submetido à secagem em estufa a 120°C por 2 horas. Antes de ser reutilizado, o catalisador recuperado foi novamente submetido ao tratamento térmico na temperatura de 543 °C por 3 horas (CANDU, 2019). Após a calcinação, o catalisador foi reutilizado em reação sucessiva. As reações de reciclo apresentaram conversões em ésteres de etila de 77,3%, 76,1% e 75,2% (Tabela 16). De acordo com os resultados obtidos, nota-se que houve estabilidade nos resultados de conversão, obtendo-se resultados próximos por até 3 reciclos.

Tabela 16 - Lixiviação da fase ativa do meio reacional e conversão de óleo macaúba em ésteres etílicos para o catalisador 23 no primeiro uso e nos usos de reciclo.

Reciclo	Temperatura de Calcinação (°C)	Tempo de Calcinação (h)	Lixiviação (%)	Conversão em ésteres etílicos (%)
Reação Inicial	543	3	4,6	78,9
1º Reciclo	543	3	2,8	77,3
2º Reciclo	543	3	2,6	76,1
3º Reciclo	543	3	2,7	75,2

Fonte: Arquivo Pessoal

Na Tabela 16, encontram-se também os resultados para a lixiviação da fase ativa dos catalisadores no meio reacional em quatro momentos: na reação inicial (4,6%); no primeiro reciclo (2,8%); no segundo reciclo (2,6%); e no terceiro reciclo (2,7%).

Os resultados para a lixiviação nas reações de reciclo ficaram abaixo da lixiviação na fase ativa na reação inicial. Contudo, mesmo após a primeira reação, ainda há lixiviação da fase ativa acontecendo, o que poderia ser uma razão para a pequena diminuição dos resultados de conversão em ésteres etílicos em cada reação de reciclo. De qualquer maneira, a lixiviação, após a primeira reação, caiu para aproximadamente 60% do valor inicial, mantendo-se quase constante em cada reação de reciclo.

5 CONCLUSÃO

Os resultados do presente trabalho mostraram que na etapa de preparo dos catalisadores heteropolíácidos foi possível obter um teor de tungstênio sobre nióbio do catalisador $H_3PW_{12}O_{40}/Nb_2O_5$ de aproximadamente 20%, o que pode ser confirmado por meio da análise de MEV/EDS. Os catalisadores $H_3PW_{12}O_{40}/Nb_2O_5$ preparados por impregnação seca apresentaram fase cristalina de acordo com a análise de raios-X quando submetidos a uma temperatura de calcinação de 500°C ou superior. Os catalisadores submetidos a elevadas temperaturas de calcinação apresentaram menor acidez titulável; no entanto, não perderam a capacidade de conversão em ésteres de etila, o que pode ser confirmado pela conversão obtida de 78,9% para o catalisador preparado de acordo com as condições ótimas estabelecidas pelo trabalho (543°C durante 3h de calcinação).

A análise estatística do planejamento experimental 2^3 para o estudo do preparo dos catalisadores mostrou significância da temperatura e da interação da temperatura com as outras variáveis avaliadas sobre a conversão em ésteres de etila e apontou que o aumento da temperatura e o tempo de calcinação influenciaram na lixiviação do catalisador no meio reacional, sendo obtida a menor lixiviação para o catalisador 8 (12,3%), preparado a uma temperatura de calcinação de 500°C por cinco horas após cinco etapas de impregnação sucessivas.

A análise estatística do planejamento experimental 2^2 com estrela rotacional mostrou significância da temperatura e do tempo sobre a conversão em ésteres de etila, assim como na lixiviação do catalisador, muito embora as temperaturas e tempos ideais para melhor conversão e menor lixiviação estivessem em pontos distintos. Por meio da análise estatística, porém, foi possível determinar o ponto ideal teórico de cada variável para o preparo do catalisador que obteria melhores resultados de conversão e lixiviação, sendo este ponto ideal, portanto, a temperatura de tratamento térmico de 543°C durante 3 h. Ainda de acordo com o modelo estatístico, foram previstos resultados de 11,3% de lixiviação e 72,3% de conversão em ésteres etílicos para o catalisador preparado de acordo com as condições ideais.

