



UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS - UFAL
CENTRO DE TECNOLOGIA - CTEC
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
ENGENHARIA QUÍMICA - PPGEQ



AVALIAÇÃO DA OBTENÇÃO DE BIODIESEL A PARTIR DO ÓLEO DE SOJA E DE SEUS ÁCIDOS GRAXOS, EMPREGANDO SISTEMAS CATALÍTICOS ALTERNATIVOS A BASE DE ESTANHO(IV) E ESTUDO DA ESPÉCIE PINHÃO-MANSO PARA GERAÇÃO DE ENERGIA (OBTENÇÃO DE BIODIESEL E AVALIAÇÃO DE FOLHAS E CAULE PARA APLICAÇÃO EM QUEIMA DIRETA)

MÔNICA ARAÚJO DA SILVA

Maceió

2013

MÔNICA ARAÚJO DA SILVA

AVALIAÇÃO DA OBTENÇÃO DE BIODIESEL A PARTIR DO ÓLEO DE SOJA E DE SEUS ÁCIDOS GRAXOS, EMPREGANDO SISTEMAS CATALÍTICOS ALTERNATIVOS A BASE DE ESTANHO(IV) E ESTUDO DA ESPÉCIE PINHÃO-MANSO PARA GERAÇÃO DE ENERGIA (OBTENÇÃO DE BIODIESEL E AVALIAÇÃO DE FOLHAS E CAULE PARA APLICAÇÃO EM QUEIMA DIRETA).

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, da Universidade Federal de Alagoas para obtenção do Título de Mestre em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. Mario Roberto Meneghetti

Co-orientadora: Prof^a. Dra. Simoni M. P. Meneghetti

MACEIÓ

2013

Catálogo na fonte
Universidade Federal de Alagoas
Biblioteca Central
Divisão de Tratamento Técnico
Bibliotecária Responsável: Fabiana Camargo dos Santos

S586a Silva, Mônica Araújo da.
Avaliação da obtenção de biodiesel a partir do óleo de soja e de seus ácidos graxos, empregando sistemas catalíticos alternativos a base de estanho (IV) e estudo da espécie pinhão-mansão para geração de energia (obtenção de biodiesel e avaliação de folhas e caule para aplicação em queima direta) / Mônica Araújo da Silva. – 2013.
96 f. : il.

Orientador: Mario Roberto Meneghetti.
Coorientadora: Simoni Margareti Plentz Meneghetti.
Dissertação (mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Alagoas. Centro de Tecnologia. Maceió, 2013.

Bibliografia: f. 85-90.
Apêndices: f. 91-96.

1. Transesterificação. 2. Esterificação. 3. Complexo de estanho (IV). 4. Óleo de soja – Biomassa. 5. Pinhão-mansão – Biomassa. 6. Biodiesel – Produção. I. Título.

CDU: 662.7

Mônica Araújo da Silva

AVALIAÇÃO DA OBTENÇÃO DE BIODIESEL A PARTIR DO ÓLEO DE SOJA E DE SEUS ÁCIDOS GRAXOS, EMPREGANDO SISTEMAS CATALÍTICOS ALTERNATIVOS A BASE DE ESTANHO (IV) E ESTUDO DA ESPÉCIE PINHÃO-MANSO PARA GERAÇÃO DE ENERGIA (OBTENÇÃO DE BIODIESEL E AVALIAÇÃO DE FOLHAS E CAULE PARA APLICAÇÃO EM QUEIMA DIRETA)

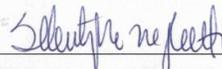
Dissertação apresentada à Universidade Federal de Alagoas, como requisito para a obtenção do Título de Mestre em Engenharia Química.

Aprovada em: Maceió, 28 de fevereiro de 2013.

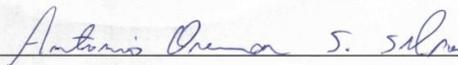
BANCA EXAMINADORA



Prof. Dr. Mário Roberto Meneghetti
(Orientador - PPGEQ/UFAL)



Prof.ª Dr.ª Simoni Margareti Plentz Meneghetti
(Coorientadora - PPGEQ/UFAL)



Prof. Dr. Antônio Osimar Sousa da Silva
(PPGEQ/UFAL)



Prof. Dr. Paulo Anselmo Ziani Suarez
(UnB)

Dedicatória,

A minha mãe Antonia Ferreira de Araújo

Ao meu noivo Denison da Silva Carmo

Aos meus irmãos Geraldo, Joseane, Jorge e João

Aos meus sobrinhos Geraldo, Guilherme, Clarice,

Ana Laura, Nayara, Maria Clara, Ana Sophia,

Stephany e Lorrana

Amo todos VOCÊS.

AGRADECIMENTOS

Agradeço...

Primeiramente a DEUS por tudo de bom que me aconteceu durante essa e outras fases de minha vida, pois sem a FORÇA DIVIDA não somos nada.

A minha mãe **Antonia Ferreira de Araújo** e ao meu noivo **Denison da Silva Carmo** pelo AMOR VERDADEIRO que sentem por mim e pela FORÇA que me deram durante todos esses anos de minha vida, AMO MUITO VOCÊS.

Aos meus irmãos **Geraldo** (*in memória*), **Joseane, Jorge e João** que de forma direta ou indireta também me ajudaram chegar até aqui, AMO VOCÊS.

Aos meus sobrinhos (as) **Clarice Maria, Geraldo Filho, Stephany Mayara, Ingredy Nayara, Guilherme Lira, Lorrana Karen, Maria Clara, Ana Laura e Ana Sophia** pelo carinho inocente que enchem minha vida de alegria, a tia AMA VOCÊS.

Aos Professores **Mario Meneghetti e Simoni Meneghetti** ORIENTAÇÃO, DISPONIBILIDADE, CONFIANÇA e PACIÊNCIA, recebam o meu muito OBRIGADO. Aproveito o momento para pedir desculpas caso não tenha conseguido atingir a expectativa.

Aos professores **Antonio Osimar e Paulo Suarez** por terem aceitado o convite em participar da banca, sem vocês esse momento não seria possível.

