

 UFAL	<p>Universidade Federal de Alagoas</p> <p>Instituto de Química e Biotecnologia</p> <p><i>Programa de Pós-Graduação em Química e Biotecnologia</i></p> <p><i>PPGQB</i></p>	 IQB
---	--	--

***Esterificação e Transesterificação em Presença de
Complexos de Titânio e Zircônio***

Yariadner Costa Brito

Dissertação de Mestrado apresentada
ao Programa de Pós-Graduação em
Química e Biotecnologia, da
Universidade Federal de Alagoas, para
a obtenção do Título de **Mestre em
Química.**

Orientador: Prof^ª. Dr. Simoni M. Plentz Meneghetti

Maceió - Alagoas

Agosto de 2008



**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
QUÍMICA E BIOTECNOLOGIA**

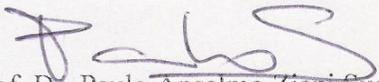
Instituto de Química e Biotecnologia
Universidade Federal de Alagoas
Tel. 55 82 3214-1384 Fax. 55 82 3214-1389
www.cpgqb@qui.ufal.br

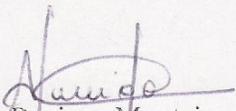
Campus A. C. Simões
Tabuleiro dos Martins
57072-970
Maceió-AL
Brasil

Membros da Comissão Julgadora da Dissertação de Mestrado de Yariadner Costa Brito intitulada: **“Esterificação e Transesterificação em Presença de Complexos de Titânio e Zircônio,”** apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química e Biotecnologia da Universidade Federal de Alagoas em 25 de agosto de 2008, às 14hs na sala de Reuniões do IQB da UFAL.

COMISSÃO JULGADORA


Prof.ª. Dr.ª. Simoni Margareti Pientz Meneghetti
Orientadora – PPGQB/IQB/UFAL


Prof. Dr. Paulo Anselmo Ziani Suarez
IQ/UNB


Prof.ª. Dr.ª Rusiene Monteiro de Almeida
IQB/UFAL

*Aqueles que se Queixam de Falta de
Oportunidade Geralmente Carecem de
Imaginação.*

Autor desconhecido.

A minha MÃE

AGRADECIMENTOS

A minha mãe, **Terezinha Costa Brito**, que hoje já não se encontra neste mundo, mas que sempre me ajudou e me incentivou a buscar meus ideais e que ainda hoje sinto sua presença em todos os momentos da minha vida.

Ao meu Pai, **Nilson José Brito da Silva**, que sempre colocou os meus estudos como a maior herança que ele poderia me deixar, e o que sou hoje devo a ele.

Ao meu Esposo, **Miguel Lino Spinelli Rabelo Neto**, Que sempre esteve ao meu lado em todos os momentos desde que o conheci, e que me incentiva a crescer e lutar pelos meus ideais todos os dias.

A todos que fizeram parte da **banca** desta dissertação: **Prof. Dr. Paulo Anselmo Ziani Suarez, Prof^a. Dr^a. Rusiene Monteiro de Almeida e Prof. Dr. Mario Roberto Meneghetti**, pela disponibilidade e contribuição para realização de um melhor trabalho possível.

A minha orientadora, **Simoni M. Plentz Meneghetti**, pela paciência, dedicação, responsabilidade e coragem de mostrar que, além de orientar e ensinar, está sempre aberta a aprender mais com os outros e que é um exemplo de profissional para mim.

Ao professor, **Mario R. Meneghetti**, por estar sempre disposto a ensinar e ajudar seus alunos a ter mais responsabilidade profissional.

Ao Professor, **Paulo Anselmo Ziani Suarez**, por proporcionar a oportunidade de realizar parte deste trabalho no Laboratório de Materiais e Combustíveis da Universidade de Brasília, no qual pude adquirir mais

conhecimentos nesta área e técnicas para um melhor desenvolvimento do mesmo.

A minha amiga, **Daniela Barbosa**, que está sempre ao meu lado e nunca me deixa desistir dos meus objetivos, uma pessoa inteligente, de boa índole e única.

Ao meu amigo, **Davi Alessandro**, que conheci desde o início da graduação, e mesmo com o passar dos anos continua sendo a mesma pessoa: humilde, inteligente e que sempre esteve disposto a me ajudar neste trabalho ou em qualquer outro.

A minha amiga, **Thalyta Rabelo**, que nunca me deixou desanimar, e que esta sempre disposta a me ouvir e me ajudar.

Aos meus colegas e colaboradores, **Vinícius Mello e César Júnior**, que me ajudaram bastante neste trabalho.

As minhas amigas, **Ísya e Eleny**, por serem pessoas especiais e que estão sempre dispostas a ajudar.

A todos os colegas que fazem parte do **Grupo de Catálise e Reatividade**, não há uma só pessoa neste grupo que não fará ou fez parte da minha vida, agradeço a todos do fundo do meu coração.

A **Deus**, por viver e por ter me proporcionado a oportunidade de conhecer todas essas pessoas as quais estou agradecendo neste momento.

RESUMO

Ésteres alquílicos, denominados de biodiesel, são obtidos pela transesterificação e esterificação etílica ou metílica de óleos vegetais ou gorduras animais. O processo de *transesterificação*, para obtenção de biodiesel, consiste numa reação química dos óleos ou gorduras vegetais ou animais com o álcool comum (etanol) ou o metanol, na presença de um catalisador (base ou ácido de Brønsted). Já o biodiesel obtido via *esterificação*, resulta de uma reação onde um ácido graxo reage com um álcool formando monoésteres e água. Comumente, esta reação pode ser catalisada por espécies que atuam como ácidos de Brønsted.

Compostos de titânio e de zircônio, sobretudo os alcóxidos, são conhecidos como catalisadores eficientes em reações de transesterificação e esterificação. Porém, estes sistemas são bastante sensíveis à umidade e impurezas do meio reacional. Neste contexto, este trabalho apresenta resultados visando à síntese de compostos de titânio e zircônio, que sejam mais estáveis e mais tolerantes a possíveis contaminantes, presentes no meio reacional.

Complexos de fórmula geral $M(n\text{-butóxido})_x(\text{maltol})_{4-x}$, onde $M=\text{Ti}$ ou Zr , foram obtidos pela reação de $M(n\text{-butóxido})_4$ com o ligante 3-hidroxi-2-metil-4-pirona, durante 48 horas, em THF. Eles foram lavados com THF, secos e caracterizados. Por espectroscopia na região do infravermelho médio, ficou evidenciada a coordenação do ligante ao centro metálico, provavelmente pelo fragmento α -hidroxiquinona desprotonado. A comparação, entre o espectro do ligante livre e os dos complexos, permite observar o desaparecimento da absorção de estiramento OH do ligante (3262 cm^{-1}) e o deslocamento da banda de absorção de estiramento da C=O, de 1656 cm^{-1} (no ligante) para aproximadamente 1610 cm^{-1} (nos complexos). Testes com os precursores metálicos ($M(n\text{-butóxido})_4$), $M=\text{Ti}$ e $M=\text{Zr}$ confirmaram a sensibilidade destes ao meio reacional. Já as reações conduzidas na presença de complexos $M(n\text{-butóxido})_x(\text{maltol})_{4-x}$ de Ti ou Zr, mostraram rendimentos (% ésteres metílicos) entre 15 e 92%, dependendo da condição reacional empregada.

ABSTRACT

Alkyl esters, identified as biodiesel, are obtained by transesterification of vegetable oils or by esterifications of fatty acids. The transesterification process, to produce biodiesel, consists of a chemical reaction of vegetable and animal oils or fats with the common alcohol (ethanol) or methanol, in the presence of a catalyst (Brönsted acid or base). By esterification, biodiesel results of the reaction of fatty acids with an alcohol, forming monoesters and water. This reaction can be catalyzed by species as Brönsted acids.

Titanium and zirconium compounds, mainly the alcoxides, are known as good catalysts in transesterification and esterification reactions. However, these systems are sensible to the humidity and impurities of the reactional medium. In this context, this work presents results of the synthesis of titanium and zirconium compounds, exhibiting stability and tolerance to impurities present in the reactional medium.

Complexes exhibiting the formule $M(n\text{-butoxide})_x(\text{malthol})_{4-x}$, where $M=\text{Ti}$ or Zr , had been synthesized by the reaction of $M(n\text{-butoxide})_4$ with the ligand 3-hydroxi-2-methyl-4-pirone, during 48 hours, in THF. They had been washed with THF, dried and characterized. By spectroscopy in medium infra-red region, was determined that the complexation of the ligand occurs by the α -hydroxyquinone deprotonated fragment. The most remarkable differences between the ligand spectrum and those of the complexes were the disappearance of the OH stretching mode at 3262 cm^{-1} and the shift of C=O stretching from 1656 cm^{-1} in the pyrone to ca. 1610 cm^{-1} in the pyronate complexes. The esterification reactions conduced in the presence of the metallic precursors $(M(n\text{-butoxide})_4)$, ($M=\text{Ti}$ or Zr), had confirmed the sensitivity of catalysts. In the reactions conduced in the presence of complexes $M(n\text{-butoxide})_x(\text{maltol})_{4-x}$ ($M=\text{Ti}$ or Zr) yields among 15 and 92 % (% FAMES) were obtained, according of reactional conditions used.

Keywords: biodiesel, esterification, transesterification, zirconium and titanium complexes.

ÍNDICE

Índice de Figuras	xi
Índice das Tabelas	xiii
1 – Introdução	1
2 – Objetivos	2
3 – Justificativa	3
4 – Revisão Bibliográfica	4
4.1 – Biocombustíveis	4
4.2 – Biodiesel	4
4.3 – Óleos Vegetais	10
4.3.1 – Soja	11
4.4 – Processos Utilizados para Produção de Biodiesel	13
4.4.1 – Transesterificação	13
4.4.2 – Craqueamento de triglicerídeos	15
4.4.3 – Esterificação	18
5 – Experimental	23
5.1 – Síntese dos Complexos Metálicos de Ti e Zr	23
5.2 – Caracterização dos Complexos	24
5.3 – Estudo da Atividade e Eficiência dos Catalisadores (testes catalíticos) em Reações de <i>Esterificação</i>	25
5.4 – Conversão dos Ácidos Graxos em Ésteres Metálicos	27
5.5 – Estudo da Atividade e Eficiência de Alguns Catalisadores (testes catalíticos) em Reações de Transesterificação	27
5.5.1 – Determinação de Rendimento em Biodiesel via <i>Transesterificação</i>	28
6 – Resultados e Discussões	30
6.1 – Síntese e Caracterização dos Complexos	30
6.2 – Estudo da Atividade dos Catalisadores (Testes Catalíticos) em reações de <i>Esterificação</i>	34
6.2.1 – Testes com os Precursores Catalíticos $Ti(n\text{-butóxido})_4$ e $Zr(n\text{-butóxido})_4$	34
6.2.2 – Influência do Tempo Reacional Sobre a Atividade Catalítica	35
6.2.3 – Influência da Temperatura Sobre a Atividade Catalítica	37

6.2.4 – Influência da Quantidade de Catalisador e Metanol Sobre a Atividade Catalítica	39
6.2.5 – Estudo da Atividade de Alguns Catalisadores em reações de <i>Transesterificação</i>	41
7 – Conclusões	44
8 – Referências Bibliográficas	45
ANEXO 1	52
ANEXO 2	55

Índice das Figuras

Figura 1	Biodiesel metílico utilizando metanol como álcool, e etílico utilizando etanol	5
Figura 2	Oleaginosas e biodiesel	5
Figura 3	Matriz energética Brasileira	7
Figura 4	Potencialidade brasileira para produção e consumo de combustíveis vegetais	8
Figura 5	Evolução da produção de biodiesel no mundo, até 2005.	10
Figura 6	Grão de Soja	11
Figura 7	Ácido Linoléico $C_{18}H_{32}O_2$	12
Figura 8	Transesterificação de triglicerídeos para produção de biodiesel.	13
Figura 9	Mecanismo de transesterificação de triglicerídeo em meio ácido	14
Figura 10	Fluxograma genérico da produção de biodiesel.	15
Figura 11	Obtenção de combustíveis líquidos a partir de triglicerídeos pela reação de craqueamento.	16
Figura 12	Pirólise de triglicerídeos.	17
Figura 13	Reação de esterificação e hidrólise.	19
Figura 14	Esterificação de ácidos graxos.	19
Figura 15	Mecanismo da catálise ácida para esterificação.	20
Figura 16	Complexos de Sn(II) contendo ligante Maltolato	22
Figura 17	Ligante 3-hidroxi-2-metil-4-pirona (maltol) (a) e precursor metal-tetrabutóxido	23
Figura 18	Esquema da reação de esterificação.	25
Figura 19	Sistema de condensação utilizado para as reações de transesterificação.	28
Figura 20	Espectros na região do infravermelho médio para o ligante maltol e os diversos complexos de titânio.	31
Figura 21	Espectros na região do infravermelho médio para o ligante maltol e os diversos complexos de zircônio.	32
Figura 22	Espectro UV-vis DRS do ligante maltol (a) e do maltolato de sódio	33

Figura 23	Espectro UV–vis DRS dos complexos Ti(n-butóxido) _{4-x} (maltolato) _x b e e ; Zr(n-butóxido) _{4-x} (maltolato) _x f e i	33
Figura 24	Gráfico da conversão de ácidos graxos em ésteres metílicos em função do tempo nas reações de esterificação para catalisadores de titânio c, d, e e sem catalisador.	35
Figura 25	Gráfico da conversão de ácidos graxos em ésteres metílicos em função do tempo nas reações de esterificação para catalisadores de zircônio f, g, h, i e sem catalisador.	36
Figura 26	Gráfico da conversão de ácidos graxos em ésteres metílicos em função da temperatura reacional nas reações de esterificação com os catalisadores de titânio b, c, d e e.	38
Figura 27	Gráfico da conversão de ácidos graxos em ésteres metílicos em função da temperatura reacional nas reações de esterificação com catalisadores de zircônio f, g, h, i e sem catalisador.	38
Figura 28	Mecanismo proposto para transesterificação de triglicerídeos, diglicerídeos e monoglicerídeos e esterificação de ácidos graxos	42
Figura 29	Esterificação do ácido benzóico em presença de catalisador de estanho	43
Figura 30	Grupo carboxila	52
Figura 31	Ácido acético (alquil) e Ácido benzóico (aril).	52
Figura 32	Tipos de ácidos graxos	53
Figura 33	Saponificação do óleo de soja	55
Figura 34	Sabão obtido da saponificação do óleo de soja	55
Figura 35	Processo de separação do ácido graxo e água.	56
Figura 36	Ácido graxo (a); água (b)	56
Figura 37	Eliminação do HCl	56
Figura 38	Ácido graxo + Éter etílico 1:1 (a); Sulfato de Magnésio (b).	57
Figura 39	Ácido graxo + carvão ativado	57
Figura 40	Separação do ácido graxo e o carvão ativado com o auxílio de um funil de Sinterizado	58

Índice das Tabelas

Tabela 1	Porcentagem de ácidos graxos do óleo de soja, e algumas características.	12
Tabela 2	Massas do ligante e volume das soluções utilizadas para síntese dos complexos.	24
Tabela 3	Condições das reações de esterificação utilizando complexos de Ti (b, c, d e e) e Zr (f,g,h e i).	26
Tabela 4	Complexos sintetizados e respectiva identificação	30
Tabela 5	Conversão de ácidos graxos em ésteres metílicos utilizando os precursores catalíticos $M(n\text{-butóxido})_4$.	34
Tabela 6	Resultados de conversão em função da temperatura de reação, para os complexos do tipo $Ti(n\text{-butóxido})_{4-x}(maltol)_x$	37
Tabela 7	Resultados de conversão em função da temperatura de reação, para os complexos do tipo $Zr(n\text{-butóxido})_{4-x}(maltol)_x$	37
Tabela 8	Resultados de conversão em função da quantidade de catalisador, para os complexos de Zr e Ti.	39
Tabela 9	Resultados de conversão em função da quantidade de metanol, para os complexos de Zr e Ti.	40
Tabela 10	Conversão da reação de metanólise do óleo de soja	41

1. INTRODUÇÃO

Renovável e biodegradável, produzido a partir de fontes naturais como, óleos e gorduras vegetais ou animais, e ainda gerador de emprego e renda, são as características do biodiesel.