O catalisador foi, então, preparado de acordo com as condições ideais previstas pelo modelo estatístico e obteve resultados de 4,6% para a lixiviação da fase ativa e 78,9% para

a conversão em ésteres etílicos. Assim, comprovou-se as predições para os resultados com o catalisador preparado nas condições estabelecidas como ideais. Observou-se, então, a possibilidade de obter bons resultados com uma diminuição no tempo total de calcinação.

O catalisador também foi avaliado nas reações de reciclo, nas quais foi observada a manutenção dos resultados de conversão em três bateladas consecutivas.

Com os resultados obtidos, é possível concluir que variáveis como temperatura e tempo de calcinação são parâmetros significativos no estudo de catalisadores a serem empregados em reações de transesterificação para a obtenção de ésteres de etila. Além disso, é possível garantir bons resultados de conversão até o terceiro reciclo com esse tipo de catalisador utilizado.

REFERÊNCIAS

- ABBENHUIS, H. C. L. et al. Modelling the active sites of heterogeneous titanium epoxidation catalysts using titanium silsequioxanes: insight into specific factors that determine leaching in liquid-phase processes. **Chemical communications**, v.1, n. 3, p. 331-332, 1997.
- ALCAÑIZ-MONGE, J. et al. Zirconia-supported tungstophosphoric heteropolyacid as heterogeneous acid catalyst for biodiesel production. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 224, p. 194-203, 2018.
- ALSALME, A. M. et al. Solid acid catalysts based on $H_3PW_{12}O_{40}$ heteropoly acid: acid and catalytic properties at a gas–solid interface. **Journal of Catalysis**, v. 276, n. 1, p. 181-189, 2010.
- ALSALME, A. M.; KOZHEVNIKOVA, E. F.; KOZHEVNIKOV, I. V. Heteropoly acids as catalysts for liquid-phase esterification and transesterification. **Applied Catalysis A: General**, v. 349, n. 1, p. 170-176, 2008.
- ALVES, C. T. **Transesterificação de óleos e gorduras residuais via rotas metílica e etílica utilizando o catalisador aluminato de zinco, em presença ou não de CO₂ supercrítico**. 2012. 213 f. Tese (Doutorado) – Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2012.
- ANDRADE, M. R. A. **MoO₃ suportado na MCM-41 como catalisador heterogêneo reutilizável na reação de transesterificação**. 2017. 95 p. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, 2017.
- BAHRAMI, M.; AMIRI, M. J.; BAGHERI, F. Optimization of the lead removal from aqueous solution using two starch based adsorbents: Design of experiments using response surface methodology (RSM). **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 7, n. 1, p. 102793, 2019.
- BRAGA, V. S. **Preparação e caracterização de catalisadores baseados em pentóxido de nióbio e óxido de cobre(II) aplicados em reações de esterificação e transesterificação**. 2007. 114 f. Tese (Doutorado em Química)-Universidade de Brasília, Brasília, 2007.
- BREVES, R. A. **Modificação química dos óleos da polpa e da amêndoia da macaúba (*Acrocomia aculeata* (Jacq.) Lodd ex. Mart) para a obtenção de epóxidos**. 2018. 85 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade de Brasília, Brasília, 2018.
- CALIMAN, E. et al. Preparation and characterization of $H_3PW_{12}O_{40}$ supported on niobia. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 132, n. 1, p. 103-111, 2010.
- CANDU, N. et al. Efficient glucose dehydration to HMF onto Nb-BEA catalysts. **Catalysis Today**, v. 325, p. 109-116, 2019.

CARDOSO, A. L. **Catalisadores heterogêneos a base de heteropolíácidos e estanho para produção de biodiesel.** 2011. Tese (Doutorado) - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2011.

CARVALHO, A. K. F. **Síntese de biodiesel por transesterificação pela rota etílica: Comparação do desempenho dos catalisadores heterogêneos.** 2011. 105 p. Dissertação (Mestrado) – Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo, Lorena, 2011.

CEOLIM, M. **Produção de catalisadores heterogêneos baseados em heteropolíácidos suportados em sílica para uso em reações de transesterificação.** 2013. 43f. Trabalho de conclusão de curso - Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campo Mourão, 2013.

CORDEIRO, C. S. et al. Heterogeneous catalysts for biodiesel production. **Química Nova**, v. 34, n. 3, p. 477-486, 2011.

FARIA, L. A. **Hidrólise do óleo da amêndoia da macaúba com lípase extracelular de Colletotrichum gloesporioides produzida por fermentação em substrato líquido.** 2010. 147 f. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2010.