As minhas AMIGAS de graduação **Tharciana Cavalcante e Magda Correia** pelo companheirismo e amizade, OBRIGADA meninas.

A MINHA AMIGA e COMPANHEIRA de graduação e mestrado **Thayane Dantas**, que juntas unimos força e conseguimos vencer mais uma etapa de nossas vidas, OBRIGADA Thayane pela sua amizade e companheirismo. QUE O NOSSO FUTURO SEJA ILUMINADO POR DEUS.

Agradeço também a duas pessoas brilhantes que apareceram em minha vida nesse intervalo de dois anos, mais que vou carregar para sempre **Mikael Freitas e**

Wanessa Moura, essas duas criaturas raras contribuíram todo o tempo com essa vitória. Que Deus ilumine o caminho de vocês, e muito obrigada pela contribuição, desejo a vocês muito SUCESSO.

Não posso esquecer-me do “Teacher” **Isaac Pinho**, que nos abandonou antes do tempo, recebeu uma proposta melhor. SUCESSO Isaac que você consiga alcançar seus objetivos.

E a **Thatiane Veríssimo**, nem sei como agradecer essa MENINA que apareceu no laboratório tímida, cheia de medo... Logo começou a me acompanhar, e em pouco tempo estava por dentro de todo o trabalho, sintetizando ácido graxo, fazendo e analisando as reações, desmontando e montando reator... Com tanta coisa heim Thati!!! Muito obrigada pela sua dedicação, pois sem você seria bem mais difícil.

Ao meu companheiro de grupo e discussão **Davi Alessandro**, que sempre me ajudou em qualquer momento que precisei muito obrigada por tudo Davi, que sua vida seja sempre iluminada com coisas boas.

A PEQUENA, que de pequena só tem o tamanho mais seu coração é enorme, muito obrigada JHOSI por todas as ajudas que o NOSSO PAI te ilumine SEMPRE.

Ao **Gustavo Henrique** pela ajuda nas análises e discussão da biomassa, pois sempre que precisei estive sua ajuda, muito obrigada Gustavo.

Aos meninos (as) do laboratório de Ressonância Magnética (RMN) **Alessandro e Mariel**, e em especial a **Prazeres** pelas diversas análises e discussão sobre os espectros, que não foram poucos. Muito obrigada Prazeres, que o Senhor ilumine sua VIDA.

Aos novos amigos do Grupo LSCat Pedro Paulo, Lenivaldo Junior e Thiago Martins pelos momentos de distração.

E diante de tantos agradecimentos, não posso esquecer-me dos velhos amigos do GRUPO DE CATALISE E REATIVIDADE QUIMICA - GCAR, que por conta da

pesquisa passamos conviver diariamente criando um vínculo de amizade que espero durar para sempre: **Luis Carlos, Sara, Gilvan, Raquel, Filipi Lins, Felipe Thiago, Fellype Markus, Jailma, Edgar, Nereu Victor, Angladis, Paula Rezende, Yari, Débora, Andreza, Abner, Dany Munik, professora Janaína, professora Rusiene, Fábio, Genauro, Carmem e Andréia.**

Deus mais uma vez segura em minha mão
Minha alma aflita pede tua atenção
Cheguei ao nível mais difícil até aqui
Me ajude a concluir...

Quando penso que estou forte, fraco eu estou
Mas quando reconheço que sem Ti eu nada sou
Alcanço os lugares impossíveis,
Me torno um vencedor...

Estou sentindo minhas forças indo embora
Mas Tua presença me renova nessa hora
Vem Senhor, vem, e me leva além...

O meu sonho de chegar está tão longe
Sou humano não consigo ser perfeito
Vem Senhor, vem, e me leva além...

Me ajude a ousar com minha fé
Sou pequeno eu não sei ficar de pé
Sou dependente, tão dependente
Vem Senhor ao meu favor...

Me ajude a ousar com minha fé
Sou pequeno eu não sei ficar de pé
Me dá Tua mão, me tira do chão
Vem me ajudar...

(Anderson Freire)

RESUMO

O presente trabalho foi dividido em duas etapas. Na primeira foi avaliada a obtenção de biodiesel a partir do óleo de soja e de seus ácidos graxos, empregando sistemas catalíticos alternativos a base de estanho(IV). Para tanto, foi investigada a atividade catalítica de dois complexos metálicos exibindo caráter ácido de Lewis contendo diferentes grupos coordenados ao centro metálico: dimetil bis(2,4-pentanedionate) de estanho (IV) – Sn-CH₃ e dicloro bis(2,4-pentanedionate) de estanho (IV) – Sn-Cl. Para a realização dos experimentos foi utilizado um reator de aço inox, com agitação mecânica e controle de temperatura e agitação. As reações foram realizadas em temperaturas que variaram entre 80 °C, 120°C e 150 °C, e o tempo reacional variou de 1 a 10 horas. Em seguida, o produto reacional foi analisado por cromatografia gasosa (CG) e titulação ácido-base. Em todos os experimentos de transesterificação o complexo Sn-CH₃ apresentou um rendimento superior quando comparado ao complexo Sn-Cl nas três temperaturas empregadas e nos diferentes tempos reacionais. Quanto aos resultados das reações de esterificação foi observado uma inversão no comportamento catalítico, com o complexo Sn-Cl apresentando uma conversão superior ao Sn-CH₃. Na segunda etapa do trabalho, a espécie pinhão-manso foi investigada para geração de energia, avaliando seu óleo e seus ácidos graxos, para obtenção de biodiesel (empregando os sistemas catalíticos desenvolvidos no caso do óleo de soja), e algumas partes (folhas e caule) para aplicação em queima direta. O óleo foi obtido por extração, purificado e caracterizado por cromatografia gasosa, e só então o mesmo foi utilizado para reação de transesterificação e esterificação. As reações foram conduzidas a uma temperatura de 120°C com o tempo reacional variando de 1 a 6 horas. Os resultados obtidos foram comparáveis aos observados quando empregado o óleo de soja e seus ácidos graxos. Em paralelo a essas reações foram realizadas caracterizações físico-químicas das folhas e do caule do pinhão manso tais como: densidade, teor de umidade, teor de cinzas, teor de voláteis e teor de carbono fixo, visando sua utilização integrada para produção de energia, e esses resultados revelaram que em relação à umidade, as folhas e os galhos de pinhão manso apresentaram valores dentro do esperado para a combustão em equipamentos apropriados. Em relação à densidade pode ser observado que em comparação com algumas biomassas ela pode ser considerada leve. Em se tratando do teor de cinzas, podemos observar que as folhas apresentaram um teor superior ao teor do caule, com isso o caule apresenta um potencial energético melhor que as folhas.