O biodiesel substitui totalmente o óleo diesel de petróleo utilizado em motores de automóveis e estacionários (motores geradores de eletricidade e calor). Sua produção contribui para o desenvolvimento econômico de diversas regiões do Brasil, porque explora as fontes de óleos vegetais de cada região (como soja, dendê e mamona), além de não agredir o meio ambiente, pois a obtenção e queima deste combustível não emitem CO₂ na atmosfera.

O biodiesel pode ser produzido por diversas reações químicas como esterificação (ácidos graxos) e transesterificação e craqueamento térmico ou catalítico (óleos ou gorduras).

Nesse estudo, espécies contendo sítios ácidos de Lewis (complexos de titânio e zircônio) foram empregadas em reações de esterificação e transesterificação.

A vantagem de utilização de complexos metálicos, em reações de transesterificação, reside no fato de que esses não apresentam o inconveniente de formar tensoativos e, conseqüentemente, emulsões ao fim das reações, como ocorre com os catalisadores básicos tradicionais (Bases de Bronsted). Dessa forma, esses catalisadores podem apresentar atividades catalíticas superiores em relação aos demais, além de facilitar a purificação dos ésteres obtidos na transesterificação².

A reação de esterificação torna-se atrativa no momento que matérias-primas contendo elevados teores de ácidos graxos livres podem ser utilizadas, como por exemplo, borras industriais, óleos vegetais com elevado teor de acidez, etc. A utilização de complexos metálicos nesse tipo de reação pode oferecer uma alternativa em termos de eficiência em curtos tempos de reação.

2. OBJETIVOS

2.1. Gerais:

Desenvolver catalisadores alternativos para produção de biodiesel, pelas rotas de esterificação e transesterificação.

2.2. Específicos:

- Sintetizar complexos metálicos de Ti e Zr, contendo ligantes oxigenados com potencial de catalisar reações de esterificação;
- Caracterizar os catalisadores sintetizados;
- Estudar a atividade e eficiência dos catalisadores (testes catalíticos) em reações de **esterificação** e **transesterificação**;
- Determinar o rendimento em biodiesel, a partir dos testes catalíticos.

3. JUSTIFICATIVA

O biodiesel, constituído de ésteres alquílicos de ácidos graxos, pode ser obtido por transesterificação de triglicerídeos, na presença de monoálcoois, ou por esterificação de ácidos graxos com monoálcoois ^{20,21}. A transesterificação pode ser catalisada por espécies que atuam como ácidos ou bases de Brønsted². A esterificação pode ser conduzida na presença de ácidos de Brønsted. Recentemente estudos envolvendo espécies que apresentam sítios ácidos de Lewis foram desenvolvidos ^{1,2,21,22}. A vantagem destes sistemas reside na sua efetividade em presença de álcoois de cadeia maior e/ou mais complexa que o metanol e etanol, comumente empregados como agentes de alcoólise. Além disso, no caso da transesterificação, dificuldades de separação de fases biodiesel/glicerol são minimizadas quando se utiliza este tipo de catalisador ^{1,2}, pois, diferentemente do que ocorre com os catalisadores básicos, não são formados tensoativos.

Compostos de titânio e de zircônio, sobretudo os alcóxidos, são conhecidos como catalisadores eficientes em reações de esterificação e transesterificação. Porém, estes sistemas são bastante sensíveis à umidade e impurezas do meio reacional e quando em presença de substratos complexos eles perdem completamente sua atividade ³⁷.

Como estratégia para obtenção de complexos a base de titânio e zircônio, com maior estabilidade e tolerância a possíveis contaminantes presentes no meio reacional, foram sintetizados novos complexos destes metais, utilizando ligantes oxigenados do tipo maltol. Estudos recentes mostraram o potencial deste tipo de ligante, na estabilização de complexos que foram empregados com sucesso em reações de polimerização de olefinas, condensações e na transesterificação de óleos vegetais ¹⁰.

Visando obter duas famílias de complexos de Ti e Zr, variou-se a quantidade dos diferentes ligantes (maltol e *n*-butóxido), presentes na estrutura do complexo.

Estes complexos foram usados para obtenção de ésteres metílicos através da transesterificação e esterificação, em diversas condições reacionais.

4. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

4.1. Biocombustíveis

A maior parte de toda a energia consumida no mundo provém do petróleo, do carvão e do gás natural. Essas fontes são limitadas e com previsão de esgotamento no futuro, portanto, a busca por fontes alternativas de energia é de suma importância³⁶. A possibilidade de emprego de combustíveis de origem agrícola em motores do ciclo diesel é bastante atrativa tendo em vista o aspecto ambiental, por serem uma fonte renovável de energia e pelo fato do seu desenvolvimento permitir a redução da dependência de importação de petróleo¹⁵.

4.2. Biodiesel

Biodiesel é um combustível biodegradável derivado de fontes renováveis como óleos vegetais e gorduras animais que, estimulados por um catalisador (anexo 3), reagem quimicamente com o álcool etílico ou o metanol (Figura 1). Desse processo químico resulta um combustível de alta qualidade que substitui o óleo diesel fóssil sem necessidade de modificação do motor. O biodiesel pode ser feito com qualquer óleo vegetal novo ou usado e até com resíduos ou borras. Por isso é um combustível renovável, também conhecido como petróleo verde³⁶.

Quando o primeiro motor ciclo diesel foi apresentado ao mundo na década de 1900, numa feira em Paris, pelo seu inventor Rudolf Diesel, o motor funcionou com óleo de amendoim, pois o óleo diesel de petróleo apareceu mais tarde. “Atualmente os motores diesel funcionam bem com óleo diesel, e mal com óleos vegetais, pois estes produzem gomas no interior do motor dificultando a lubrificação e levando a ‘quebra’ do motor, além de emitirem acroleínas cancerígenas nos gases de escape, devido à combustão incompleta da glicerina, um constituinte dos óleos vegetais”,²⁴. Assim, visando reduzir a

viscosidade dos óleos vegetais, diferentes alternativas vêm sendo consideradas, tais como diluição, o craqueamento catalítico e reações de transesterificação e esterificação com etanol ou metanol.

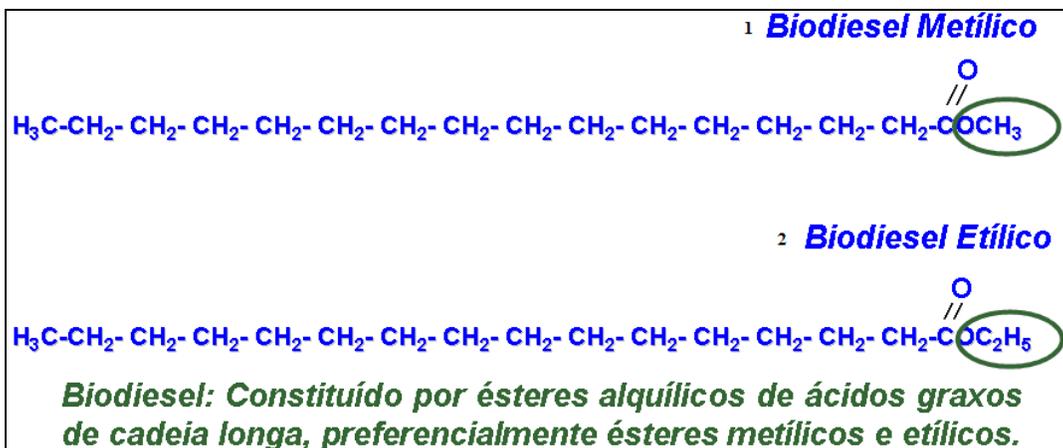


Figura 1: Biodiesel metílico (1) utilizando metanol como álcool, e etílico (2) utilizando etanol.

O biodiesel pode então ser definido como sendo um mono-álquil éster de ácidos graxos derivado de fontes renováveis, como óleos vegetais e gorduras animais, existindo dezenas de espécies vegetais no Brasil que podem ser utilizadas, tais como mamona, dendê (palma), girassol, babaçu, amendoim, pinhão manso e soja, dentre outras (Figura 2), que pode ser obtido por diferentes processos tais como o craqueamento, a transesterificação ou pela esterificação.



(a)



(b)

Figura 2: (a) Oleaginosas e (b) biodiesel

Diversos estudos demonstraram que a obtenção de ésteres metílicos e etílicos a partir de óleo de colza (canola), girassol, soja, palma (dendê), óleo de fritura e mamona é ecologicamente recomendável, sobretudo porque apresentam menor combustão incompleta do que os hidrocarbonetos e menor emissão de monóxido de carbono materiais particulados, óxidos de enxofre, óxidos de nitrogênio e fuligem ^{17,31,25}.

Atualmente, existe um crescente interesse por fontes alternativas de energia, principalmente por aquelas que contribuam em mitigar as emissões de CO₂, característica das fontes tradicionais de energia fóssil. Para isso, o uso de biocombustíveis como álcool, biodiesel, lenha, resíduos são vistos como alternativas viáveis ³⁶.

A principal ação legal do Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel (PNPB), foi a introdução de biocombustíveis derivados de óleos e gorduras na matriz energética, pela Lei nº 11097 de 13 de Janeiro de 2005, esta Lei além de dar incentivo às empresas produtoras de biodiesel tornou obrigatória a adição de 2% de biodiesel no óleo diesel vendido no país de 2008 até 2013, quando o percentual será aumentado para 5%, o que exigirá a produção interna de mais de 2 bilhões de litros de biodiesel por ano. Esta regra foi estabelecida pela Resolução nº5 do Conselho Nacional de Política Energética (CNPE), de 8 de outubro de 2007, com base no seu artigo 2º. Se a produção interna de oleaginosas aumentar, poderemos alcançar os 20% de mistura utilizados em diversos países.

O Brasil possui uma matriz energética das mais limpas do mundo com 41% de energia renovável, sendo 27% de biomassa e 14% da hidroeletricidade (Figura 3). O biodiesel vem então aumentar esse potencial de energia renovável através de sua introdução na matriz energética.

Em seu artigo 4º, a Lei nº 11097 define Biodiesel como: "biocombustível derivado de biomassa renovável para uso em motores a combustão interna com ignição por compressão ou, conforme regulamento, para geração de outro tipo de energia, que possa substituir parcial ou totalmente combustíveis de origem fóssil" ²⁶.

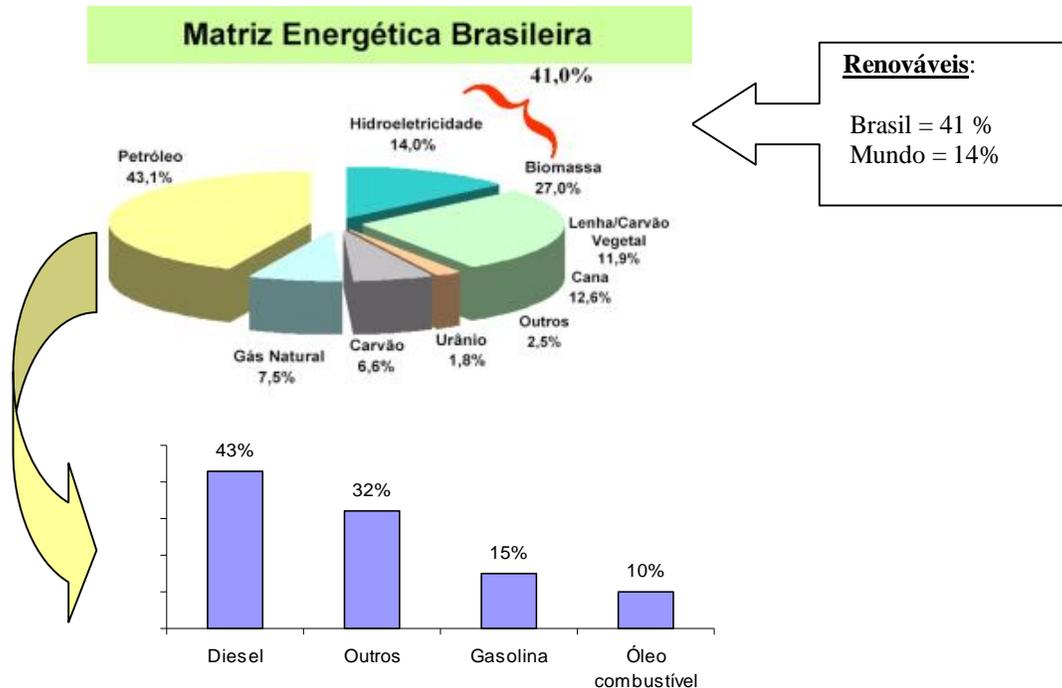


Figura 3: Matriz Energética Brasileira

O Brasil possui em sua geografia grandes vantagens agrônomicas, por se situar em uma região tropical, com altas taxas de luminosidade e temperaturas médias anuais. Associada a disponibilidade hídrica e regularidade de chuvas, torna-se o país com maior potencial para produção de energia renovável. Porém, o Brasil explora menos de um terço de sua área agricultável, o que constitui a maior fronteira para expansão agrícola do mundo. O potencial é de cerca de 150 milhões de hectares, sendo 90 milhões referentes a novas fronteiras, e outros 60 referentes a terras de pastagens que podem ser convertidas em exploração agrícola em curto prazo. O Programa Biodiesel visa à utilização apenas de terras inadequadas para o plantio de gêneros alimentícios.

Há também a grande diversidade de opções para produção de biodiesel, tais como a palma e o babaçu no norte, a soja, o girassol e o amendoim nas regiões sul, sudeste e centro-oeste, e a mamona, que além de ser a melhor opção do semi-árido nordestino, apresenta-se também como alternativa às demais regiões do país. A Figura 4 mostra a potencialidade brasileira para produção e consumo de combustíveis vegetais.

O Brasil tem posição de destaque no cenário internacional de biocombustíveis devido ao seu potencial de produção e também ao sucesso alcançado com o PROÁLCOOL, implantado em 1970, que entre acertos e erros, atingiu e superou suas metas.

As reservas de petróleo conhecidas deverão diminuir significativamente em no máximo 50 anos. Por esse motivo, países como o Brasil terão grande importância estratégica para o mundo. Instituições renomadas como o NBB (National Biodiesel Board) afirmam que o Brasil poderá suprir 60% da demanda mundial de biodiesel para substituição do óleo diesel ³⁶.



Figura 4: Potencialidade brasileira para produção e consumo de combustíveis vegetais

4.2.1. O Biodiesel no Mundo

A utilização de biodiesel como combustível vem apresentando um potencial promissor no mundo inteiro, sendo um mercado que cresce aceleradamente devido, em primeiro lugar, a sua enorme contribuição ao meio ambiente, com a redução qualitativa e quantitativa dos níveis de poluição ambiental, principalmente nos grandes centros urbanos. Em segundo lugar, como fonte estratégica de energia renovável em substituição ao óleo diesel e outros derivados do petróleo. Assim, países como França, Áustria, Alemanha, Bélgica, Reino Unido, Itália, Holanda, Finlândia, Estados Unidos, Japão e Suécia vêm investindo significativamente na produção e viabilização comercial do biodiesel, através de unidades de produção com diferentes capacidades e também se pode dizer que para o Brasil esta é uma tecnologia bastante adequada, devido à disponibilidade de óleo de soja e de álcool etílico derivado da cana-de-açúcar. No entanto a comercialização do biodiesel ainda apresenta alguns impasses tecnológicos, surgindo como obstáculo para sua comercialização o preço da matéria prima e os custos operacionais.

No início dos anos 90, o processo de industrialização do biodiesel foi iniciado na Europa. Portanto, mesmo tendo sido desenvolvido no Brasil, o principal mercado produtor e consumidor de biodiesel em grande escala foram a Europa.

A União Européia produz anualmente mais de 1,35 milhões de toneladas de biodiesel, em cerca de 40 unidades de produção. Isso corresponde a 90% da produção mundial de biodiesel. O maior país produtor e consumidor mundial de biodiesel é a Alemanha, responsável por cerca de 42% da produção mundial. Sua produção é feita a partir da colza, produto utilizado principalmente para nitrogenização do solo. A extração do óleo gera farelo protéico, à ração animal. O óleo é distribuído de forma pura, isento de mistura ou aditivos, para a rede de abastecimento de combustíveis compostas por cerca de 1700 postos.