GONZALEZ, W. A. et al. **Biodiesel e óleo vegetal in natura.** Brasília: Ministério de Minas e Energia, 2008.

GONZALEZ, S. L. **Produção contínua de biodiesel por transesterificação de óleo do fruto de macaúba (*acronomia aculeata*) e óleo de fritura em metanol e etanol supercrítico.** 2012. 251 f. Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2012.

JACYNA, J.; KORDALEWSKA, M.; MARKUSZEWSKI, M. J. Design of Experiments in metabolomics-related studies: An overview. **Journal of pharmaceutical and biomedical analysis**, 2019.

KIM, Y. C. et al. Incorporation of heteropoly acid, tungstophosphoric acid within MCM-41 via impregnation and direct synthesis methods for the fabrication of composite membrane of DMFC. **Journal of Membrane Science**, v. 325, n. 1, p. 252-261, 2008.

KNOTHE, G.; KRAHL, J.; VAN GERPEN, J. (Ed.). **The biodiesel handbook.** Amsterdam: Elsevier, 2015.

KOZHEVNIKOV, I. V. Sustainable heterogeneous acid catalysis by heteropoly acids. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 262, n. 1, p. 86-92, 2007.

LIMA, F. C. A. **Produção de biodiesel a partir de óleo de macaúba usando como catalisador óxido misto de alumínio e estanho.** 2018. 89 f. Dissertação (Mestrado) – Universidade de Brasília, Brasília, 2018.

LÔBO, I. P.; FERREIRA, S. L. C.; CRUZ, R. S. Biodiesel: parâmetros de qualidade e métodos analíticos. **Química Nova**, v. 32, n. 6, p. 1596-1608, 2009.

LUJAN-MORENO, G. A. et al. Design of experiments and response surface methodology to tune machine learning hyperparameters, with a random forest case-study. **Expert Systems with Applications**, v. 109, p. 195-205, 2018.

MACHADO, S. A. **Estudo da produção de biodiesel a partir do óleo de macaúba (Acrocomia aculeata) pela rota etílica**. 2012. 135f. Dissertação (Mestrado) - Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo, Lorena, 2013.

MACHADO, S. A. **Produção de biodiesel a partir de óleo de macaúba com alta acidez empregando processos de hidroesterificação**. 2017. 133 p. Tese (Doutorado) – Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo, Lorena, 2017.

MANSIR, N. et al. Investigation of heterogeneous solid acid catalyst performance on low grade feedstocks for biodiesel production: a review. **Energy Conversion and Management**, v. 141, p. 171-182, 2017.

MATIAS, A. E. B. **Síntese de materiais híbridos baseados em polioxometalatos: estudo das propriedades estruturais e catalíticas**. 2014. 155 f. Tese (Doutorado) – Universidade de Brasília, Brasília, 2014.

MEHER, L. C.; SAGAR, D. Vidya; NAIK, S. N. Technical aspects of biodiesel production by transesterification—a review. **Renewable and sustainable energy reviews**, v. 10, n. 3, p. 248-268, 2006.

MELO, R. S. et al. Obtenção de catalisadores heterogêneos de nióbio modificado para a conversão de sebo bovino em biodiesel. **Cadernos de Pesquisa**, São Luís, v. 19, n. especial, 2012.

PIZZIO, L. R.; CACERES, C. V.; BLANCO, M. N. Acid catalysts prepared by impregnation of tungstophosphoric acid solutions on different supports. **Applied Catalysis A: General**, v. 167, n. 2, p. 283-294, 1998.

POLICANO, M. D et al. Desenvolvimento de catalisador óxido de nióbio sulfatado para a síntese de ésteres etílicos a partir óleo de elevada acidez. In: **XX Congresso Brasileiro de Engenharia Química**, 2013, Florianópolis, SC.

PUPO, M. M. S. et al. **Produção de biodiesel via hidroesterificação utilizando catalisadores ácidos**. 2011. 120f. Dissertação (Mestrado) – Universidade federal de Sergipe. 2011.

RAMOS, L. P. et al. Biodiesel: matérias-primas, tecnologias de produção e propriedades combustíveis. **Revista Virtual de Química**, v. 9, n.1, p.317-369, 2017.