Palavras-chave: transesterificação, esterificação, complexos de estanho(IV), biodiesel, óleo de soja, óleo de pinhão-manso, ácido graxo, aproveitamento energético, biomassa, queima direta.

ABSTRACT

This study was divided into two parts. In the first part, the biodiesel obtention from soybean oil and its fatty acids was evaluated using alternative catalytic systems, based on tin(IV). Therefore, the catalytic activity of two metal complex exhibiting Lewis acid character was investigated. The catalysts contain different groups coordinated to the metal center: dimethyl-bis(pentane-2,4-dionato) tin(IV) - Sn-CH₃ and dichloride-bis(pentane-2,4-dionato) tin(IV)- Sn-Cl. For the experiments we used a stainless steel reactor with mechanical controlled stirring and temperature. The reactions were performed at 80 °C, 120 °C and 150 °C, and the reaction time varied from 1h to 10h. Before, the reaction product was analyzed by gas chromatography (GC) and acid-base titration. In all transesterification experiments the complex Sn-CH₃ showed superior performance when compared to Sn-Cl complex. For esterification, the complex Sn-Cl showed better results than Sn-CH₃. In the second part, jatropha species was investigated for energy generation, evaluating its oil and its fatty acids, to obtain biodiesel (using catalytic systems developed in the case of soybean oil), and some parts (leaves and stem) for application in direct burning. The oil was obtained by extraction, purified and characterized by gas chromatography, and then it was used for esterification and transesterification reactions. The reactions were conducted at 120 °C with reaction time ranging from 1 to 6 hours. The results obtained were comparable to those observed when employed soybean oil and its fatty acids. In parallel with these reactions were carried out physico-chemical characterizations of the leaves and stem of Jatropha (density, moisture content, ash content, volatile content and fixed carbon content), aiming their integrated use for energy production, and these results showed that relative humidity, the leaves and twigs of Jatropha presented within the expected values for combustion in appropriate equipment. Regarding density can be observed that compared to some biomasses it can be considered light. In terms of ash content, we can see that the leaves had a level exceeding the level of the stem, with the stem that has a potential energy rather than the leaves.

Keywords: transesterification, esterification, tin(IV) complexes, biodiesel, soybean oil, jatropha oil, fatty acid, energy use, biomass, direct combustion.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 -	Produção por hectares e a localização das culturas de soja no Brasil	28
Figura 2 -	Pinhão-Manso: Planta, folha e fruto	30
Figura 3 -	Estruturas dos principais ácidos graxos presentes no óleo de pinhão-manso	31
Figura 4 -	Reação global de transesterificação de triglicerídeos	34
Figura 5 -	Mecanismo da transesterificação de óleos vegetais catalisada por ácido	36
Figura 6 -	Mecanismo da transesterificação de óleos vegetais catalisada por Base	37
Figura 7 -	Mecanismo proposto do Composto Maltolato de Estanho II para reação de transesterificação e esterificação	39
Figura 8 -	Prensa mecânica usada para extração do óleo da semente de pinhão-manso.	42
Figura 9 -	Sistema usado no processo de derivatização	43
Figura 10 -	Titulador automático usado para determinar o teor do índice de acidez	44
Figura 11 -	Saponificação do óleo de soja	45
Figura 12 -	Sabão obtido da saponificação do óleo de soja	45
Figura 13 -	Processo de separação do ácido graxo e água. T = 80°C	46
Figura 14 -	Ácido graxo (a); água (b)	46
Figura 15 -	Eliminação do HCl	46
Figura 16 -	Ácido graxo + Éter etílico 1:1 (a); Sulfato de Magnésio (b)	47
Figura 17 -	Ácido graxo + carvão ativado	47
Figura 18 -	Separação do ácido graxo e o carvão ativado, com o auxílio de um funil sintetizado	47
Figura 19 -	Reator descontínuo de agitação mecânica	47
Figura 20 -	Cromatograma de uma amostra de biodiesel de soja empregado como padrão em cromatografia gasosa	52
Figura 21 -	Principais curvas obtidas por TGA	56
Figura 22 -	Gráfico TGA (vermelho) e sua derivada, DTG (azul)	57
Figura 23 -	Curva típica de uma análise térmica diferencial. a) Variação da capacidade calorífica; b) Reação exotérmica; c) Reação endotérmica	58
Figura 24 -	Estrutura dos catalisadores empregados	60
Figura 25 -	Espectro do infravermelho do composto dimetil bis (2,4-pentanedionate) de estanho (IV) – Sn – CH ₃	61
Figura 26 -	Espectro do infravermelho do composto dicloro bis (2,4-pentanedionate) de estanho (IV) – Sn - Cl	62
Figura 27 -	Espectro de RMN – ¹ H em CDCl ₃ para o catalisador Dimetil bis (2,4-pentanedionate) de estanho (IV) – Sn – CH ₃	63