Na Europa foi assinada, em maio/2003, uma Diretiva pelo Parlamento Europeu, visando à substituição de combustíveis fósseis por combustíveis renováveis. A proposta é ter 5,75%% em 2010.

De acordo com a *American Biofuels Association*, com incentivos dos governos comparados a aqueles que foram dados ao etanol, as venda de biodiesel podem alcançar 7600 milhões de litros por ano ou substituir 8% do consumo de diesel nas rodovias americanas. A Figura 5 Mostra a evolução da produção mundial de biodiesel até 2005.

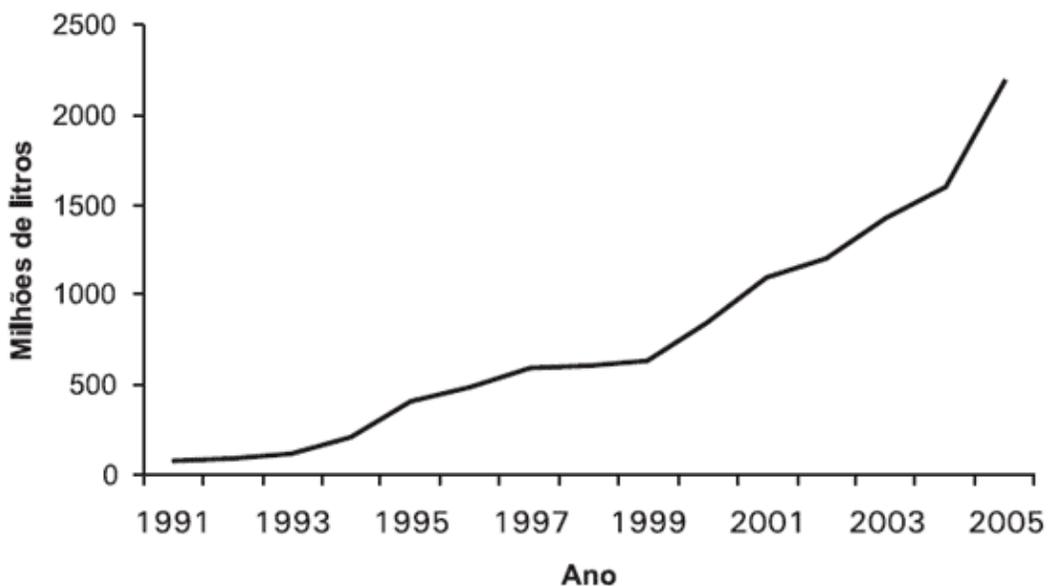


Figura 5: Evolução da produção de biodiesel no mundo, até 2005.

4.3. Óleos Vegetais

Os óleos vegetais são substâncias hidrofóbicas (insolúveis em água) que pertencem à classe química dos lipídeos.

O Brasil apresenta condições inigualáveis para o plantio de oleaginosas com propósito de produzir biodiesel, com profundas repercussões sociais, ambientais e econômicas. Várias oleaginosas podem ser utilizadas na

produção de biodiesel como a mamona (*ricinus comunis*), o dendê (*Elaeisis guineensis*) o girassol (*Helianthus annuus*), o algodão (*Gossypium herbaceum*) e o amendoim (*Arachis hypogaea* L.). A soja, cujo óleo e respectivos ácidos graxos foram empregados nesse estudo, será descrita a seguir.

4.3.1. Soja

A soja (Figura 6) é originária da China e do Japão e conhecida há mais de cinco mil anos. Foi introduzida na Europa no século XVIII. No Brasil sua introdução data do final do século XIX, no estado da Bahia. Ainda hoje podemos descobrir novas utilizações para a soja, como a utilização do seu derivado isoflavona na prevenção de doenças cardiovasculares.



Figura 6: Grão de Soja

O óleo de soja é o mais consumido mundialmente e seu concorrente direto é o óleo de palma. No Brasil temos vários incentivos para a produção e comercialização do óleo de soja que pode ser produzido nas seguintes qualidades: bruto, refinado comestível, refinado industrial, lecitina. O óleo de soja refinado apresenta-se como um óleo de cor levemente amarelado, límpido com odor e sabor suave característico.

A soja é a matéria-prima mais viável para a utilização imediata na produção de biodiesel. A estrutura da produção, distribuição e esmagamento dos grãos tornam seu uso vantajoso.

A soja é composta por diversos tipos de ácidos graxos, sendo o linoléico (Figura 7) presente em maior quantidade. A Tabela 1 mostra os tipos e a porcentagem de ácidos graxos presente no óleo de soja.

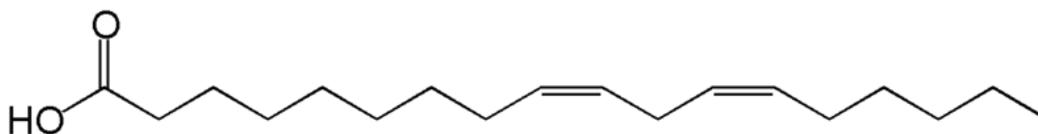


Figura 7: Ácido Linoléico $C_{18}H_{32}O_2$

Tabela 1: Porcentagem de ácidos graxos do óleo de soja, e algumas características.

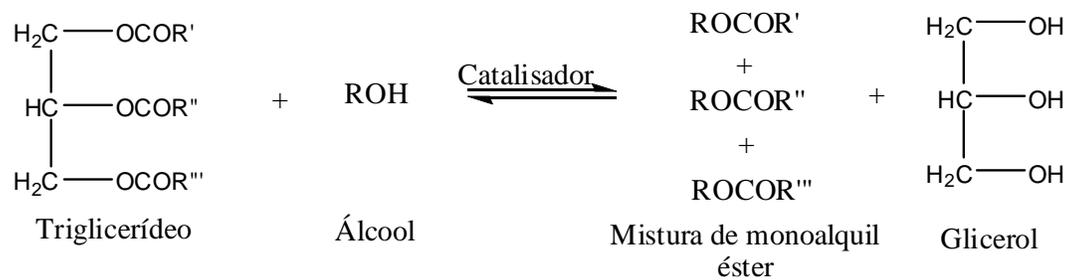
Ácido Graxo	Número de Insaturações	Número de Carbonos	Ponto de fusão	Soja (%)
Mirístico	0	14	54,4	0,1
Palmítico	0	16	65,9	10,5
Esteárico	0	18	70,1	3,2
Oléico	1	18	16,3	25,2
Linoléico	2	18	5,0	54,5
Linolênico	3	18	11,0	8,3
Eicosanóico	0	20	75,5	0,2

4.4. Processos Utilizados para Produção do Biodiesel

4.4.1. Transesterificação

O processo de transesterificação para obtenção de biodiesel consiste numa reação química dos óleos ou gorduras vegetais ou animais com o álcool comum (etanol) ou o metanol, na presença de um catalisador (Figura 8).

A transesterificação pode ser catalisada, convencionalmente, por espécies que atuam como base ou ácido de Bronsted e enzimas ⁷. Recentemente estudos envolvendo espécies que apresentam sítios ácidos de Lewis foram desenvolvidos e resultados bastante promissores foram obtidos ³².



R', R'', R''' = Cadeia carbônica do ácido graxo

R = Grupo alquil do álcool

Figura 8: Transesterificação de triglicerídeos para produção de biodiesel.

Assim, a reação de transesterificação pode ser influenciada por vários fatores que incluem o tipo de catalisador (alcalino ou ácido), razão molar álcool/óleo vegetal, temperatura, pureza dos reagentes (principalmente o conteúdo de água) e o teor de ácidos graxos livres, os quais têm influência no curso da transesterificação.

Na Figura 9 está descrito o mecanismo aceito para a reação de transesterificação de triglicerídeos com mono-álcoois em meio ácido ³³. Uma carbonila, por ex., de um triglicerídeo, sofre um ataque eletrofílico do H⁺, conforme a reação (i), formando um carbocátion. A seguir, este carbocátion sofre um ataque nucleofílico de uma molécula do mono-álcool, formando um

intermediário tetraédrico, conforme a reação (ii). Então, ocorre a eliminação de, neste caso, um di-glicerídeo e um éster graxo do mono-álcool, juntamente com a regeneração da espécie H^+ . Por processos semelhantes serão formados os mono-glicerídeos e a glicerina ³².

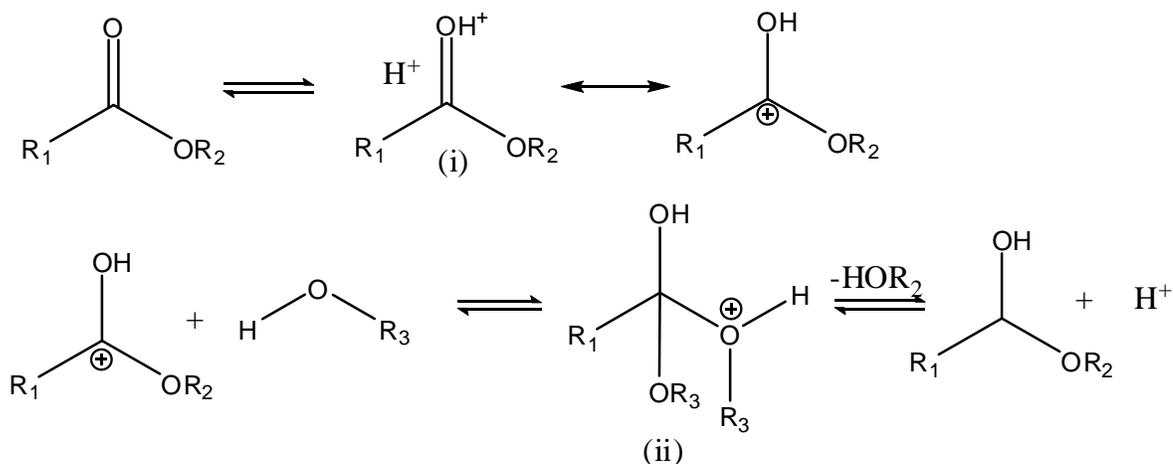


Figura 9: Mecanismo de transesterificação de triglicerídeo em meio ácido.

Para aumentar o rendimento de alquil ésteres e para permitir a formação de uma fase separada de glicerol um excesso de agente transesterificante (álcool primário) é usado, devido ao caráter reversível da reação. Também, para que resulte uma transesterificação satisfatória, os óleos devem possuir baixo teor de ácidos graxos livres, pois esses durante o processo de transesterificação podem reagir com o catalisador alcalino formando produtos saponificados, o que diminui a eficiência de conversão. Os óleos brutos comercialmente encontrados possuem um índice de acidez entre 0,5 - 3%, sendo indicado para uma reação completa na produção de biodiesel que o teor de ácidos graxos livres seja inferior a 3%.

Na Figura 10 encontra-se descrito o processo genérico do processamento de biodiesel por transesterificação ³⁶.

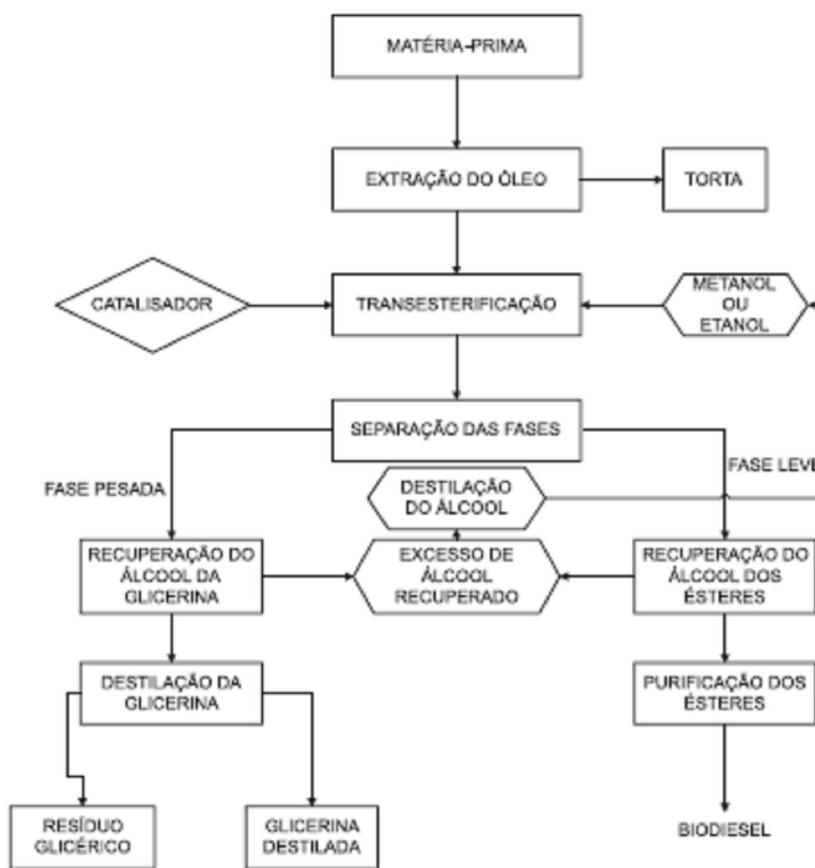


Figura 10: Fluxograma genérico da produção de biodiesel

4.4.2. Craqueamento de triglicerídeos

O processo de craqueamento ou pirólise de óleos e gorduras, ilustrado de forma genérica na reação (i) da Figura 11, ocorre em temperaturas acima de 350 °C, na presença ou ausência de catalisador. Nesta reação, a quebra das moléculas dos triglicerídeos leva à formação de uma mistura de hidrocarbonetos e compostos oxigenados, lineares ou cíclicos, tais como alcanos, alcenos, cetonas, ácidos carboxílicos e aldeídos, além de monóxido e dióxido de carbono e água. É interessante salientar que o tamanho e grau de insaturação dos compostos orgânicos obtidos dependem do esqueleto de carbono dos triglicerídeos e de reações consecutivas dos produtos formados³².

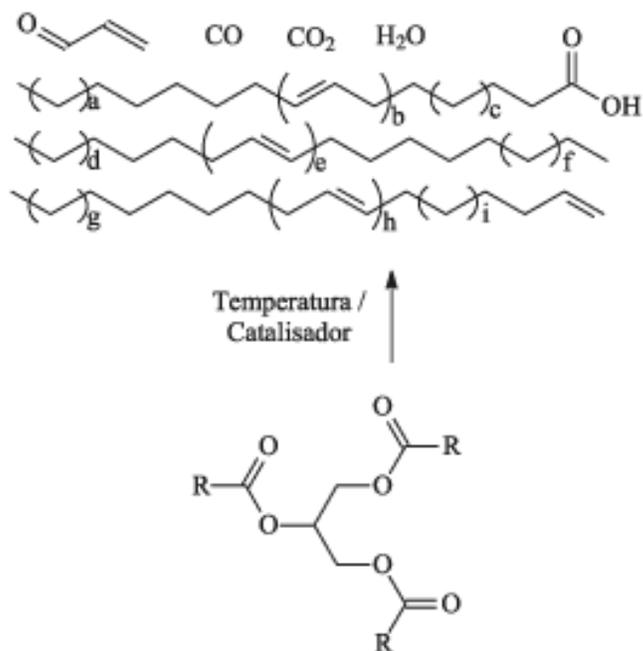


Figura 11: Obtenção de combustíveis líquidos a partir de triglicerídeos pela reação de craqueamento. Note que a reação não está balanceada.

Nas condições reacionais, o triglicerídeo é decomposto, levando à formação de ácidos carboxílicos, acroleína e cetenos, conforme descrito na Equação (i) da Figura 12. Os cetenos e a acroleína, por serem bem menos estáveis que o ácido carboxílico, são facilmente decompostos levando à formação de ésteres, ácidos carboxílicos e hidrocarbonetos. Na seqüência, a decomposição térmica dos ácidos carboxílicos pode acontecer por decarbonilação ou decarboxilação, conforme ilustrado, respectivamente, pelas equações (ii) e (iii) da Figura 12. No primeiro caso, tem-se a formação de água, CO e um hidrocarboneto com uma nova insaturação terminal, enquanto que no segundo são gerados CO_2 e um hidrocarboneto, sem a formação de novas insaturações³².