RIBEIRO, J. S. et al. Efficiency of heterogeneous catalysts in interesterification reaction from macaw oil (Acrocomia aculeata) and methyl acetate. **Fuel**, v. 200, p. 499-505, 2017.

RICHARD, F. et al. Alkylation of thiophenic compounds over heteropoly acid H₃PW₁₂O₄₀ supported on MgF₂. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 152, p. 241-249, 2014.

RODRIGUES, H. S. **Obtenção de ésteres etílicos e metílicos, por reações de transesterificação, a partir do óleo da palmeira Latino Americana macaúba -Acrocomia aculeata.** 2007. 326 f. Tese (doutorado) - Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, 2007.

SANTACESARIA, E. et al. Main technologies in biodiesel production: State of the art and future challenges. **Catalysis Today**, v. 195, p. 2–13, 2012.

SCHMAL, M. **Catálise heterogênea.** Rio de Janeiro: Synergia, 2011.

SCROCCARO, K. I. **Impregnação de heteropolíácidos em sílica para esterificação do ácido esteárico com metanol.** 2009. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Paraná, Paraná, 2009.

SCROCCARO, K. I. et al. Impregnação do ácido 12-fosfotungstico em sílica–parte i: determinação de parâmetros de impregnação, caracterização e avaliação da atividade catalítica. **Química Nova**, v. 35, n. 7, p. 1343-1347, 2012.

SCROCCARO, K. I. et al. Impregnação do ácido 12-Tungstofosfórico em sílica – Parte II: Efeito de diferentes solventes na impregnação e atividade catalítica na esterificação metílica de ácido esteárico. **Química Nova**, v. 37, n. 2, p. 232-237, 2014.

SILVA, C. et al. Continuous production of fatty acid ethyl esters from soybean oil in compressed ethanol. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 46, p. 5304-5309, 2007.

SOARES, M. S. **Materiais baseados em óxidos de nióbio e alumínio utilizado como suportes para catalisadores destinados à propulsão de satélites.** 2017. 194 p. Tese (Doutorado em Ciências) – Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo, Lorena, 2017.

SOARES, P. R. L.; LACERDA, D. B.; DA SILVA, L. E. O biodiesel e a transesterificação de óleos e gorduras residuais (OGRS) via rota etílica: uma relevante temática para a inserção na educação ambiental. **Brazilian Journal of Development**, v. 5, n. 5, p. 4108-4119, 2019.

SRILATHA, K. et al. Esterification of free fatty acids for biodiesel production over heteropoly tungstate supported on niobia catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 365, n. 1, p. 28-33, 2009.

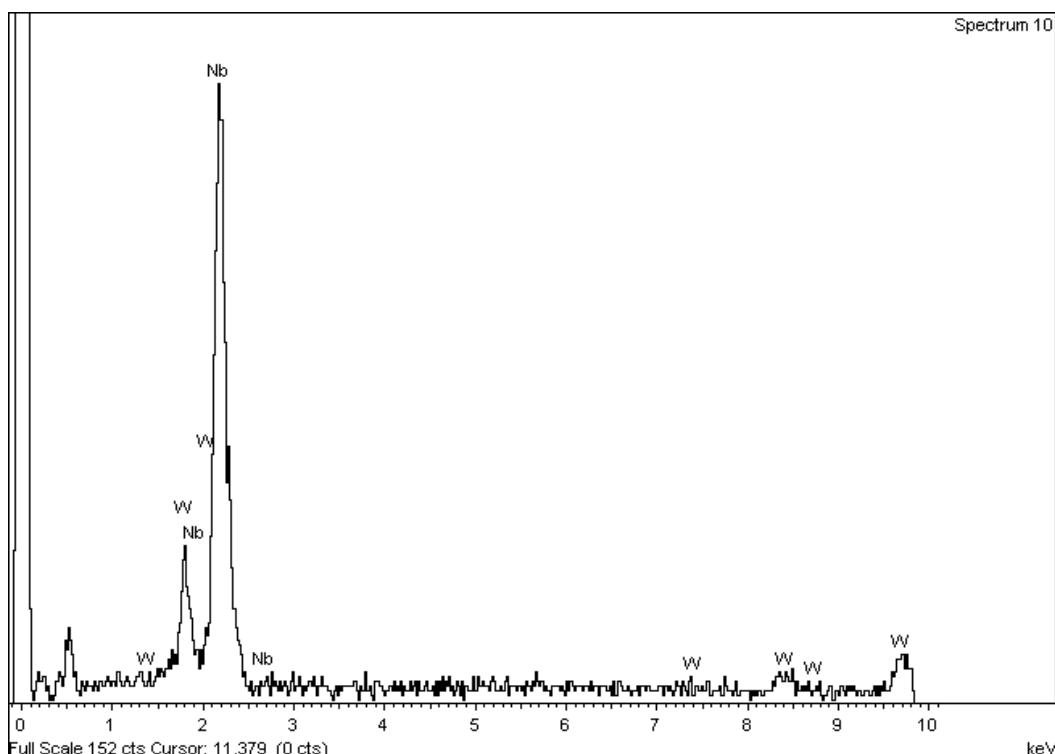
UCHOA, A. F. J. **Síntese de biodiesel por transesterificação do óleo de amêndoas de castanha de caju utilizando catálise heterogênea.** 2017. 94 f. Tese (Doutorado) – Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2017.