Figura 28 -	Espectro de RMN – 1H em CDCl_3 para o catalisador dicloro bis (2,4-pentanedionate) de estanho (IV) – Sn - Cl	64
Figura 29 -	Curva TG/DTG do catalisador Sn - Cl	65
Figura 30 -	Curva TG/DTG do catalisador Sn – CH_3	65
Figura 31 -	Metanólise do óleo de soja empregando a temperatura de 80°C	66
Figura 32 -	Rendimentos da metanólise do óleo de soja na presença de catalisadores a base de estanho (IV), em diferentes temperaturas.	67
Figura 33 -	Gráfico da conversão de esterificação do óleo de soja empregando a temperatura de 80°C	68
Figura 34 -	Gráfico da conversão de esterificação do óleo de soja empregando a temperatura de 120°C	69
Figura 35 -	Gráfico da conversão de esterificação do óleo de soja empregando a temperatura de 150°C	70
Figura 36 -	Geometrias otimizadas via cálculo semiempírico com base PM3 para os sistemas (A) com ligações Sn – Cl e (B) com ligações Sn – CH_3	71
Figura 37 -	Esterificação do ácido benzóico em presença de catalisador de estanho	72
Figura 38 -	Resultados obtidos na reação de esterificação empregando HCl e Sn-Cl como catalisadores	73
Figura 39 -	Espectros obtidos após as análises contendo ácido graxo + metanol deuterado + catalisador Sn- CH_3	74
Figura 40 -	Espectros obtidos após as análises contendo ácido graxo + metanol deuterado + catalisador Sn-Cl	76
Figura 41 -	Resultados obtidos para a reação de transesterificação empregando o óleo de pinhão manso a 120 °C	80
Figura 42 -	Conversão de esterificação do ácido graxo de pinhão manso empregando a temperatura de 120°C	81

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Oleaginosas e seus conteúdos de óleo	23
Tabela 2 - Ácidos graxos que ocorrem nos óleos e gorduras	25
Tabela 3 - Composição em ácidos graxos de diversos óleos vegetais	25
Tabela 4 - Percentual de ácidos dos óleos de soja.	28
Tabela 5 - Composição dos principais ácidos graxos presentes no óleo de pinhão-manso.	31
Tabela 6 - Reagentes e solventes utilizados com os respectivos fornecedores e porcentagem em pureza.	48
Tabela 7 - Composição química e denominação dos catalisadores de estanho (IV)	60
Figura 8 - Deslocamentos químicos dos sinais de RMN de H^1 nos espectros dos experimentos realizados	78
Figura 9 - Principais ácidos graxos identificados no óleo de pinhão-manso, comparativamente à composição típica do óleo de soja	79
Tabela 10 - Resultados encontrados dos valores médios da umidade, densidade em g/cm^3 , teor de cinzas e de carbono fixo e volátil das folhas e do caule do pinhão-manso	82

LISTA DE ABREVIATURAS

ANP – Agência Nacional de Petróleo

CNPE - Conselho Nacional de Política Energética

CG – Cromatografia Gasosa

DTA – Análise térmica diferencial

DTG – Termogravimetria Diferencial

FAMEs – Fatty acid methyl esters – Ésteres metílicos de ácidos graxos

FAEEs - Fatty acid ethyl esters - Ésteres etílicos de ácidos graxos

HCl – Ácido Clorídrico

PNPB - Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel

RMN ¹H - Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio

TGA – Análise Termogravimetria

rpm – Rotações por minuto

R – Rendimento em FAMEs

Sn – CH₃ – Dimetil *bis* (2,4 – pentanedionate) de estanho

Sn - Cl – Dicloro *bis* (2,4 – pentanedionate) de estanho

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	19
2. OBJETIVOS	21
2.1. Geral	21
2.2. Específicos	21
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	22
3.1. Matéria-prima alternativa para produção do Biodiesel	22
3.2. Óleos e Gorduras	24
3.2.1. Ácidos Graxos	24
3.3. Soja e Pinhão-Manso, duas importantes fontes oleaginosas	26
3.3.1. Soja	26
3.3.2. Pinhão-Manso	29
3.4. Biodiesel	32
3.5 Alternativas de processo para a obtenção do Biodiesel	34
3.5.1. Reação de Transesterificação	35
3.5.1.1. Mecanismo ácido	36
3.5.1.2. Mecanismo básico	37
3.5.1.3. Emprego de Complexos com Caráter Ácido de Lewis na Transesterificação de Óleos Vegetais	38
4. PARTE EXPERIMENTAL	41
4.1. Extração do óleo de pinhão-manso	41
4.2. Derivatização do óleo de Pinhão-Manso	41
4.2.1. Metodologia da Derivatização do óleo de Pinhão-Manso	42
4.2.2. Análise do Produto da Derivatização por Cromatografia Gasosa – CG	43
4.3. Determinação do teor de acidez do óleo de Pinhão-Manso	44
4.4. Obtenção dos Ácidos Graxos do Óleo de Soja e do Óleo de Pinhão-manso	45
4.5. Reagentes	48
4.6. Reator	48
4.7. Testes Catalíticos para o óleo de Soja e para o óleo de Pinhão-Manso	49
4.7.1 Estudo da atividade e eficiência dos catalisadores (testes catalíticos) em reações de esterificação e transesterificação	49
4.8 Conversão dos ácidos graxos em ésteres metílicos	50
4.9. Determinação do Rendimento em Biodiesel via Transesterificação	50
4.9.1– Preparo da Solução do padrão interno Trioctanoato de Glicerila (Tricapilina)	51
4.9.2 – Preparo das amostras para injeção no Cromatógrafo	51
4.10. Análises realizadas com as folhas e o caule do pinhão-manso	53
4.10.1 Teor de Umidade	53
4.10.2 Densidade	53
4.10.3 Teor de Cinzas	53
4.10.4 Teor de carbono volátil	54
4.10.5 Determinação do Teor de Carbono Fixo (NBR 8112)	54
5. PROCEDIMENTOS ANALÍTICOS	55
5.1. Caracterização dos catalisadores	55

5.1.1. Caracterização dos Catalisadores por Espectroscopia na Região do Infravermelho Médio	55
5.1.2. Análise Térmica	55
5.1.2.1. Análise Termogravimétrica – TGA	56
5.1.2.2 Análise Termo Diferencial (DTA)	57
5.1.3 Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio	58
5.4. Estudo Quântico dos Complexos de Sn(IV)	59
6. RESULTADOS E DISCUSSÃO	60
6.1. Caracterização dos Catalisadores por Espectroscopia na Região do Infravermelho Médio	61
6.2. Caracterização dos Catalisadores por Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio – RMN	62
6.3. Caracterização dos Catalisadores por Análise Termogravimétrica	64
6.4. Testes Catalíticos empregando o óleo de soja	65
6.4.1 Resultados das reações de transesterificação empregando o óleo de Soja	65
6.4.2. Resultados das reações de esterificação empregando ácidos graxos de Soja	68
6.6. Caracterização do óleo de pinhão-manso	79
6.7. Testes Catalíticos empregando o óleo de Pinhão-manso	80
6.7.1. Transesterificação	80
6.7.2. Esterificação	81
6.8. Resultados obtidos a partir das caracterizações realizadas com as folhas e o caule do pinhão-manso	82
7. CONCLUSÕES	84
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	86
ANEXO I	92
ANEXO II	96

1. INTRODUÇÃO

O cenário da crise energética que se anuncia no mundo traz à tona a discussão sobre a questão da sustentabilidade energética. Segundo Bautista Vidal (2005), a era do petróleo, que “está acabando”, vem contribuindo com a era do aquecimento global, e esses são os dois problemas centrais do planeta atualmente.