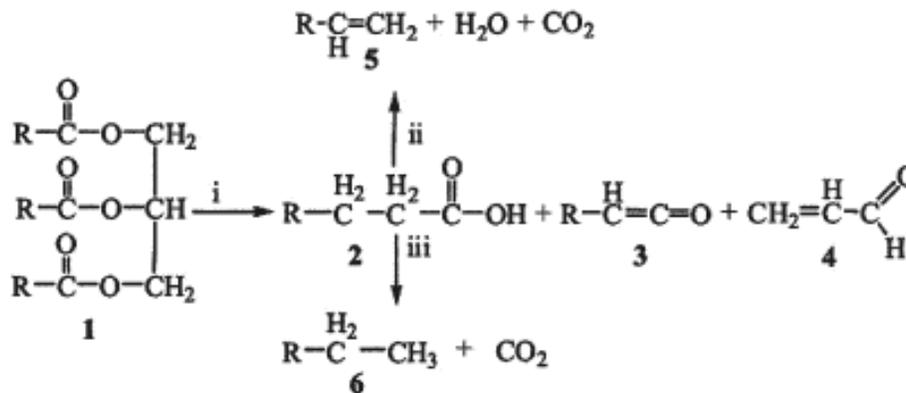


Figura 12: Pirólise de triglicerídeos (1), levando a formação de ácidos carboxílicos (2), cetonas (3), acroleínas (4) e hidrocarbonetos com (5) ou sem (6) insaturações terminais. Note que as equações não estão balanceadas e que os grupos R podem ser diferentes em cada caso ¹⁷.

A crise do petróleo, nas décadas de 70 e 80, suscitou diversos estudos referentes à pirólise de triglicerídeos. Na ausência de catalisadores, óleos de soja, dendê, babaçu, pequi macaúba e canola foram estudados e, mais recentemente, foi demonstrado que a destilação fracionada dos produtos obtidos pelo craqueamento dos óleos de soja e dendê leva a combustíveis que atendem às especificações do óleo diesel, permitindo seu uso diretamente em motores convencionais.

Apesar da simplicidade do uso de apenas altas temperaturas para realizar o craqueamento, a grande desvantagem é a obtenção de compostos oxigenados no produto final, os quais o tornam levemente ácido. Para alterar a seletividade dos produtos da pirólise de triglicerídeos, além da variação de temperatura, diferentes estratégias têm sido adotadas, como o uso de vapor de água ou de catalisadores heterogêneos. Quando na presença de correntes de vapor de água durante o craqueamento de óleo de canola, verificou-se que a hidrólise dos triglicerídeos para formação de ácidos graxos foi facilitada. Em 1945, foi publicado um artigo de revisão onde foram relatadas diversas experiências no sentido de realizar a pirólise de óleos vegetais assistida por

catalisadores heterogêneos. Por ex., os produtos da pirólise do óleo de mamona são completamente desoxigenados na presença de raspas de cobre e alumínio. Também foi relatado que halogenetos, carbonatos e hidróxidos de metais representativos e de transição auxiliam na desoxigenação dos produtos³².

Em estudos mais recentes, diversos catalisadores têm sido utilizados, sendo as zeólitas ácidas as mais estudadas. Foi observado que a desoxigenação dos produtos da decomposição térmica de óleo de soja é favorecida quando a reação é realizada na presença de diferentes zeólitas e que a natureza da zeólita utilizada modula a seletividade dos produtos formados. Neste sentido, a partir destes trabalhos foi relatado que sólidos com elevado número de sítios ácidos de Brønsted, principalmente os grupos hidroxila (-OH) no interior dos poros, tendem a favorecer a formação preferencial de hidrocarbonetos aromáticos, alifáticos cíclicos e lineares, com tamanho de cadeia próximo à faixa da gasolina (8-10 carbonos). Através de experimentos de craqueamento de óleo de girassol usado, em regime de batelada, verificou-se que a quantidade de produtos aromáticos formados é proporcional à quantidade de zeólita presente e que o aumento no diâmetro das partículas da zeólita aumenta os efeitos de transferência de massa, diminuindo a eficiência do processo³².

4.4.3. Esterificação

O método mais comum e mais utilizado em processos industriais para obtenção de ésteres é a reação reversível de um ácido carboxílico com um álcool, havendo eliminação de água. Reações de esterificação são exemplos clássicos de reações reversíveis e a reação inversa é conhecida como hidrólise (Figura 13):

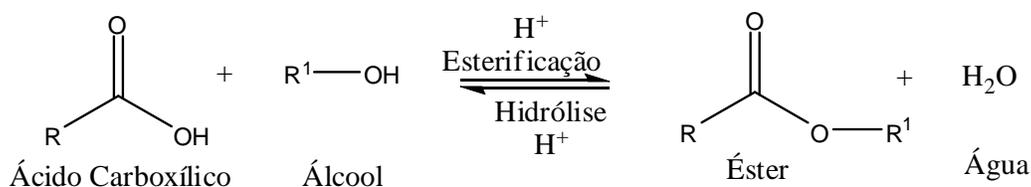


Figura 13: Reação de esterificação (direta) e hidrólise (inversa)

Esterificações são facilitadas através do aumento da temperatura do meio reacional e presença de catalisador. A velocidade de formação do éster depende do ácido orgânico e álcool utilizado. Os principais fatores que influenciam a esterificação são: o excesso de um dos reagentes, e o uso de catalisadores, como o H_2SO_4 e HCl . A desidratação dos álcoois (H_2SO_4) e corrosão de equipamentos (H_2SO_4 e HCl) são desvantagens na utilização de ácidos minerais como catalisadores ⁵.

A esterificação pode ocorrer sem adição de catalisadores. Porém, devido à fraca acidez dos ácidos carboxílicos, a reação é extremamente lenta e requer diversos dias para alcançar o equilíbrio em condições típicas da reação ¹⁸.

No caso do biodiesel, o processo de obtenção, através da esterificação, é dado pela reação entre um ácido graxo (anexo 2) e um álcool de cadeia curta (MeOH ou EtOH) em presença de um catalisador (ácido), resultando em um éster de ácidos graxos e água (figura 14).

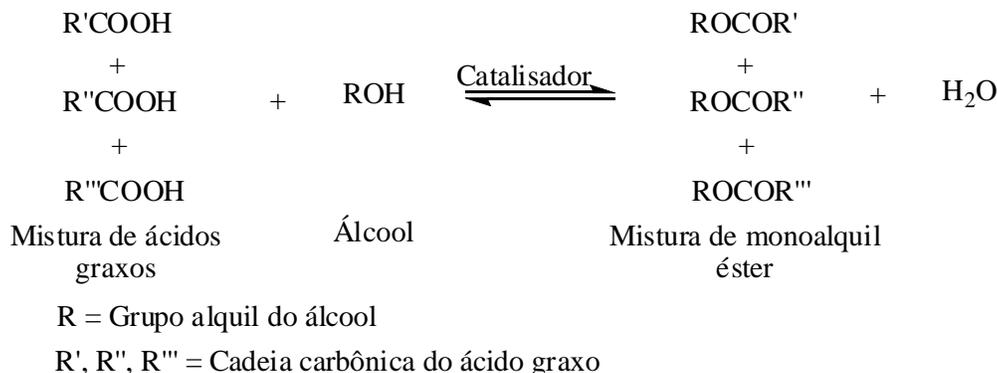


Figura 14: Reação de esterificação de ácidos graxos

A Figura 15 mostra que os catalisadores promovem essencialmente a protonação do oxigênio da carbonila no grupo carboxílico (1) e (2), ativando desse modo o ataque nucleofílico por um álcool (3) formando um intermediário tetraédrico (4) e (5). Finalmente a desprotonação deste complexo intermediário resulta no éster (6) ¹⁸.

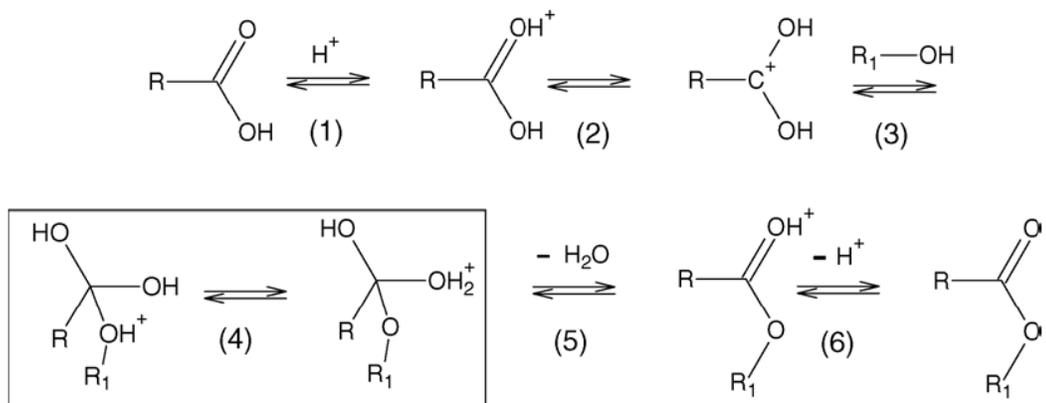


Figura 15: Mecanismo de esterificação com emprego de catalisador ácido de Brönsted

Para a avaliação de uma reação de esterificação, normalmente, a conversão de ácidos graxos em ésteres metílicos tem sido calculada por titulação com uma solução de KOH 0,1 mol/L de acordo com a equação (1), na qual **M** é a peso molecular do KOH; **A** é a quantidade de solução padrão do KOH utilizada na titulação; **F** é o coeficiente da concentração da solução padrão do KOH; **N** é a concentração normal da solução padrão do KOH; **S** é a massa da amostra ^{9,23,27,28}.

$$\text{Convers\~ao\%} = \frac{\text{Valor da acidez inicial} - \text{Valor da acidez final}}{\text{Valor da acidez inicial}} \times 100$$

$$\text{Valor da acidez} = \frac{M \times A \times F \times N}{S} \quad (1)$$

Dados de literatura mostram que a conversão de ácidos graxos (AG) na reação de esterificação é influenciada pela quantidade de álcool, quantidade e tipo de catalisador, pelo aumento da temperatura e pelo tempo de reação utilizado.

MARCHETTI, *et. al.* ²³ estudaram a esterificação heterogênea de ácidos graxos a altas temperaturas, e mostraram que, utilizando uma resina básica como catalisador a 45°C, a conversão de ácidos graxos em ésteres etílicos aumentou com o aumento da quantidade de álcool.

KELKAR, *et. al.* ¹⁶ estudaram a intensificação da esterificação de ácidos para síntese de biodiesel usando ultrassom, onde mostraram a influência positiva na conversão de ácidos graxos com o aumento da quantidade álcool em reações de esterificação, empregando H₂SO₄ como catalisador e metanol, em razões molares AG/álcool de 1/5 e 1/10.

ARANDA, *et. al.*, em seu trabalho sobre esterificação homogênea do ácido graxo da palma através da catalise ácida para produção de biodiesel ³ mostraram que o aumento na quantidade de catalisador (H₂SO₄), faz com que aumente a conversão de ácidos graxos na esterificação, nas reações foram conduzidas a 130°C.

POUSA, *et al.*, estudaram o desempenho de óxido de estanho (SnO) como catalisador heterogêneo, em reações de esterificação de ácidos graxos oriundos do óleo de soja. Os resultados obtidos deste trabalho mostraram que a utilização deste tipo de catalisador conduz a uma atividade catalítica significativa e que o aumento da quantidade de catalisador, a elevação da temperatura e o aumento do tempo de reação levam ao aumento dos rendimentos reacionais. ²⁸.

SUAREZ, *et. al.*, desenvolveram e estudaram complexos a base de estanho (II) contendo o ligante do tipo maltolato (Figura 16) e estes complexos mostraram uma atividade catalítica bastante promissora em reações de transesterificação ¹⁰, mostrando que a utilização de catalisadores contendo sítios ácidos de Lewis é uma alternativa promissora no sentido de se obter novas tecnologias para produção de biodiesel.

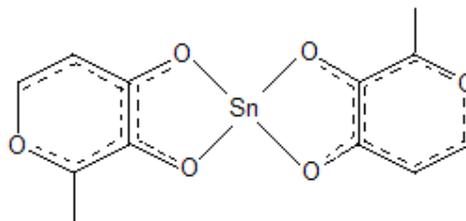


Figura 16: Complexos de Sn(II) contendo ligante maltolato

Sabendo-se que catalisadores contendo sítios ácidos de Lewis estão, cada vez mais, sendo empregados com eficiência em reações de esterificação e transesterificação, nós sintetizamos e estudamos dois sistemas de complexos contendo os centros metálicos Ti ou Zr. Esses elementos fazem parte dos metais de transição e possuem orbitais *d* incompletos, podendo formar assim complexos com 4 ou 6 ligantes.

Compostos de titânio e de zircônio, sobretudo os alcóxidos, são conhecidos como catalisadores eficientes em reações de esterificação e transesterificação. Porém, estes sistemas são bastante sensíveis à umidade e impurezas do meio reacional e quando em presença de substratos complexos eles perdem completamente sua atividade³⁷.

Nossa estratégia está baseada no emprego de complexos do tipo $M(n\text{-butóxido})_{4-x}(\text{maltol})_x$, onde os grupos butóxido são substituídos por ligantes maltolatos, com vistas a obter complexos ativos, porém estáveis no meio reacional.

5. EXPERIMENTAL

5.1. Síntese dos complexos metálicos de Titânio e Zircônio.

Foram sintetizadas duas séries de complexos de metais de transição, contendo ligantes oxigenados, com potencial de catalisar a reação de esterificação. As duas séries se diferem pela presença de diferentes metais de transição e pela estequiometria do ligante em cada molécula. Estes complexos possuem fórmula geral: $M(n\text{-butóxido})_{4-x}(\text{maltol})_x$, onde $M = \text{Ti}$ ou Zr .

Os diferentes complexos foram obtidos pela reação de $M(n\text{-butóxido})_4$ com o ligante 3-hidroxi-2-metil-4-pirona (conhecido como maltol) (Figura 17), em THF, pela variação da estequiometria dos reagentes.

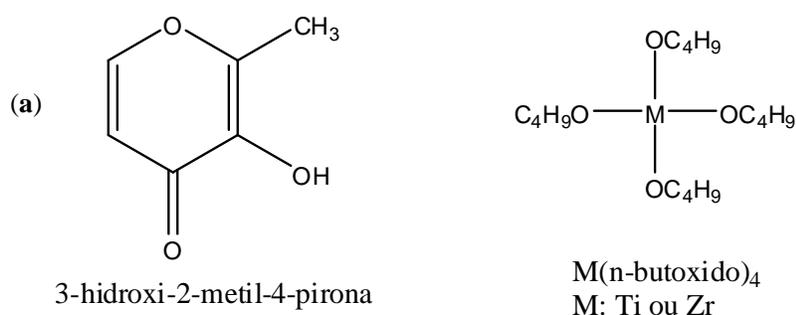


Figura 17: Ligante 3-hidroxi-2-metil-4-pirona (maltol) (a) e precursor metal-tetrabutóxido.

Na Tabela 2 a seguir, estão descritos todas as quantidades (massas e volumes) de reagentes utilizadas nesse estudo.

O solvente tetraidrofurano (THF) foi seco sobre o sistema sódio/benzofenona antes de ser utilizado. Os catalisadores sintetizados foram lavados com THF para eliminação do ligante livre, então foram secos sob vácuo, acondicionados em frascos adequados, bem fechados e ao abrigo da luz.

Tabela 2: Massas do ligante e volume das soluções utilizadas para síntese dos complexos.

Complexos deTi		
Complexo	Massa (g) da Maltol	Volume (mL) da solução Ti(<i>n</i>-butóxido)₄/THF
b	0,5	10,5
c	1,0	10,5
d	1,5	10,5
e	2,0	10,5
Complexos de Zr		
Complexo	Massa (g) da Maltol	Volume (mL) da solução Ti(<i>n</i>-butóxido)₄/THF
f	0,5	15,15
g	1,0	15,15
h	1,5	15,15
i	2,0	15,15

5.2. Caracterização dos complexos

Os complexos sintetizados foram caracterizados por espectroscopia na região do infravermelho médio e por espectroscopia na região do UV-Vis (ultravioleta visível), a partir de amostras em pó.

5.2.1. Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho.