VISWANADHAM, B.; PAVANKUMAR, V.; CHARY, K. V. R. Vapor Phase Dehydration of Glycerol to Acrolein Over Phosphotungstic Acid Catalyst Supported on Niobia. **Catalysis letters**, v. 144, n. 4, p. 744-755, 2014.

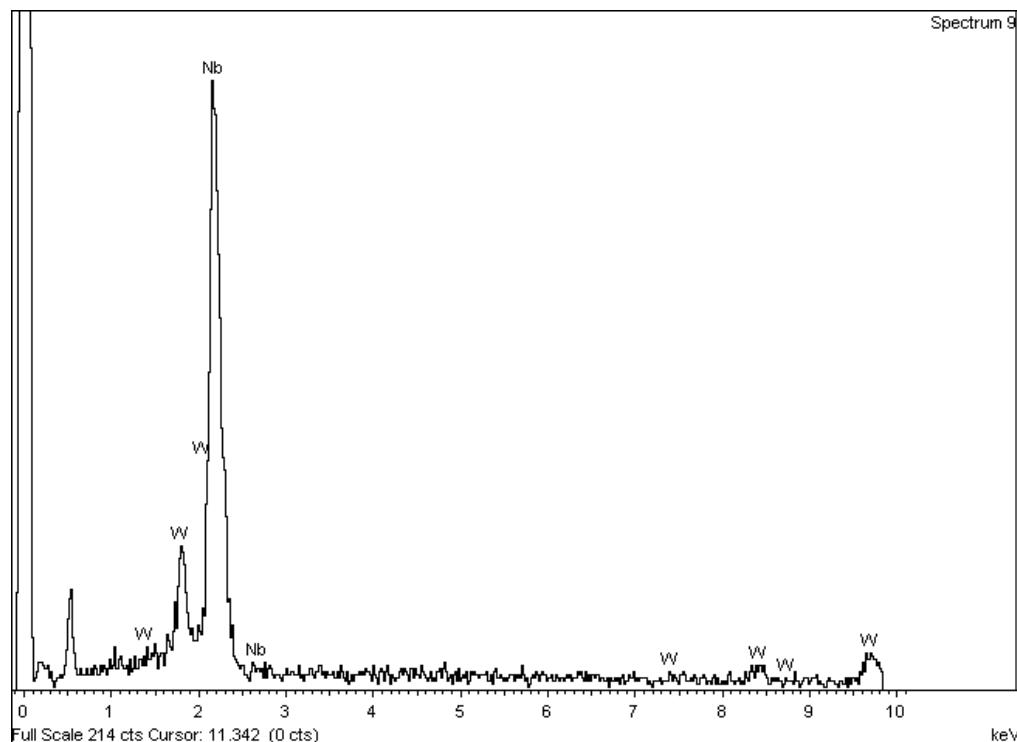
ZIVKOVIC, S. B. et al. Technological, technical, economic, environmental, social, human health risk, toxicological and policy considerations of biodiesel production and use. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 79, p. 222-247, 2017.