Sabendo-se do alto grau de dependência da produção em relação à energia, existe uma grande preocupação da economia mundial em relação a essa possível crise energética. A procura por alternativas a energia fóssil, assim como, as disputas pelas últimas reservas fósseis, são estratégias de sobrevivência econômica (DA ROSA 2010).

É por conta deste cenário que as pesquisas têm se concentrado no desenvolvimento de novos insumos básicos, de caráter renovável, para a produção de combustíveis que possam substituir os derivados de petróleo, o que coloca a biomassa em um papel de destaque, em razão da sua natureza renovável, ampla disponibilidade, biodegradabilidade e baixo custo (SUAREZ *et al.*2009).

Levando isso em consideração, dentre as várias possibilidades de combustíveis renováveis oriundos da biomassa se encontra o biodiesel, é um combustível renovável, biodegradável, com emissões tóxicas significativamente menores, produzido a base de espécies oleaginosas e que obedece ao ciclo de carbono. Devido a todas estas características o biodiesel tem espaço no mercado mundial que anseia por “energia limpa”.

O Brasil apresenta forte vocação para a produção deste combustível, devido a sua vasta área territorial, sua situação climática tropical, boa adaptação das espécies oleaginosas e da mão de obra abundante. O Brasil possui hoje uma matriz energética significativamente limpa, devido à produção de energia a partir de hidroelétricas e da biomassa, segundo Santos (2008), cerca de 46% da oferta energética do país é renovável. O biodiesel vem contribuir com essa oferta de energia sustentável (DA ROSA 2010) e segundo Vanconcelos “A biomassa é a energia do terceiro milênio, enquanto o século XX foi o século do petróleo, [...]” (VASCONCELOS, 2002 p. 44).

Para o país, o biodiesel apresenta-se como uma boa oportunidade econômica, e possivelmente, como uma boa oportunidade de desenvolvimento social com a inclusão da agricultura familiar no processo de produção de biodiesel como fornecedores de matéria prima.

“A civilização da biomassa caberia resolver simultaneamente três problemas seríssimos da atualidade: a poluição, as megalópoles e a criação de empregos na área rural.” (VASCONCELOS, 2002 p. 45)

O PNPB - Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel do Brasil tem como uma de suas metas principais integrar a agricultura familiar à oferta de biocombustível e, com isso, contribuir ao fortalecimento de sua renda, e pretende fazê-lo nas modalidades produtivas que evitem a monocultura e permitam o uso de áreas até então pouco atrativas (DA ROSA 2010)

Cristina da Rosa (2010) acrescenta que, a agricultura familiar é um termo recente utilizado para definir os núcleos produtivos do campo, que foram durante muito tempo, tratados a margem da atividade econômica. A inserção da agricultura familiar à produção de biodiesel pode trazer as áreas rurais, efetivo desenvolvimento econômico e social, assim como conduzir a um cenário que possa reduzir problemas ligados a má distribuição populacional, uma vez que a produção do biodiesel irá gerar uma quantidade significativa de empregos na área rural.

Como mencionado anteriormente, pesquisadores em todo mundo buscam por alternativas energéticas que sejam capazes de atender a demanda mundial. E neste trabalho buscou-se estudar duas vias de obtenção para a produção do biodiesel, a transesterificação, uma reação que ocorre entre um triglicerídeo e um álcool na presença de catalisadores originando ésteres e glicerol, e a esterificação uma reação que acontece entre ácidos carboxílicos com álcool para formar ésteres e água, empregando catalisadores alternativos de estanho(IV). Complementarmente, foi realizado um estudo com partes da planta do pinhão manso, visando sua avaliação para a geração de energia por queima direta.

2. OBJETIVOS

2.1. Gerais:

Avaliar a obtenção de biodiesel a partir do óleo de soja e de seus ácidos graxos, empregando sistemas catalíticos alternativos a base de estanho(IV) e estudar a espécie pinhão-manso para geração de energia, avaliando seu óleo e seus ácidos graxos, para obtenção de biodiesel (empregando os sistemas catalíticos desenvolvidos no caso do óleo de soja), e algumas partes (folhas e caule) para aplicação em queima direta.

2.2. Específicos (metas)

- Selecionar sistemas catalíticos alternativos para reações de transesterificação de óleos vegetais e esterificação de ácidos graxos;
- Caracterizar os catalisadores por diversas técnicas analíticas (espectroscopia na região do infravermelho, ressonância magnética nuclear e análise termogravimétrica);
- Estudar reações de transesterificação do óleo de soja e de pinhão-manso, com o objetivo de obter dados cinéticos e mecanísticos;
- Avaliar o potencial energético das folhas e do caule da planta de pinhão manso;
- Caracterizar os ésteres empregando a técnica de cromatografia gasosa (CG).

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Matéria-prima alternativa para produção do Biodiesel

As matérias-primas para a produção de biodiesel são: óleos vegetais, gordura animal, óleos e gorduras residuais. Óleos vegetais e gorduras são basicamente compostos de triacilglicerídeos, ésteres de glicerol e ácidos graxos. No óleo de soja, por exemplo, o ácido predominante é o ácido oléico, no óleo de babaçu, o láurico e no sebo bovino, o ácido esteárico. Algumas fontes para extração de óleo vegetal que podem ser utilizadas: baga de mamona, polpa do dendê, amêndoa do coco de dendê, amêndoa do coco de babaçu, semente de girassol, amêndoa do coco da praia, caroço de algodão, grão de amendoim, semente de canola, semente de pinhão manso, etc (TAVARES 2009).