Os espectros na região do infravermelho médio foram obtidos por refletância difusa (DRIFT - Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform) a partir das amostras em pós, em um espectrofotômetro Bruker Equinox 55. Os espectros foram adquiridos no modo Kubelka-Munk e são a média de 32 scans numa resolução de 4 cm⁻¹.

5.2.2. Espectroscopia de Absorção na Região do UV-Vis

Os espectros UV-vis DRS foram obtidos a partir de amostras em pó na região de 800 a 200 nm com uma taxa de varredura de 100 nm min^{-1} , usando um espectrofotômetro Varian Cary-500 (Palo Alto, Califórnia, E.U.A.), juntamente com um módulo de espectroscopia de refletância difusa (DRS).

5.3. Estudo da atividade e eficiência dos catalisadores (testes catalíticos) em reações de esterificação.

As reações de esterificação foram conduzidas, em presença de vários catalisadores sintetizados, em um reator de aço inox acoplado a uma chapa aquecedora (Figura 18), em diferentes temperaturas (80°C , 120°C , 140°C e 160°C), sob agitação constante e diferentes tempos reacionais.

Foram utilizadas as seguintes razões molares de ácido graxo/metanol/catalisador de 100/400/1 respectivamente, considerando 7g de ácido graxo (obtido a partir do óleo de soja, conforme descrito no anexo 3) em todas as reações.

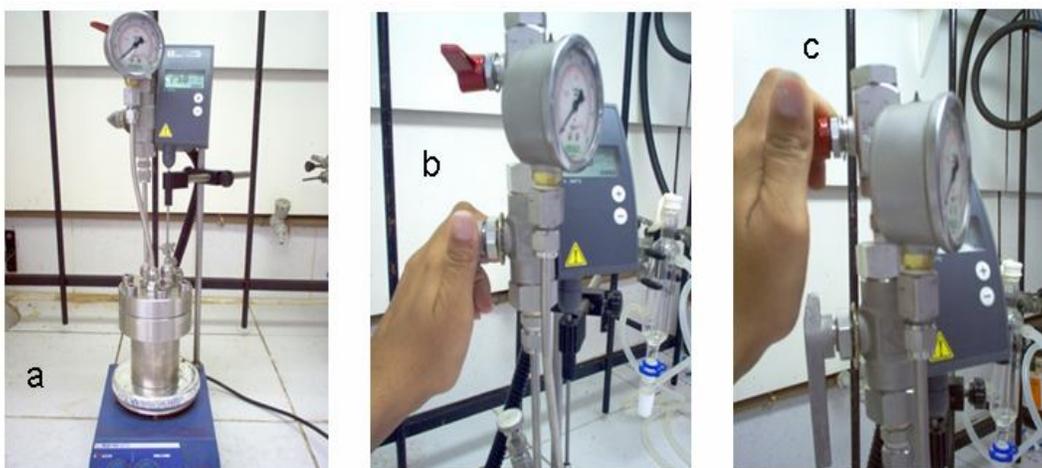


Figura 18: Esquema da reação de esterificação. (a) Reator acoplado a chapa aquecedora; (b) abertura da válvula para que o álcool (que está na parte superior do reator) entre em contato com o ácido graxo e o catalisador após atingir a temperatura do sistema e dar início a reação; (c) abertura da válvula para liberação do álcool no final da reação.

Após estudos da influência da temperatura e do tempo reacional, foi variada a quantidade de catalisador e de álcool (metanol) utilizadas nas reações de esterificação, no sentido de estudar a influência dos mesmos no meio reacional. Esses estudos foram feitos a 140°C, durante uma hora.

A Tabela 3 mostra todas as condições das reações de esterificação, utilizando os complexos de Ti e Zr.

Tabela 3: Condições das reações de esterificação utilizando complexos de Ti (*b, c, d e e*) e Zr (*f,g,h e i*).

Variação da Temperatura (Tempo: 1 hora; AG(100)/MeOH(400)/Cat.(1,0))									
Temperatura	b	c	d	e	f	g	h	i	Sem Catalisador
80°C	–	–	–	–	x	x	–	x	x
120°C	x	x	x	x	x	x	x	x	x
140°C	x	x	x	x	x	x	x	x	x
160°C	x	x	x	x	x	x	x	x	x
Variação do Tempo (Temperatura: 140°C; AG(100)/MeOH(400)/Cat.(1,0))									
Tempo	b	c	d	e	f	g	h	i	Sem Catalisador
30 min	–	x	x	x	x	x	x	x	x
1 hora	x	x	x	x	x	x	x	x	x
2 horas	–	x	x	x	x	x	x	x	x
Variação da Quantidade de Catalisador (Temperatura: 140°C; Tempo: 1 hora; AG(100)/MeOH(400))									
Razão molar cat. (%)	b	c	d	e	f	g	h	i	Sem Catalisador
1,0	x	x	x	x	x	x	x	x	x
0,5	–	x	x	x	x	x	x	x	x
Variação da Quantidade de MeOH (Temperatura: 140°C; Tempo: 1 hora; AG(100)/Cat.(1,0))									
Razão molar MeOH (%)	b	c	d	e	f	g	h	i	Sem Catalisador
200	–	–	x	x	x	x	x	x	x
400	x	x	x	x	x	x	x	x	x
500	–	–	–	–	x	x	x	x	x

X = reações realizadas

– = reações não necessárias

5.4. Conversão dos ácidos graxos em ésteres metílicos.

A conversão de todas as reações de esterificação foi medida através de titulação ácido-base, utilizando solução de KOH 0,1 mol/L solução de 2/1 (volume) de éter etílico/álcool etílico, 0,5g do produto da esterificação e fenolftaleína. Primeiramente foi preparada a solução de éter e álcool. Então, separou-se um erlenmeyer de 125 mL contendo um agitador magnético onde foi pesado 0,5g do produto da esterificação, após adicionou-se 10mL da solução éter/álcool e 3 gotas de fenolftaleína no erlenmeyer e um outro sem amostra (prova em branco). Então, foi adicionado a esta solução, sob agitação, o KOH 0,1M com o auxílio de uma bureta de 25mL até que a solução tornou-se rosa claro (ponto de viragem). O volume gasto do KOH 0,1 mol/L em cada titulação foi anotado e os resultados foram calculados de acordo com a equação (1).

5.5. Estudo da atividade e eficiência de alguns catalisadores (testes catalíticos) em reações de *Transesterificação*

Alguns dos complexos sintetizados foram testados em reações de transesterificação, para investigar a atividade catalítica dos mesmos. Os complexos selecionados foram: ***b, d, e, f, g, h, e i.***

Essas reações foram conduzidas em um balão de 100mL onde foi acoplado um condensador, contendo um agitador magnético e as quantidades necessárias de óleo de soja, metanol e catalisador numa proporção molar de 100/400/1 respectivamente, essas reações foram conduzidas em um banho de óleo a 60°C e sob agitação contínua, utilizando uma chapa aquecedora, durante 4 horas (Figura 19).



Figura 19: Sistema de condensação utilizado para as reações de transesterificação

O produto final da transesterificação foi transferido para um funil de decantação e lavado pelo menos três vezes com salmoura e água destilada, em seguida adicionou-se $MgSO_4$ (agente dessecante) para secar e por fim o produto foi centrifugado.

Os rendimentos da transesterificação foram determinados por cromatografia gasosa (CG) e expressos em termo de % de FAMEs (ésteres metílicos de ácidos graxos).

5.5.1. Determinação do Rendimento em Biodiesel via Transesterificação.

Para determinação do rendimento (%) em biodiesel, a caracterização dos ésteres metílicos foram efetuadas empregando a técnica de cromatografia.

Os produtos obtidos da reação de transesterificação foram analisados por cromatografia gasosa usando um instrumento VARIAN 3400 CX equipado com um detector FID (Flame Ionization Detection) e uma coluna capilar curta DB1 da J&W Scientific. A temperatura do detector foi de 250 °C e a do injetor foi de 240 °C. A temperatura do forno foi programada de 150 até 260°C a uma

taxa de aquecimento (rampa) de 10 °C/min. O gás de arraste empregado foi H₂ de alta pureza. Alíquotas de amostras (1µL) foram injetadas e os ésteres metílicos de ácidos graxos (FAMES) quantificados usando um método de padrão interno, conforme equação (2).

$$\% \text{ FAMES} = \frac{m_{\text{tricaprilina}} \times A_B \times f_{\text{tricaprilina}}}{A_{\text{tricaprilina}} \times m_s} \quad (2)$$

Onde:

$m_{\text{tricaprilina}}$ = massa de padrão interno

A_B = área dos picos dos FAMES

$f_{\text{tricaprilina}}$ = fator de resposta

$A_{\text{tricaprilina}}$ = área do padrão interno

m_s = massa de amostra

6. RESULTADOS E DISCUSSÕES

6.1. Síntese e Caracterização dos Complexos

Uma série de complexos, exibindo fórmula geral $M(n\text{-butóxido})_{4-x}$ (3-hidróxi-2-metil-4-maltol)_x, onde M = Ti ou Zr, foram sintetizados a partir da reação de 3-hidróxi-2-metil-4-pirona (chamado de maltol) e $M(n\text{-butóxido})_4$, de acordo com a equação (3).



Os diferentes complexos são listados na Tabela 4 abaixo.

Tabela 4: Complexos sintetizados e respectivas identificações.

Complexos	Identificação
Ligante	a
Ti(<i>n</i> -butóxido) ₃ (maltol) ₁	b
Ti(<i>n</i> -butóxido) ₂ (maltol) ₂	c
Ti(<i>n</i> -butóxido) ₁ (maltol) ₃	d
Ti(<i>n</i> -butóxido) ₄	e
Zr(<i>n</i> -butóxido) ₃ (maltol) ₁	f
Zr(<i>n</i> -butóxido) ₂ (maltol) ₂	g
Zr(<i>n</i> -butóxido) ₁ (maltol) ₃	h
Zr(<i>n</i> -butóxido) ₄	i

Durante a reação não foi observado desprendimento de nenhum gás. Todos os catalisadores apresentaram-se como um pó fino, com coloração branca amarelada até um laranja bem discreto.

Devido ao fato da insolubilidade destes complexos não permitir a sua caracterização em solução, a coordenação do ligante maltol ao titânio e zircônio foi investigada usando espectroscopia na região do infravermelho médio (Figura 20 para os complexos de Ti de **(b)** a **(e)** e Figura 21 para os complexos de Zr de **(f)** a **(i)**).

A mais notável diferença entre o espectro do ligante livre e os dos complexos foi o desaparecimento da banda de absorção de estiramento do OH a 3262 cm^{-1} e o deslocamento da absorção a 1656 cm^{-1} , devida ao estiramento da C=O do maltol, para cerca de 1610 cm^{-1} nos complexos (maltolatos).

Estes resultados são um forte indicativo de que a coordenação do ligante ocorre pelo fragmento desprotonado α -hidroxiquinona, como já relatado na literatura^{35,4,12}.

Outra observação importante, que confirma a formação dos complexos, diz respeito à evolução do estiramento C-H (entre 3000 e 2900 cm^{-1}), indicando a absorção dos grupamentos metila e metileno (Figuras 20 e 21). Como esperado, os complexos (b) e (f), que contém a maior quantidade de ligante *n*-butóxido exibe uma absorção mais intensa nesta região, em contraste com (e) e (i).

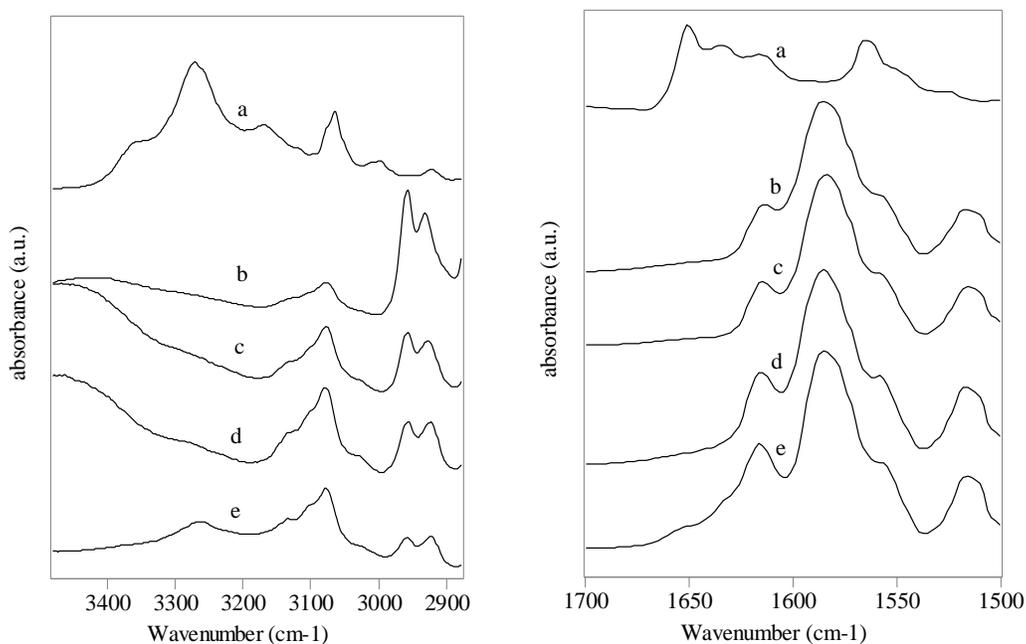


Figura 20: Espectros na região do infravermelho médio para o ligante maltol e os diversos complexos de titânio.

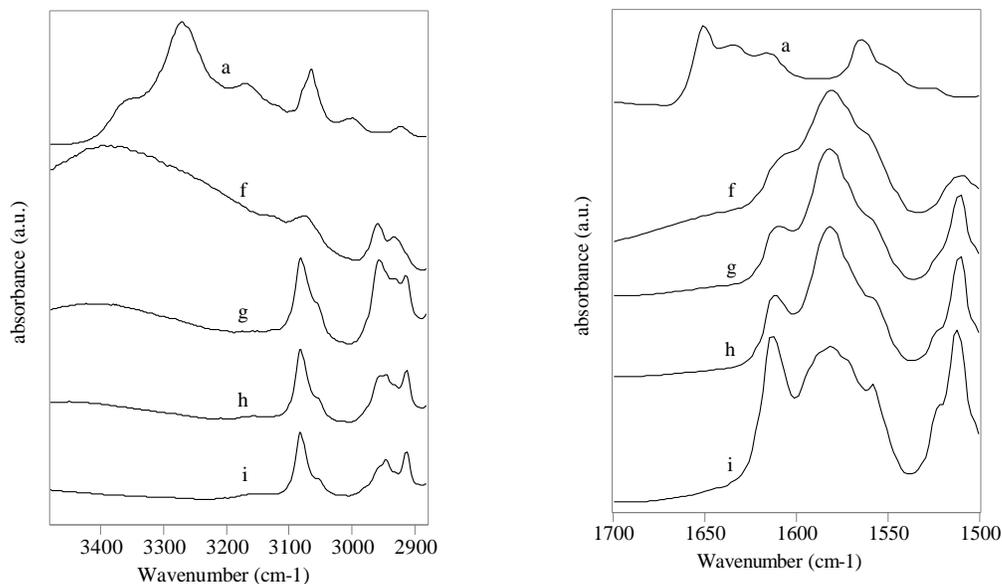


Figura 21: Espectros na região do infravermelho médio para o ligante maltol e os diversos complexos de zircônio.

Complementarmente, a caracterização também foi realizada na região do UV-vis, empregando um módulo de espectroscopia de refletância difusa (DRS), que permitiu a análise das amostras sólidas.

Inicialmente, na Figura 22, são apresentados os espectros de absorção do ligante maltol (**a**) e do maltolato de sódio e a comparação entre os espectros do ligante livre e do seu sal de sódio, permite afirmar que a espécie iônica absorve na região do visível (entre 400 e 700 nm) e a espécie não iônica não apresenta essa absorção. Essa banda de absorção pode ser atribuída à formação do ligante maltolato.

Os espectros dos complexos de titânio e de zircônio apresentam, igualmente uma faixa larga na mesma região (Figura 23), sugerindo fortemente a coordenação do ligante maltolato ao centro metálico, confirmando a formação dos complexos, como foi observado por espectroscopia na região do infravermelho.