APÊNDICE A – Análise MEV/EDS dos catalisadores preparados na 1^a etapa

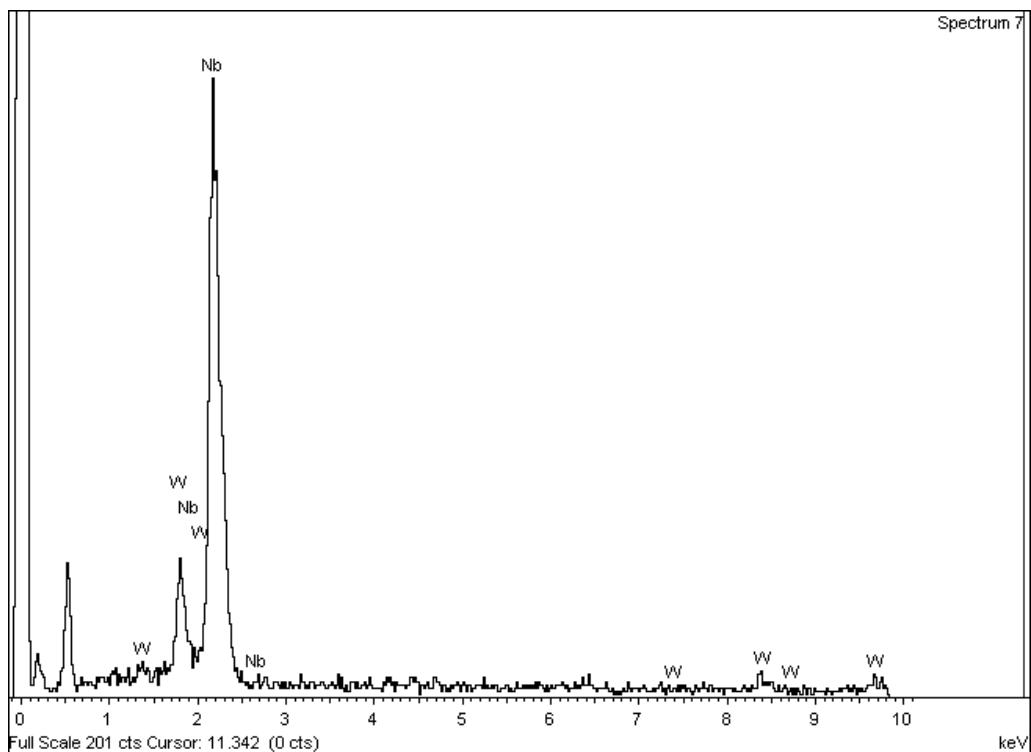
CATALISADOR 2



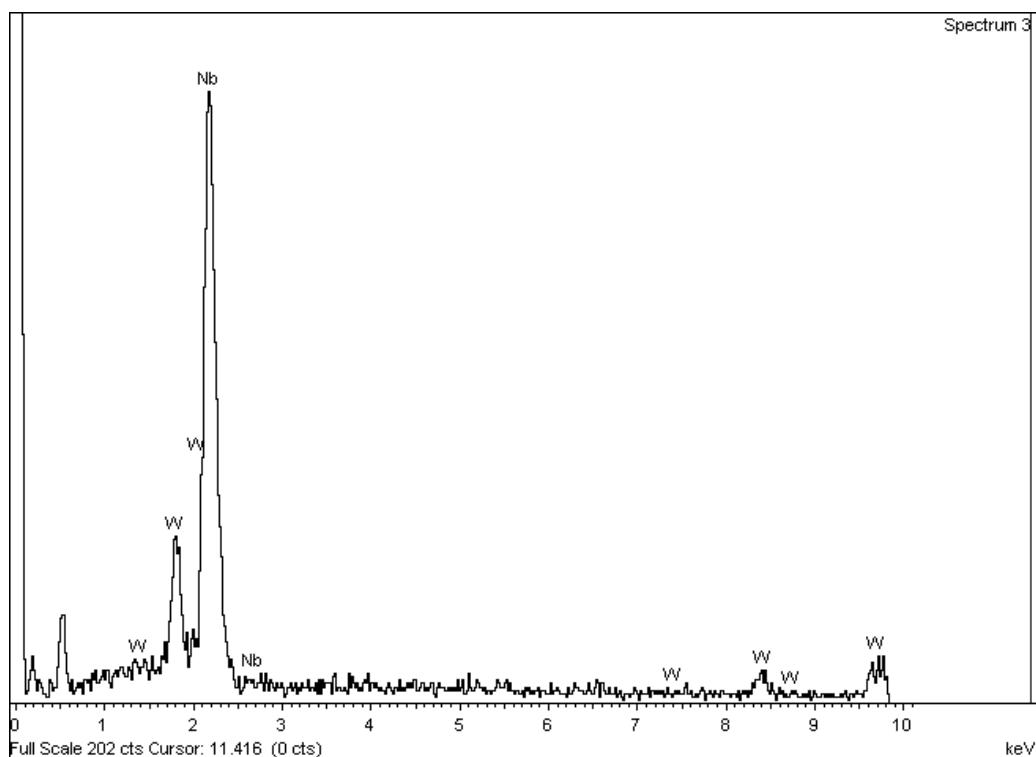
Element	App	Intensity	Weight%	Weight%	Atomic%
	Conc.	Corrn.	Sigma		
Nb L	63.12	0.8636	85.73	1.80	92.24
W M	11.10	0.9121	14.27	1.80	7.76
Totals					100.00