Em se tratando de óleos e gorduras animais encontram-se o sebo bovino, o óleo de peixe, o óleo de mocotó, a banha de porco e gordura de frango entre outros que apresentam um grande potencial para produção de biodiesel. Dentre esses, os óleos e gorduras residuais, resultantes de processamento doméstico, comercial e industrial também podem ser utilizados como matéria-prima para produção do mesmo (TAVARES 2009).

Apesar da grande diversidade de oleaginosas no país, o fornecimento de matéria-prima para as indústrias é hoje uma das principais preocupações da cadeia produtiva de biodiesel. A discussão sobre qual a matéria-prima ideal para a produção de biodiesel é longa e complicada. Tanto é que, desde o lançamento do programa em 2004, são investidos tempo, dinheiro e pesquisa em busca da melhor semente (oleaginosa) para a produção do biodiesel. Esse é um dos grandes questionamentos que se têm quando o assunto é biodiesel. Com a grande diversidade de oleaginosas não é muito difícil ficar na dúvida na hora da escolha (TAVARES 2009).

Conforme citado anteriormente, as principais fontes de óleos encontram-se em algumas sementes, polpas de certos frutos e germes de alguns cereais. Algumas oleaginosas serão mostradas na Tabela 1, como as mais importantes fontes de óleos.

Tabela 1: Oleaginosas e seus conteúdos de óleo.

Oleaginosas	Conteúdo de óleo (%)
Coco	66-68
Babaçu	60-65
Gergelim	50-55
Polpa de Palma (dendê)	45-50
Caroço de Palma	45-50
Amendoim	45-50
Colza	40-45
Girassol	35-45
Açafrão	30-35
Oliva	25-30
Algodão	18-20
Soja	18-20

Fonte: MORETTO e FETT (1998)

A maior parte do biodiesel produzido no mundo deriva do óleo de soja e colza (canola) (CANAKCI E VAN GERPEN, 2001). Os alemães foram os primeiros na corrida mundial pela substituição de derivados de petróleo por “combustíveis verdes” quando utilizaram o óleo de colza para produção do biodiesel. Segundo Parente (2003) todos os óleos vegetais, gorduras de animais e gorduras residuais podem ser transformados em biodiesel. Vários fatores, como disponibilidade, o custo, as propriedades de armazenamento e o desempenho como combustíveis irão determinar qual o potencial de uma determinada matéria-prima em particular, para ser adotada na produção comercial de biodiesel (PARENTE 2003).

Como mencionado anteriormente, as alemães utilizaram a colza para a obtenção do biodiesel, porém o mesmo não pode ser observado para o Brasil, pois o país tem em sua geografia grandes vantagens agronômicas, por se situar em uma região tropical, com altas taxas de luminosidade e temperaturas médias anuais, associada à disponibilidade hídrica e regularidade de chuvas, tornando-se um país com maior potencial para produção de energia renovável (MONTEIRO, 2005). Essa afirmação pode ser vista em vários trabalhos como oleaginosas como, mamona (CONCEIÇÃO *et al.*, 2007), soja (CANDEIA, 2008), girassol(GEORGOGIANNIA *et al.*, 2008), algodão (SOUZA *et al.*, 2007), soja (DA SILVA 2013) entre outros.

3.2. Óleos e Gorduras

Os óleos e gorduras são substâncias insolúveis em água (hidrofóbicas), de origem animal, vegetal ou mesma microbiana, formadas predominantemente de produtos de condensação entre “glicerol” e “ácidos graxos” chamados triacilglicerídeos (MORETTO, 1998).

3.2.1. Ácidos Graxos

Em um de seus trabalhos Moretto (1998) nos diz que os ácidos graxos de cadeia longa são os principais componentes dos óleos e gorduras. Estes compostos são constituídos por átomos de carbono e hidrogênio (cadeia hidrocarbonada) e um grupo carboxila. Quando estes ácidos graxos possuem apenas ligações simples entre os carbonos da cadeia hidrocarbonada, são denominados de ácidos graxos saturados, ocorrendo uma ou mais duplas ligações são denominados de insaturados (monoinsaturados ou poliinsaturados, respectivamente). As diferenças entre os ácidos graxos podem ser devido ao comprimento da cadeia, ao número e posição de duplas ligações na cadeia hidrocarbonada e à configuração (*cis ou trans*). Na forma de ácidos graxos livres, ocorrem em quantidades pequenas como componentes naturais dos óleos e gorduras. Na forma associada formando glicerídeos e não glicerídeos chegam a representar até 96% do peso total dessas moléculas (MORETTO, 1998).

Os ácidos graxos ocorrem na natureza como substâncias livres e esterificadas, a maioria deles encontram-se esterificados com o glicerol (1,2,3-triidroxipropano), formando triglicerídeos ou triacilgliceróis. Os ácidos graxos que ocorrem com mais frequência na natureza são conhecidos pelos seus nomes comuns, como nos casos dos ácidos butírico, cáprico, láurico, mirístico, palmítico, esteárico entre os saturados e os ácidos oléico, linoléico, linolênico e araquidônico entre os insaturados (MORETTO e FETT, 1998; BOBBIO e BOBBIO, 2001).

A Tabela 2 mostra a relação de alguns ácidos saturados e insaturados. A estrutura de um ácido graxo pode também ser indicada mediante uma notação simplificada, na qual se escreve o número de átomos de carbono seguido de dois pontos e depois um número que indica quantas ligações duplas estão presentes na molécula. O ácido linoléico C18, neste caso, seria representado por C 18:2.

Tabela 2. Ácidos graxos que ocorrem nos óleos e gorduras.