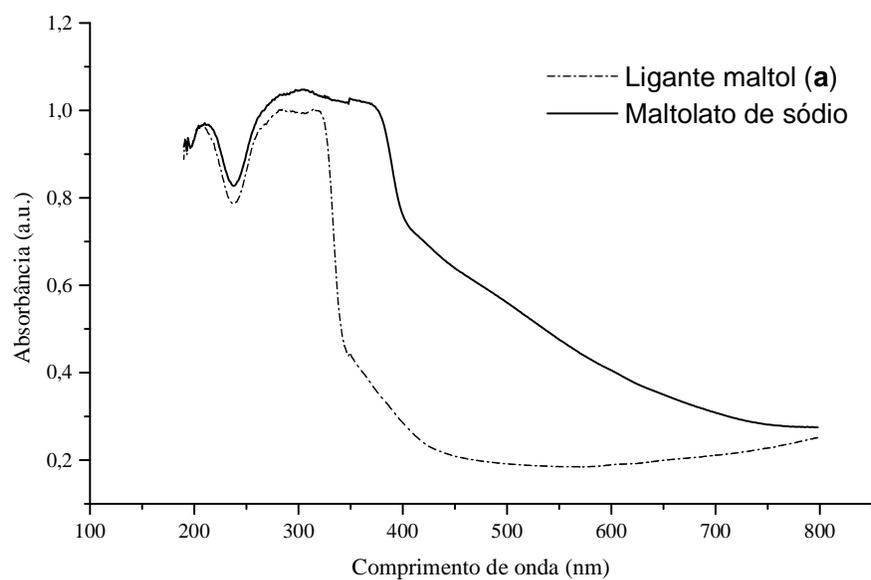


Figura 22: Espectro UV-vis DRS do ligante maltol (a) e do maltolato de sódio

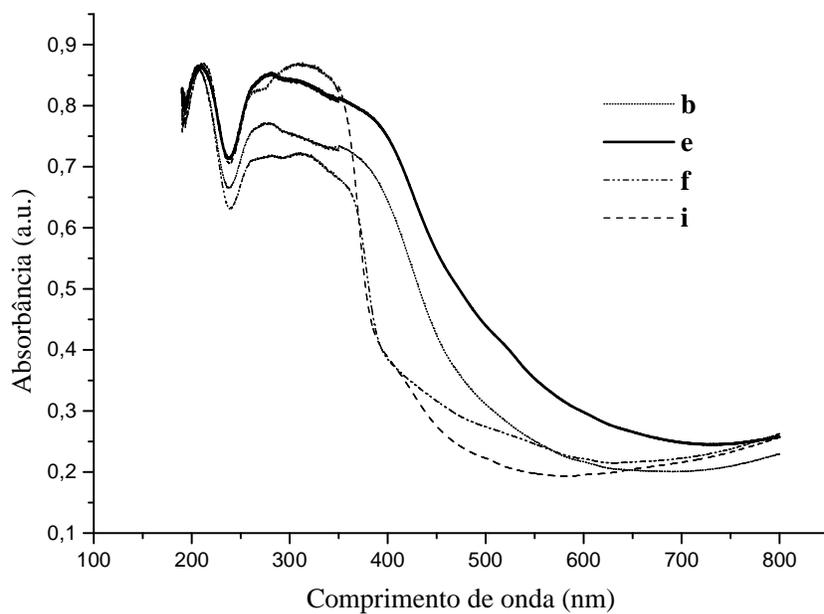


Figura 23: Espectro UV-vis DRS dos complexos $\text{Ti}(\text{n-butóxido})_{4-x}(\text{maltolato})_x$ b e e; $\text{Zr}(\text{n-butóxido})_{4-x}(\text{maltolato})_x$ f e i.

6.2. Estudo da Atividade dos Catalisadores (Testes Catalíticos) em Reações de **ESTERIFICAÇÃO**

6.2.1. Testes com os Precursores Catalíticos $\text{Ti}(n\text{-butóxido})_4$ e $\text{Zr}(n\text{-butóxido})_4$

Numa primeira etapa foram realizadas reações de esterificação empregando os precursores metálicos $\text{Ti}(n\text{-butóxido})_4$ e $\text{Zr}(n\text{-butóxido})_4$, para fins de comparação com os demais complexos. Esses foram testados em reações de esterificação de ácidos graxos de soja com metanol, a 140°C e os resultados são apresentados na Tabela 5.

Tabela. 5: Conversão de ácidos graxos em ésteres metílicos utilizando os precursores catalíticos $\text{M}(n\text{-butóxido})_4$.

Precurador	Conversão (%)
$\text{Ti}(n\text{-butóxido})_4$	36,09
$\text{Zr}(n\text{-butóxido})_4$	35,94

De acordo com a Tabela 5, podemos observar que a conversão em monoésteres metílicos, na presença dos precursores catalíticos $\text{Ti}(n\text{-butóxido})_4$ e $\text{Zr}(n\text{-butóxido})_4$, foi de 36,09% e 35,94% respectivamente. Porém, a reação de esterificação, conduzida sem a utilização de catalisadores, a 140°C , apresenta uma conversão de 38,89%.

Esses resultados indicam que os precursores não possuem atividade catalítica em reações de esterificação. Esse comportamento pode estar relacionado ao fato de que, apesar dos compostos de titânio e de zircônio, sobretudo os alcóxidos, serem conhecidos como catalisadores eficientes em reações de esterificação e transesterificação, esses sistemas são bastante sensíveis à umidade e impurezas do meio reacional e quando em presença de substratos complexos, eles perdem completamente sua atividade³⁷.

A seguir serão apresentados os resultados das reações de esterificação, em diferentes condições, utilizando os catalisadores contendo ligantes maltolatos. Como já citado na “Justificativa”, essa estratégia visa à obtenção de complexos de titânio e zircônio, que sejam mais estáveis e mais tolerantes a possíveis contaminantes, presentes no meio reacional.

Os resultados serão discutidos considerando-se a taxa de conversão em ésteres metílicos, em função do tempo reacional, das temperaturas de reação e das quantidades de catalisador e metanol.

6.2.2. Influência do Tempo Reacional Sobre a Atividade Catalítica.

Os estudos a seguir mostram a influência do tempo de reação sobre a conversão de ácidos graxos em ésteres metílicos, utilizando os complexos: **c**, **d**, **e**, **f**, **g**, **h**, e **i** (Figuras 24 e 25). Estes testes foram realizados a 140°C, utilizando AG/MeOH/Cat na proporção molar de 100/400/1 e, para fins comparativos, os resultados da reação de esterificação realizada sem o emprego de complexos metálicos, nas mesmas condições reacionais, são apresentados.

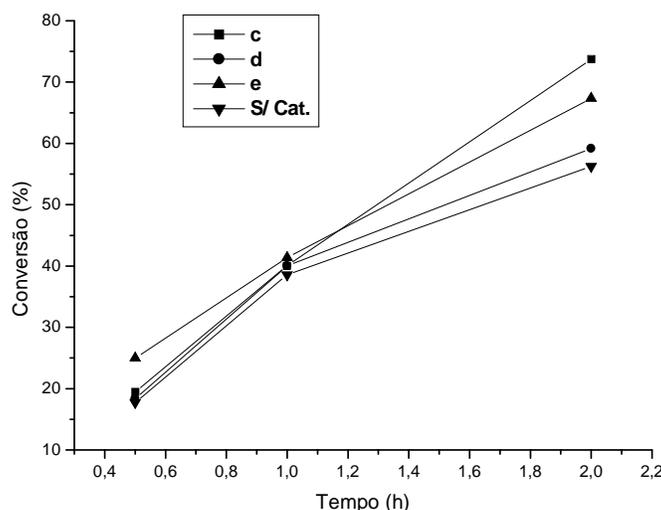


Figura 24: Gráfico da conversão de ácidos graxos em ésteres metílicos em função do tempo nas reações de esterificação para catalisadores de titânio **c**, **d**, **e**, e sem catalisador.

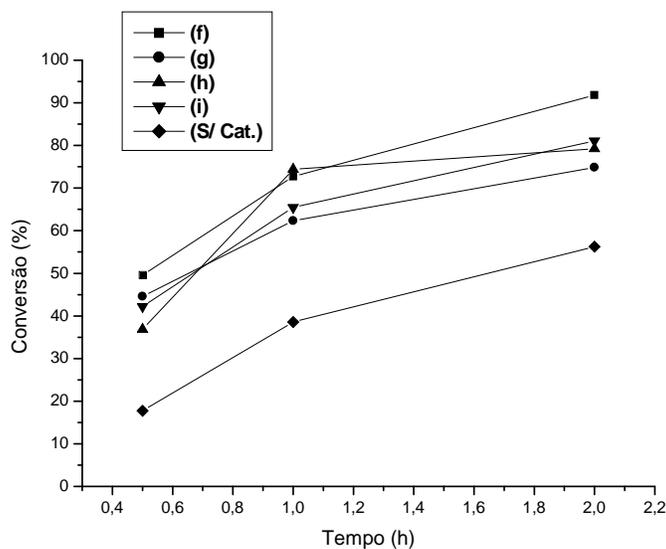


Figura 25: Gráfico da conversão de ácidos graxos em ésteres metílicos em função do tempo nas reações de esterificação para catalisadores de zircônio **f**, **g**, **h**, **i** e sem catalisador.

Os rendimentos obtidos para a esterificação comprovam que essa reação pode ocorrer sem adição de catalisadores e nesse caso, o próprio ácido graxo, atuaria como catalisador (autocatálise). Porém, devido à fraca acidez dos ácidos carboxílicos, a reação é extremamente lenta e requer diversos dias para alcançar o equilíbrio em condições típicas da reação ¹⁸.

Para as reações conduzidas na presença dos complexos metálicos, de acordo com as Figuras 19 e 20, podemos observar uma conversão em ésteres metílicos superior à observada para reações não catalisadas, comprovando que a coordenação de ligantes quelatos oxigenados é uma estratégia acertada, no sentido de obter-se uma estabilidade dos complexos formados, frente às diferentes espécies presentes no meio reacional.

Além disso, observa-se que a conversão em ésteres metílicos aumenta com o aumento do tempo reacional e pode-se afirmar que os complexos do tipo $Zr(n\text{-butóxido})_{4-x}(\text{maltol})_x$ apresentam uma atividade catalítica superior aos complexos do tipo $Ti(n\text{-butóxido})_{4-x}(\text{maltol})_x$. Tal observação pode ser

relacionada à acidez do centro metálico, pois os mecanismos propostos para a esterificação, em presença de complexos, são baseados na coordenação de um dos reagentes (ácido graxo ou álcool) ao centro metálico ⁴². Os complexos a base de titânio exibem um caráter ácido (de Lewis) mais acentuado que os de zircônio, sugerindo que a coordenação das espécies seja muito efetiva, prejudicando a continuidade da reação pelo bloqueio permanente do sítio ativo.

6.2.3. Influência da Temperatura Sobre a Atividade Catalítica

Os complexos sintetizados foram também estudados, em reações de esterificação, utilizando diferentes temperaturas: 120°C, 140°C e 160°C, em 1 hora de reação, utilizando uma razão molar AG/MeOH/Cat de 100/400/1. Também foram feitos alguns testes a 80°C, para fins comparativos.

Os resultados são apresentados nas Tabelas 6 e 7 e nas Figuras 21 e 22.

Tabela 6: Resultados de conversão em função da temperatura de reação, para os complexos do tipo $Ti(n\text{-butóxido})_{4-x}(\text{maltol})_x$

Temperatura	Conversão (%)				
	b	c	d	e	S/Catalisador
120°C	38,09	35,68	30,95	31,74	29,24
140°C	49,52	40,05	40,03	41,37	38,69
160°C	68,09	63,32	72,19	64,66	56,78

Tabela 7: Resultados de conversão em função da temperatura de reação, para os complexos do tipo $Zr(n\text{-butóxido})_{4-x}(\text{maltol})_x$

Temperatura	Conversão (%)				
	f	g	h	i	S/Catalisador
80°C	25,09	23,80	—	26,04	22,14
120°C	31,65	37,52	38,19	41,87	29,24
140°C	72,69	62,35	74,37	65,49	38,69
160°C	81,91	90,45	92,29	91,12	56,78

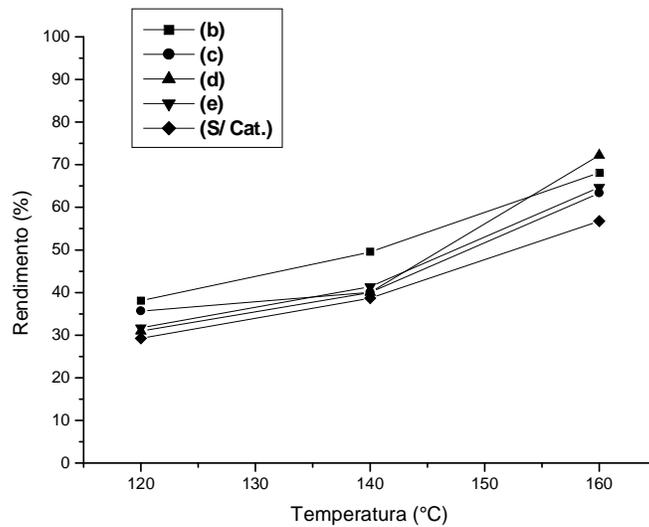


Figura 26: Gráfico da conversão de ácidos graxos em ésteres metílicos em função da temperatura reacional nas reações de esterificação com os catalisadores de titânio **b, c, d e e**.

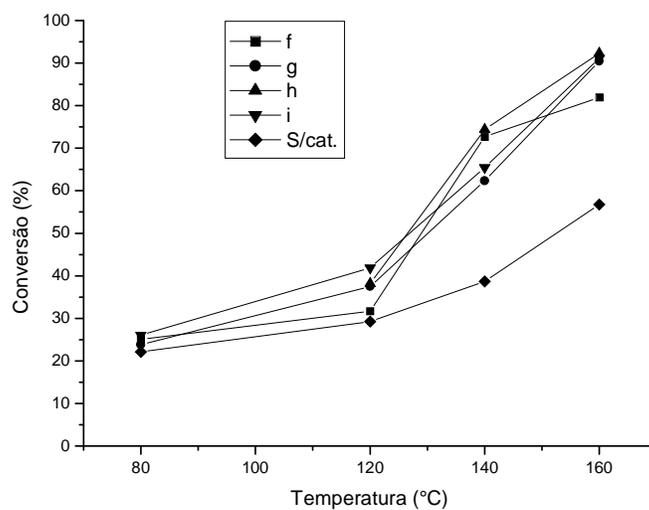


Figura 27: Gráfico da conversão de ácidos graxos em ésteres metílicos em função da temperatura reacional nas reações de esterificação com catalisadores de zircônio **f, g, h, i e sem catalisador**.

Os resultados apresentados nas Tabelas 6 e 7 e Figuras 26 e 27 mostram que as conversões de ácidos graxos em ésteres metílicos utilizando os complexos **b**, **c**, **d**, **e**, **f**, **g**, **h** e **i** sofreram influência positiva com o aumento da temperatura.

Os catalisadores da série de zircônio, em comparação aos de titânio, apresentaram-se bastante ativos, com rendimentos de até 92,29% a 160°C, tornando-se assim sistemas bastante eficientes em reações de esterificação.

Uma análise mais detalhada dos resultados não permite estabelecer uma ordem de reatividade, em função do número de ligantes coordenados ao centro metálico, tanto para as reações conduzidas em presença de Ti ou Zr. Tal observação permite sugerir que no meio reacional os complexos formem uma única espécie ativa, na qual apenas um ou dois ligantes maltolatos permaneçam na esfera de coordenação do metal.

6.2.4. Influência da Quantidade de Catalisador e Metanol, Sobre a Atividade Catalítica.

A variação da quantidade de catalisador foi avaliada em reações de esterificação, empregando temperatura de 140°C, 1 hora de reação, utilizando uma razão molar AG/MeOH de 100/400. Os resultados são apresentados na Tabela 8.

Tabela 8: Resultados de conversão em função da quantidade de catalisador, para os complexos de Zr e Ti.

Razão molar→	100/400/ 0,5	100/400/ 1,0
Catalisador↓	(%)	(%)
Sem Catalisador	38,69	38,69
c	32,54	40,05
d	30,15	40,03
e	31,32	41,37
f	49,08	72,69
g	42,21	62,32
h	60,63	74,37
i	52,09	65,49

Como esperado, observa-se um aumento da taxa de conversão com o aumento da quantidade de catalisador no meio reacional. Essa constatação pode ser relacionada à maior disponibilidade de sítios ativos.