CATALISADOR 4

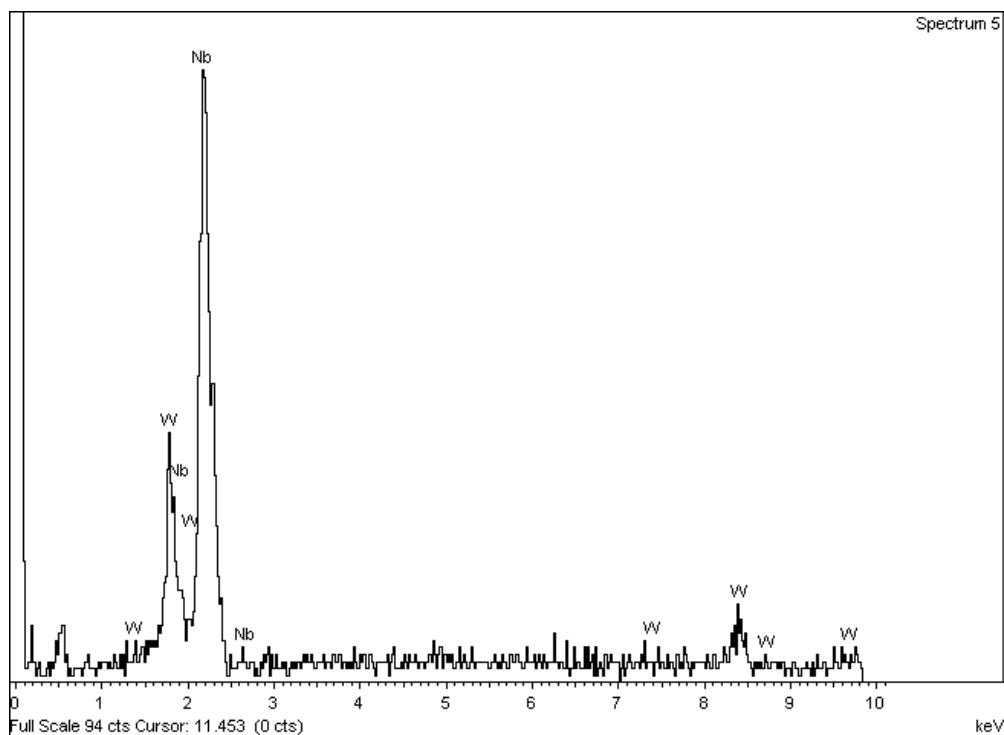
Element	App	Intensity	Weight%	Weight%	Atomic%
	Conc.	Corrn.	Sigma		
Nb L	62.45	0.8640	85.77	1.57	92.26
W M	10.94	0.9120	14.23	1.57	7.74
Totals					100.00

CATALISADOR 6

Element	App	Intensity	Weight%	Weight%	Atomic%
	Conc.	Corrn.	Sigma		
Nb L	71.18	0.8722	86.74	1.54	92.83
W M	11.37	0.9111	13.26	1.54	7.17
Totals			100.00		

CATALISADOR 8

Element	App	Intensity	Weight%	Weight%	Atomic%
	Conc.	Corrn.	Sigma		
Nb L	59.85	0.8526	84.39	1.64	91.45
W M	11.86	0.9134	15.61	1.64	8.55
Totals					100.00

CATALISADOR 10

Element	App	Intensity	Weight%	Weight%	Atomic%
	Conc.	Corrn.	Sigma		
Nb L	55.45	0.8030	77.96	2.30	87.50
W M	17.96	0.9197	22.04	2.30	12.50
Totals	100.00				