Símbolo numérico	Fórmula	Nome sistemático	Nome trivial
Ácidos graxos saturados			
C10:0	CH ₃ -(CH ₂) ₈ -COOH	Decanóico	Cáprico
C12:0	CH ₃ -(CH ₂) ₁₀ -COOH	Dodecanóico	Láurico
C14:0	CH ₃ -(CH ₂) ₁₂ -COOH	Tetradecanóico	Mirístico
C16:0	CH ₃ -(CH ₂) ₁₄ -COOH	Hexadecanóico	Palmítico
C18:0	CH ₃ -(CH ₂) ₁₆ -COOH	Octadenóico	Estearico
Ácidos graxos insaturados			
C16:1(9)		9-Hexadecenóico	Palmitoleico
C18:1(9)		9-Octadecenóico	Oléico
C18:2(9,12)		9,12-Octadecadienóico	Linoléico
C18:3(9,12,15)		9,12,15-Octadecatrienóico	Linolênico

Fonte: Adaptada de (MORETTO e FETT, 1998; SOLOMONS e FRYHLE, 2006).

A composição em ácidos graxos de diversos óleos vegetais pode apresentar grande variedade como mostra a Tabela 3. A comparação entre os óleos de soja, canola e girassol mostra certa semelhança entre soja e girassol. No caso desses dois óleos, os ácidos graxos estão presentes em quantidades semelhantes, com o ácido linoléico presente em maior quantidade seguido dos ácidos oléico, esteárico, palmítico e linolênico. O óleo de canola se diferencia dos outros três pelo fato de apresentar o ácido oléico como seu maior constituinte. Na produção de biodiesel, a massa específica média dos ésteres de ácidos graxos, característica relevante em um combustível, depende da composição em ácidos graxos de cada óleo.

Tabela 3. Composição em ácidos graxos de diversos óleos vegetais

Ácidos graxos	Saturados			Insaturados	
	Palmítico	Esteárico	Oléico	Linoléico	Linolênico
Canola	4%	2%	61%	20%	9%
Amendoim	10%	2%	49%	31%	-
Palma	45%	4%	40%	10%	-
Milho	11%	2%	25%	60%	1%
Soja	10%	10%	23%	54%	7%

Fonte: Adaptado de TAVARES (2009).

A aplicação direta dos óleos vegetais *in natura* em motor diesel é limitada em virtude de algumas propriedades físicas dos mesmos, principalmente a sua alta viscosidade, baixa volatilidade e seu caráter poliinsaturado, que implicam em alguns problemas nos motores, bem como numa combustão incompleta. É considerado também um erro técnico e econômico por diversos motivos, como os óleos vegetais contêm

majoritariamente moléculas de triacilglicerídeos, se usados sem nenhuma adaptação em motores projetados para queimar óleo diesel observa-se problemas de carbonização e depósitos nos bicos injetores e sedes de válvulas e desgaste prematuro dos pistões, anéis de segmento e cilindros e, em médio prazo, faz o "motor fundir" como atestam vários fabricantes, dentre eles a Valtra Tratores (TAVARES 2009).

Em um de seus estudos, Almeida (2001) utilizou óleos vegetais *in natura* em motores do ciclo diesel e constatou que ocorreu maior desgaste do motor em relação ao diesel e biodiesel e odor desagradável dos gases de exaustão, levando à recomendação contrária ao uso de óleos vegetais em motor diesel com injeção direta.

Assim, visando reduzir a viscosidade dos óleos vegetais (uma das propriedades que mais afetam problemas nos motores), diferentes alternativas têm sido consideradas, tais como: diluição, micro-emulsão com metanol ou etanol, craqueamento catalítico e reação de transesterificação com metanol ou etanol (SCHWAB, 1987). Destas, a transesterificação é o método mais utilizado para produção do biodiesel (KNOTHE *et al.*, 2006), pois no caso do craqueamento catalítico, o óleo vegetal, na presença de um catalisador específico, recebe um tratamento térmico entre 400 a 500 °C, transformando-se em hidrocarbonetos de cadeias menores (CHAVES, 2008).

3.3. Soja e Pinhão-Manso, duas importantes fontes oleaginosas.

3.3.1. Soja

A Soja (*Glycinemax*), Figura 1, é originária da China e do Japão e conhecida a mais de cinco mil anos. Foi introduzida na Europa no século XVIII. No Brasil sua introdução data final do século XIX, no estado da Bahia (FERRARI *et al.*, 2005).

É considerada como uma das mais importantes oleaginosas com produção brasileira, tendo no décimo segundo levantamento da safra 2007/2008, uma produção de 59.852 milhões de toneladas, em uma área cultivada de 21.333 milhões de hectares (PORTAL CONAB.GOV, 2011).

Dados do Ministério do Desenvolvimento, Indústria e Comércio Exterior mostram que a soja tem uma importante participação nas exportações brasileiras. Em 2006, foi US\$ 9,3 bilhões, o que representou 6,77% do total exportado (PORTAL DA EMBRAPA BR, 2011).

Segundo Suarez *et al.* 2009, a soja corresponde hoje a aproximadamente 90% da produção brasileira de óleos, o que faz com que seja a matéria-prima preferencial da indústria do biodiesel no Brasil. Conforme o Ministério das Minas e Energia, a participação do óleo de soja na produção de biodiesel no país cresceu em 2008 de 78% em janeiro para 85% em novembro.

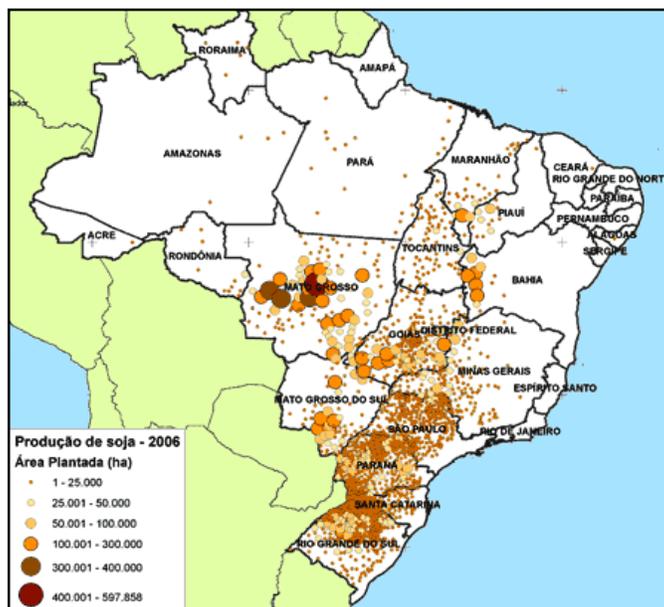
Além de ser uma importante matéria-prima para a produção de biodiesel, a mesma constitui-se uma espécie de grande interesse econômico, em função de teores elevados de proteína (40%) e óleo (20%) e de sua produtividade de grãos (SOUZA *et.al* 2007).