Outra observação importante é que o aumento da quantidade de metanol presente no meio reacional também influencia positivamente as taxas de conversão (Tabela 9). Como esperado, considerando que as reações de esterificação são reversíveis, com o aumento da quantidade de álcool tem-se um deslocamento da reação no sentido da formação de monoésteres.

Tabela 9: Resultados de conversão em função da quantidade de metanol, para os complexos de Zr e Ti.

Razão molar→ Catalisador↓	100/ 200 /1	100/ 400 /1	100/ 500 /1
Sem Catalisador	16,00	38,69	40,62
d	19,15	40,03	51,93
e	22,97	41,37	45,56
f	30,00	72,69	74,53
g	38,68	62,32	72,19
h	49,76	74,37	74,70
i	48,94	65,49	68,17

Em todas as reações realizadas em presença dos complexos metálicos, houve um aumento na atividade catalítica, indicando que esses sistemas catalíticos são muito eficientes, mesmo em presença de baixos excessos de álcool, como no caso da relação molar 100/**200**/1. O destaque fica por conta dos catalisadores de Zr, para os quais os maiores rendimentos foram observados.

Cabe ainda salientar que um aumento da quantidade de álcool (100/**200**/1 → 100/**400**/1 → 100/**500**/1) pode ter um efeito de diluição no meio reacional, em conseqüência diminuindo a probabilidade de acesso das espécies ao centro metálico. Porém, mesmo considerando essa possibilidade,

o aumento da concentração de álcool no meio reacional tem um efeito muito positivo sobre os resultados.

6.2.5. Estudo da Atividade de Alguns Catalisadores em Reações de **TRANSESTERIFICAÇÃO**.

Com o objetivo de avaliar a atividade catalítica dos complexos empregados em esterificação, os mesmos foram testados na metanólise do óleo de soja.

As reações foram conduzidas numa proporção molar de 100/400/1 de óleo de soja/metanol/catalisador, a 60°C, sob agitação contínua durante 4 horas. Os resultados estão apresentados na Tabela 10.

Tabela 10: Conversão da reação de metanólise do óleo de soja

Complexo	% ésteres metílicos
b	0%
d	0%
e	0%
f	0,5%
g	0%
h	0%
i	0%

A partir dos dados apresentados é possível observar que os catalisadores praticamente não apresentam atividade na reação de transesterificação, ao contrário do que foi observado em esterificação.

É importante salientar que sistemas catalíticos a base de estanho (II), contendo o mesmo tipo de ligante oxigenado empregado nesse estudo, apresentaram atividade, tanto em esterificação quanto em transesterificação. Nesse caso, o mecanismo proposto (Figura.28) admite a protonólise do ligante, para gerar o sítio ativo, sendo efetivada pela presença de uma molécula de álcool ¹⁰.

Uma possível explicação para essa diferença de comportamento pode basear-se na acidez de Lewis do centro metálico. Os metais zircônio e titânio exibem um caráter ácido mais acentuado que o estanho, levando a uma coordenação mais efetiva dos ligantes a esses primeiros. No caso de uma coordenação mais efetiva dos ligantes, há necessidade de uma espécie mais ácida (Bronsted) para promover a protonólise do precursor catalítico. Nesse caso (catalisadores de Zr e Ti) o hidrogênio, para a protonólise do ligante, vem do ácido graxo e não o álcool (Figura 29), como já proposto para a esterificação do ácido benzóico em presença de catalisador de estanho⁴². Além disso, esse comportamento pode justificar algumas observações feitas a partir dos resultados de esterificação, como o fato de estarmos formando a mesma espécie ativa (resultados similares independente do tipo de catalisador) e a pouca influência da quantidade de álcool no meio reacional.

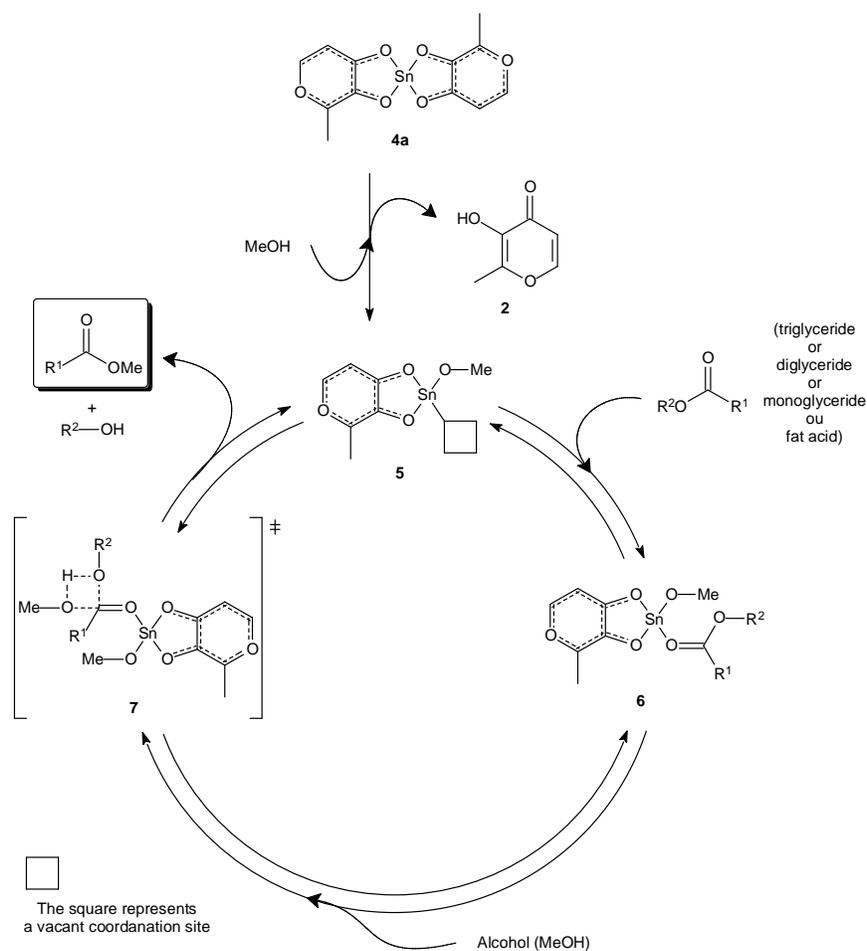


Figura 28: Mecanismo proposto para transesterificação de triglicerídeos, diglicerídeos e monoglicerídeos e esterificação de ácidos graxos.¹⁰

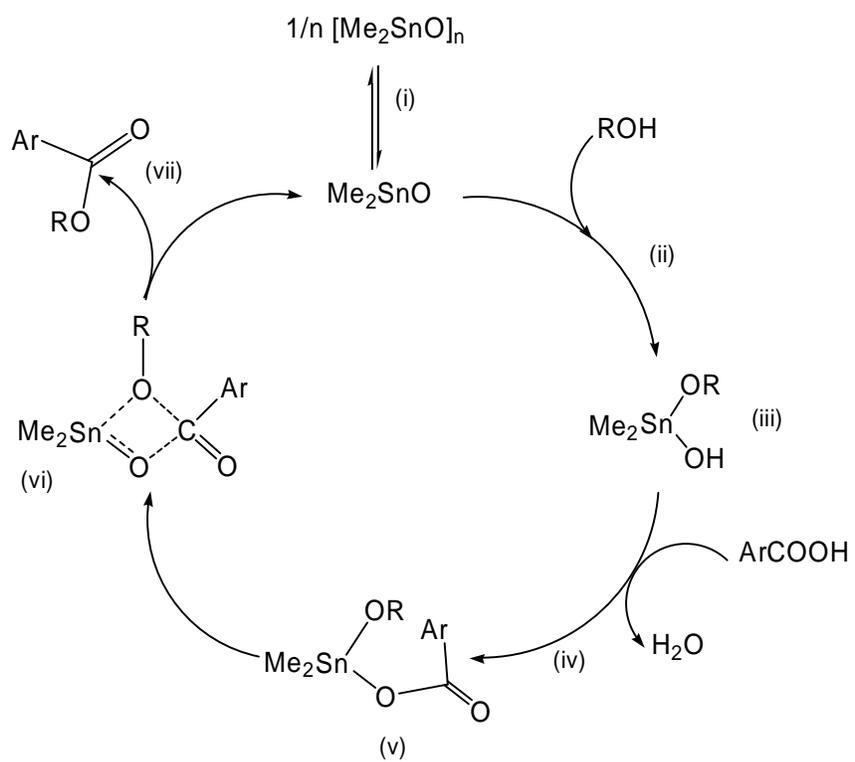


Figura 29: Esterificação do ácido benzóico em presença de catalisador de estanho.⁴²

7. CONCLUSÕES

Os resultados da espectroscopia na região do infravermelho e do UV-Vis, para os complexos sintetizados, apresentam um forte indicativo da coordenação dos ligantes ao centro metálico.

Os complexos do tipo $M(n\text{-butóxido})_x(\text{maltol})_{4-x}$ mostraram-se ativos em reações de esterificação, indicando seu potencial catalítico, sendo que os complexos de Zr apresentaram atividade catalítica superior aos complexos de Ti. Os precursores catalíticos $M(n\text{-butóxido})_4$ não apresentaram atividade em reações de esterificação mostrando que a adição de ligantes bidentados, apesar de diminuir a acidez do centro metálico, melhora a sua atividade catalítica, provavelmente por melhorar a sua estabilidade no meio reacional.

Os estudos mostraram também que estes complexos não são eficientes em reações de transesterificação, muito provavelmente pela acentuada acidez de Lewis desses centros metálicos, o que dificulta a ocorrência da reação.

8. REFERÊNCIAS

1. Abreu, F. R.; Alves, M. B.; Macedo, C. C. S.; Lima, D. G.; Hamu, E. H.; Wolf, C.; Einloft, S.; Zara, L. F.; Rubim, J. C.; Suarez, P. A. Z.; Contribuições do LMC-UnB para a Pesquisa em Biocombustíveis 1: Desenvolvimento de Sistemas Catalíticos para a Transesterificação de Óleos Vegetais. *Biodiesel – O Novo Combustível do Brasil*, I Congresso Brasileiro da Rede Brasileira de Tecnologia de biodiesel, 2, 2006, p. 247-251.
2. Abreu, F. R.; Lima, D. G.; Hamú, E. H.; Wolf, C.; Suarez, P. A. Z.; Utilization of metal complexes as catalysts in the transesterification of Brazilian vegetable oils with different alcohols. *Journal of Molecular Catalysis A*, Chemical 209, 2004, p. 29-33.
3. Aranda, D. A. G.; Santos, R. T. P.; Tapanes, N. C. O.; Ramos, A. L. D.; Antunes, O. A. C.; Acid-Catalyzed Homogeneous Esterification Reaction for Biodiesel Production from Palm Fatty Acids. *Catalysis Letters*, 122, 2008, p. 20-25.
4. Abreu, F. R.; Lima, D. G.; Hamú, E. H.; Einloft, S.; Rubim, J. C.; Suarez, P. A. Z.; New metal catalysts for soybean oil transesterification. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, Chemical 80, n. 6, 2003, p. 601-604.
5. Barcza, M. V.; Processos Unitários Orgânicos – PU191; Esterificação, www.dequi.faequil.br/~barcza/Esterificacao.pdf, acessado em 17/03/2008.
6. Centro de Estudos Avançados em Economia Aplicada (Cepea) da Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz (Esalq) da USP, em Piracicaba. www.cepea.esalq.usp.br, acessado em 14/03/2008.
7. Berrios, M.; Siles, J.; Martín, M. A.; Martín, A.; A Kinetic study of the free acids (FFA) in sunflower oil. *Journal Fuel*, 86, 2007, p. 2383-2388.

8. Chongkhong S.; Tongurai, C.; Chetpattananondh, P.; Bunyakan, C.; Biodiesel production by esterification of palm fatty acid distillate. *Journal Biomass and Bioenergy*, 31, 2007, p 563–568.
9. Di Serio, M.; Tesser, R.; Dimiccoli, M.; Cammarota, F.; Natasi, M.; Santacesaria, E.; Synthesis of biodiesel via homogeneous Lewis acid catalyst. *Journal of Molecular Catalysis A, Chemical* 239, 2005, p 111-115.
10. Da Silveira, B. A. N.; Alves, M. B.; Lapis, A. A. M.; Nachtigall, F. M.; Eberlin, M. N.; Dupont, J.; Suarez, P. A. Z.; 1-n-Butyl-3-methylimidazolium tetrachloro-indate (BMI-InCl₄) as a media for the synthesis of biodiesel from vegetable oils. *Journal of Catalysis*, 249, 2007, p 154–161.
11. Dos Santos, J. R. J.; Biodiesel Processo de Produção e Controle de Qualidade. www.crq16.org.br/admin/artigos/imgs, acessado em 02/04/2008.
12. Einloft, S.; Suarez, P. A. Z. ; Oliveira, A. B.; Basso; De Souza N. R.; Jorge, I. F.; Synthesis and Characterization of New Bivalent Tin Chelate of 3-Hydroxy-2-Methyl-4-Pyrone and Its use as Catalyst for Polyesterification. *Polymer Bulletin*, 45, n. 4-5, 2000, p. 341-344.
13. Fernandez, E. M. E.; Rosolem, C. A.; Ácidos Graxos e Proteína em Grãos de Amendoim em Função da Calagem e do Método de Secagem Bragantia, Campinas, 57, n. 1, 1998, p. 35-39.
14. Fernandes, M. L. M.; Saad, E. B.; Meira J. A.; Ramos, L. P.; Mitchell, D. A.; Krieger, N.; Esterification and transesterification reactions catalysed by addition of fermented solids to organic reaction media. *Journal of Molecular Catalysis B, Enzymatic* 44, 2007, p. 8-13.
15. Ferrari, R. A.; Oliveira, V. S.; Scabio, A.; Biodiesel de soja taxa de conversão em ésteres etílicos, caracterização físicoquímica e consumo em gerador de energia. *Química Nova*, 28, n. 1, jan./fev. 2005, p. 19-23.

16. Kelkar, M. A.; Gogate, P. R.; Pandit, A. B.; Intensification of esterification of acids for synthesis of biodiesel using acoustic and hydrodynamic cavitation. *Ultrasonics Sonochemistry*, 15, 2008, p. 188–194.
17. Kalan, M. A.; Musjuki; Biodiesel from palm oil – an analysis of its properties and potential. *Biomass & Energy*, n. 23, 2003, p. 89-95.
18. Liu, Y.; Lotero, E.; Goodwin, J. G. J.; Effect of water on sulfuric acid catalyzed esterification. *Journal of Molecular Catalysis A, Chemical* 245, 2006, p. 132-140.
19. López, D. E.; Suwannakarn, K.; Bruce, D. A.; Goodwin, J. G. J.; Esterification and transesterification on tungstated zirconia: Effect of calcination temperature. *Journal of Catalysis*, 247, 2007, p. 43–50.
20. Ma, F.; Hanna, M. A.; Biodiesel Production: A Review. *Bioresour. Technol*, 70, 1999, p. 1-15.
21. Meneghetti, S. M. P.; Silva, E. C.; Lima, G. E. S.; Marcedo, C. C. S.; Meneghetti, M. R.; Suarez, P. A. Z.; Emprego de Complexos de Ti e Zr como Catalisadores na Transesterificação de Óleo de Soja e Metanol. *Biodiesel o Novo Combustível do Brasil*, I Congresso da rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel. Publicação da Rede de Estudos em Oleoquímica, 2, 2006, p. 295-299.
22. Meneghetti, S. M. P.; Suarez, P. A. Z.; Meneghetti, M. R.; Abreu, F. S.; A Challenge in the Transesterification of Vegetable Oils: *New Catalysts and Remarks In: 95th AOCS Annual Meeting & Expo, Cincinnati*, 2004.
23. Marchetti, J. M.; Miguel, V. U.; Errazu, A. F.; Heterogeneous esterification of oil with high amount of free fatty acids. *Journal Fuel*, 86, 2007, p. 906–910.

24. Ottmann G.; Coamo: apoio aos programas brasileiros de biocombustíveis. www.camara.gov.br/internet/infdoc/Publicacoes, acessado em 07/02/2008.
25. Pinto, A. C.; *et al.* Biodiesel: an overview. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, Brazil, 16, n. 6B, 2005, p. 1313-1330.
26. Pousa, G. P. A. G.; Santos, A. L. F.; Suarez, P. A. Z.; Histórico e Política do Biodiesel no Brasil. www.biodiesel.gov.br/docs/congresso2007, acessado em 07/02/2008.
27. Park, Y. M.; Lee, D. W.; Kim, D. K.; Lee, J. S.; Lee, K. Y.; The heterogeneous catalyst system for the continuous conversion of free fatty acids in used vegetable oils for the production of biodiesel. *CatalysisToday*, 131, 2008, p. 238–243.
28. Pousa, G. P. A. G.; Dias, I. M.; Mello, V. M.; Suarez, P. A. Z.; Estudo do desempenho de óxido de estanho (SnO) como catalisador heterogêneo em reações de esterificação de ácidos graxos oriundos do óleos de soja para produção de biocombustível. 14^o Congresso Brasileiro de Catálise. *Anais do Congresso Brasileiro de Catálise*, 2007, ISSN 1980-9263.
29. Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel, Disponível em www.biodiesel.gov.br , acessado em 18/03/08.
30. Ricaczeski, C. C.; Zancanaro, D.; Alzani, A.; Da Silva, E.; Ferreira, E. S.; Biodiesel, Um Combustível Em Expansão. *Synergismus Scyentifica* UTFPR, Pato Branco, 01 (1,2,3,4), 2006, p. 1-778.
31. Silva, F. N.; Prata, A. S.; Teixeira, J. R.; Technical feasibility assessment of oleic sunflower methyl ester utilization in Diesel bus engines. *Energy, Conversion & Management*, n. 44, 2003, p. 2857-2878.

32. Suarez, P. A. Z.; Meneghetti, S. M. P.; Meneghetti, M. R.; Wolf, C. R.; Transformação de triglicerídeos em combustíveis, materiais poliméricos e insumos químicos: algumas aplicações da catálise na oleoquímica. *Química Nova*, 30, n. 3, 2007, p. 667-676.
33. Schuchardt, U.; Sercheli, R.; Vargas, R. M.; Transesterification of Vegetable Oils: a Review. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 9, n. 3, 1998, p. 199-210.
34. Santos, M. M.; Química dos elementos de transição – IQD 114715; Universidade de Brasília. 2006. www.unb.br/iq/HPMMS/arquivos/disciplinas, acessado em 21/01/2008.
35. Ni, J.; Meunier, F. C.; Esterification of free fatty acids in sunflower oil over solid acid catalysts using batch and fixed bed-reactors. *Applied Catalysis A, General* 333, 2007, p. 122-130.
36. Torres, E.A., Chirinos, H.D., Alves, C.T., Santos, D.C.; Camelier, L.A.; Biodiesel: o combustível para o novo século. *Bahia Análise e Dados*, 16, n. 1, 2006, p. 89-95.
37. Hoffmann, A.; Nefzger, H.; Bauer, E.; Titanium/zirconium catalysts and their use to prepare esters or polyesters. *United States Patent* 6,541,411, 2003.
38. Vieira, F. C. V.; Pierre, C. T. E.; Castro, H.F.; Influência da Composição em Ácidos Graxos de Diferentes Óleos Vegetais nas Propriedades Catalíticas de uma Preparação Comercial de Lipase Pancreática. *VI Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica*, p. 1-6.
39. Wantanabe, Y.; Nagao, T.; Nishida, Y.; Takagi, Y.; Shimada, Y.; Enzymatic production of fatty acid methyl esters by hydrolysis of acid oil followed by esterification. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 84, 2007, p. 1015-1021.

40. Biodiesel no Mundo, www.biodieselbr.com/biodiesel/mundo/biodiesel-no-mundo.htm, acessado em 12/04/2008.
41. Bondioli, P.; The preparation of fatty acid esters by means of catalytic reactions. Stazione Sperimentale Oli e Grassi, Via Giuseppe Colombo, 79, 20133 Milano, Italy. *Topics in Catalysis*, v. 27, n. 1–4, 2004, p. 77-82.
42. Parshal, G. W.; Ittel, S. D.; *Homogeneous Catalysis*, 2^a ed., John Wiley&Sons, 1982.
43. Juan, J. C.; Zhang, J.; Yarmo, M. A.; Structure and reactivity of silica-supported zirconium sulfate for esterification of fatty acid under solvent-free condition. *Applied Catálisis A*, General 332, 2007, p. 209-215.
44. Tesser, R.; Di Siero, M.; Guida, M.; Nastasi, M.; Santacesaria, E.; Kinetics of oleic acid esterification with methanol in the presence of triglycerides. *Applied Chemistry, Industrial & Engineering Chemistry Research*, 44, 2005, p. 7978-7982.
45. Tesser, R.; Di Siero, M.; Cozzolino, M.; Giordano, M.; Patrono, P.; Santacesaria, E.; From homogeneous to heterogeneous catalysts in biodiesel production. *Applied Chemistry, Industrial & Engineering Chemistry Research* 46, 2007, p. 6379-6384.
46. Kusdiana, D.; Saka, S.; Methyl esterification of free fatty acids of rapeseed oil as treated in supercritical methanol. *Journal of Chemical of Japan*, v. 34, n. 3, 2001, p. 383-387.
47. Mbaraka, I. K.; Shanks, B. H.; Design of multifunctionalized mesoporous silicas for esterification of fatty acid. *Journal of Catalysis*, 229, 2005, p. 365-373.
48. Jackson, M. A.; Mbaraka, I. K.; Shanks, B. H.; Esterification of oleic acid in supercritical carbon dioxide catalyzed by functionalized mesoporous silica and an immobilized lipase. *Applied Catalysis A*, General 310, 2006, p. 48-53.

49. Minami, E.; Saka, S.; Kinetics of hydrolysis and methyl esterification for biodiesel production in two-step supercritical methanol process. *Journal Fuel*, 85, 2006, p. 2479-2483.
50. Santaceria, E.; Tesser, R.; Di Serio, M.; Guida, M.; Agreda, A. G.; Kinetics and mass transfer of free fatty acids esterification with methanol in a tubular Packed bed reactor: A key pretreatment on biodiesel production. *Applied Chemistry, Industrial & Engineering Chemistry Research*, 46, 2007, p. 5113-5121.
51. Rao, K. N.; Sridhar, A.; Lee, A. F.; Tavener, S. J.; Young, N. A.; Wilson, K.; Zirconium phosphate supported tungsten oxide solide acid catalysts for the esterification of palmitic acid. *Green Chemistry*, 8, 2006, p. 790-797.
52. Chen, X. R.; Ju, Y. H.; Mou, C. Y.; Directed Synthesis of Sulfated Silica Zirconia Catalysts with high catalytic activity for biodiesel via esterification. *Journal of Physical Chemistry*, 111, 2007, p. 18731-18737.
53. Haas, M. J.; Michalski, P.; Runyon, S.; Nunez, A.; Scott, K. M.; Production of fame from acid oil a by-product of vegetable oil refining. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 80, n. 1, 2003, p. 97-102.
54. Yucel, S. O.; Turkay, S.; Purification of fame by rice hull ash adsorption. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 80, n. 4, 2003, p. 373-376.

ANEXO 1

Ácidos Graxos

Entre os diversos compostos estudados pela química orgânica estão os chamados ácidos carboxílicos (Figura 30). Tais compostos têm como característica o grupo funcional carboxila:

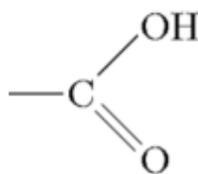


Figura 30: Grupo carboxila

A carboxila pode estar ligada a um grupo alquil (RCOOH) ou a um grupo aril (ArCOOH) (Figura 31). As propriedades da carboxila são essencialmente as mesmas do grupo a ela ligado, seja ele um alquil ou um aril. Exemplos:

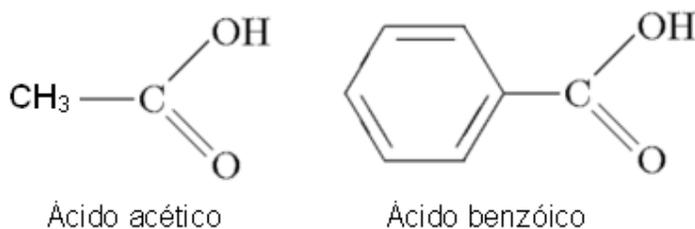


Figura 31: Ácido acético (alquil) e Ácido benzóico (aril).

Os ácidos carboxílicos encontrados em gorduras e óleos vegetais ou animais são conhecidos como **ácidos graxos**.

Para a descrição da molécula de um ácido graxo, deve-se indicar o comprimento da cadeia carbônica (número de átomos de carbono), o número de duplas ligações e a posição exata de tais ligações.

Ácidos graxos, unidades fundamentais da maioria dos lipídeos, são ácidos orgânicos, possuindo 4 átomos a 24 átomos de carbono. Eles podem ser de cadeias curtas (4 a 6 átomos de carbono), de cadeias médias (8 a 12 átomos) e de cadeias longas (mais do que 12). Além do tamanho da cadeia de carbono, os ácidos graxos se diferenciam pelo número e pela posição das duplas ligações. Quase todos possuem número par de átomos de carbono. Os mais abundantes são os com 16 carbonos ou 18 carbonos, o palmítico e esteárico, respectivamente. Os de cadeias curtas são mais abundantes na manteiga e na gordura de coco.

Os ácidos graxos são classificados como saturados, mono e poliinsaturados, dependendo do número de duplas ligações na sua cadeia de carbonos (Figura 32).

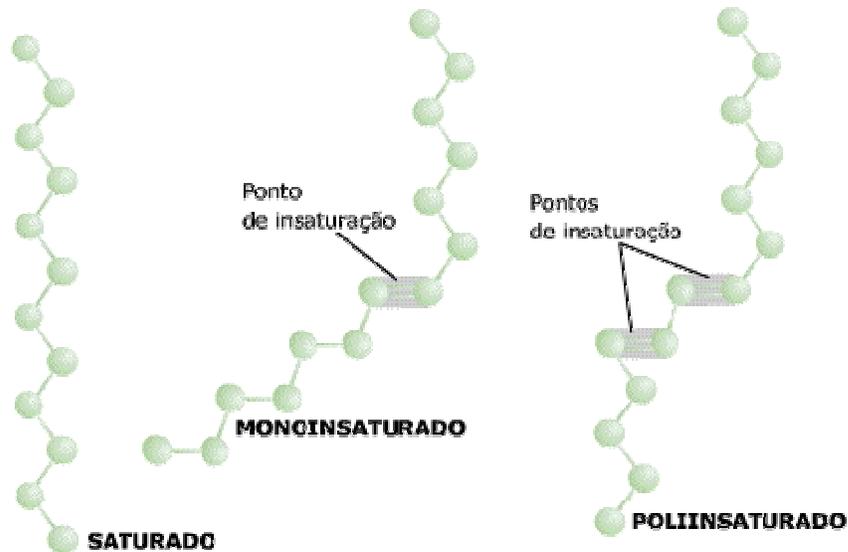


Figura 32: Tipos de ácidos graxos

Os saturados não contêm dupla ligação entre os átomos de carbono. Possuem ponto de fusão mais alto e, por isso, encontram-se na forma sólida em temperatura ambiente; as maiores fontes são as gorduras animais.

Os monoinsaturados contêm uma única dupla ligação e os poliinsaturados (linolênico, linoléico e araquidônico) com duas ou mais duplas ligações. Estes ácidos graxos apresentam ponto de fusão mais baixo e são líquidos em temperatura ambiente. Uma exceção é a gordura de coco, que tem 90% de saturados. E são os ácidos de cadeia média e curta os responsáveis pelo baixo ponto de fusão.

ANEXO 2

Obtenção de Ácidos Graxos

Os ácidos graxos utilizados nesse trabalho foram obtidos a partir do óleo de soja, para a condução das reações de esterificação.

O processo teve início com a saponificação do óleo, utilizando-se um béquer de 1L contendo um agitador magnético onde foram misturados 200g de óleo de soja e 250 mL de NaOH. A reação foi conduzida em um banho-maria montado em uma chapa aquecedora a 70°C, onde permaneceu sob agitação continua por aproximadamente 3 horas (Figura 33) até a formação do sabão (figura 34).



Figura 33: Saponificação do óleo de soja



Figura 34: Sabão obtido da saponificação do óleo de soja

Após a saponificação, o sabão foi transferido para um béquer de 2L e diluído em água destilada até o volume de 1,5L, onde permaneceu sob agitação, em um agitador mecânico, por 30 minutos até obtenção de um sabão líquido. Em seguida foi adicionado aproximadamente 300 mL de HCl 5M até a formação de uma massa branca pastosa (ácido graxo impuro).

A massa obtida foi separada com o auxílio de uma funil de separação e transferida para um béquer de 1L, onde foi aquecida diretamente na chapa aquecedora (Figura 35) até separação da água e do ácido graxo (Figura 36). Em seguida o ácido graxo foi transferido para um funil de decantação (Figura 37) e lavado com água destilada quente (para não haver contaminação com HCl) por aproximadamente 10 vezes até pH 5 ou 6.

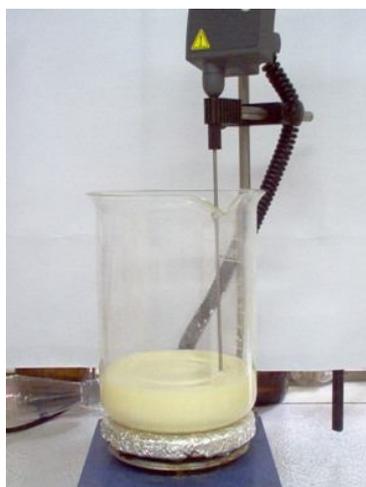


Figura 35: Processo de separação do ácido graxo e água. $T = 180^{\circ}\text{C}$

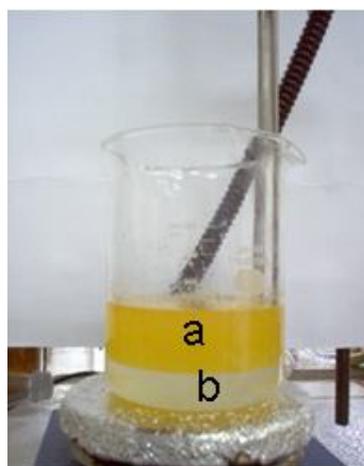


Figura 36: Ácido graxo (a); água (b).



Figura 37: Eliminação do HCl

O ácido graxo foi diluído com éter etílico na proporção de 1:1. Então foi adicionado MgSO_4 (agente dessecante) sob agitação por 10 minutos (Figura 38). O sulfato foi então retirado e em seguida adicionou-se carvão ativado (utilizado como um pré-filtro, possibilitando assim uma retirada de parte das impurezas através de adsorção molecular) onde permaneceu sob agitação por aproximadamente 30 minutos (Figura 39).

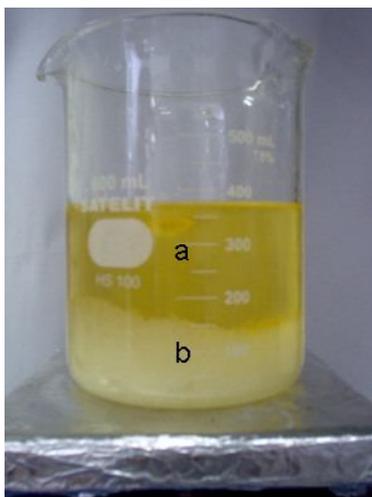


Figura 38: Ácido graxo + Éter etílico 1:1 (a); Sulfato de Magnésio (b).



Figura 39: Ácido graxo + carvão ativado

Por fim o carvão foi separado com auxílio de um funil de Buchner (Figura 40). A solução foi então transferida para um balão de 250 mL, onde foi acoplado a um rota evaporador por aproximadamente 4 horas e em seguida permaneceu sob vácuo total até eliminação do solvente (éter etílico). O ácido graxo foi transferido para um vidro com tampa e acondicionado em um freezer.



Figura 40: Separação do ácido graxo e o carvão ativado, com o auxílio de um funil sinterizado.