Domesticada pelos chineses há mais de cinco mil anos, a soja é um dos alimentos mais completos e versáteis que o homem conhece. Considerada um alimento funcional, fornece nutrientes ao organismo e traz benefícios para saúde. A soja é rica em proteínas, possui isoflavonas (compostos orgânicos naturais) e ácidos graxos insaturados que têm ação na prevenção de doenças crônico-degenerativas. Também é uma excelente fonte de minerais como ferro, potássio, fósforo, cálcio e vitaminas do complexo B (SOUZA *et.al* 2007)

Souza, *et.al* 2007 completa que são inúmeras as pesquisas realizadas na área médica no Japão, China, nos Estados Unidos, Europa e Brasil que comprovam os benefícios da soja na prevenção de doenças crônicas. Entretanto, um único alimento não é capaz de prevenir sozinho o aparecimento de doenças. O consumo de um alimento funcional, aliado a uma dieta saudável e outros hábitos como a prática de esportes é importante passo para a manutenção da saúde.

Da Silva 2012, em um estudo, apresenta que com o desenvolvimento de novos cultivares adaptados às diferentes regiões agroclimáticas do país, o Brasil tornou-se o segundo maior produtor mundial de soja ficando atrás apenas dos EUA. De acordo com Da Silva 2012, na safra 2010/2011, a cultura ocupou uma área de 24,2 milhões de hectares, o que totalizou uma produção de 75 milhões de toneladas. A produtividade média da soja brasileira foi de 3106 kg por hectares. As principais áreas produtoras estão nas regiões Sul, Sudeste e Centro-oeste do País. Os Estados do Paraná, Rio Grande do Sul, Mato Grosso e de Goiás são os principais produtores de soja do Brasil (DA SILVA, 2012). A Figura 1 apresenta a produção por hectares e a localização das culturas de soja no Brasil.

Figura 1: Produção por hectares e a localização das culturas de soja no Brasil.



Fonte: Da Silva, 2012.

O óleo de soja tem uma baixa estabilidade oxidativa durante o armazenamento e processamento, sendo líquido à temperatura ambiente, devido à presença de cerca de 55% de ácido linoléico e 8% de ácido linolênico (DA SILVA, 2012). Na Tabela 4 é mostrada a composição dos ácidos graxos de óleo de soja. O óleo de soja tem uma composição de ácidos graxos convencional, sendo o linoléico presente em maior quantidade (MORETTO e FETT, 1998).

Tabela 4. Percentual de ácidos dos óleos de soja.

Representação	Ácidos graxos	Óleo de soja (%)
C12:0	Láurico	0,1 (máximo)
C14:0	Mirístico	0,2 (máximo)
C16:0	Palmítico	9,9 – 12,2
C18:0	Estearico	3 – 5,4
C18:1 (19)	Oléico	17,7 - 26
C18:2 (9, 12)	Linoléico	49,7 – 56,9
C18:3 (9,12,15)	Linolênico	5,5 – 9,5

Fonte: Adaptado de MORETTO e FETT 1998.

3.3.2. Pinhão-Manso

O Pinhão manso (*Jatropha Curcas L.*) espécie nativa do Brasil, da família das Euforbiáceas, exigente em insolação e com forte resistência à seca, é uma cultura viável para pequenas propriedades rurais, com mão-de-obra familiar, sendo mais uma fonte de renda e emprego para a região (F.P. de ARRUDA, *et al.* 2004).

Atualmente, essa espécie não está sendo explorada comercialmente no Brasil, mas segundo Carnielli 2003 é uma planta oleaginosa viável para a obtenção do biodiesel, pois produz, no mínimo, duas toneladas de óleo por hectare, levando de três a quatro anos para atingir a idade produtiva, que pode se estender por 40 anos.

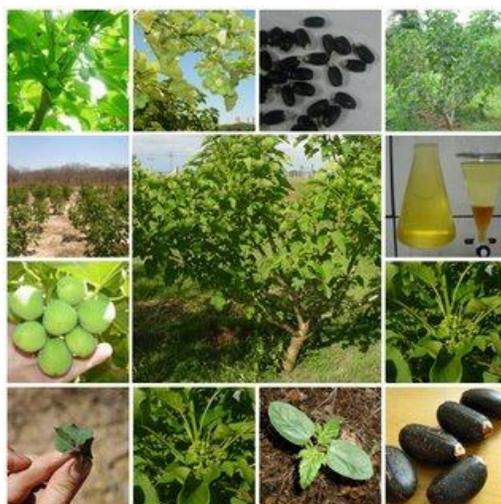
Em um estudo sobre o Cultivo de Pinhão Manso (*Jatropha curca L.*) como alternativo para o semi-árido nordestino, Arruda (2004) afirma que com a possibilidade do uso do óleo do pinhão manso para a produção do biodiesel, abrem-se amplas perspectivas para o crescimento das áreas de plantio com esta cultura no semi-árido nordestino.

Para Purcino e Drummond (1986) o pinhão manso é uma planta produtora de óleo com todas as qualidades necessárias para ser transformado em óleo diesel. Além de perene e de fácil cultivo, apresenta boa conservação da semente colhida, podendo se tornar grande produtora de matéria prima como fonte opcional de combustível (F.P. de ARRUDA, *et al* 2004).

O Pinhão-Manso é um arbusto grande, de crescimento rápido, cuja altura normal é dois a três metros, mas pode alcançar até cinco metros em condições especiais. As folhas do pinhão são verdes, esparsas e brilhantes, largas e alternas, em forma de palma com três a cinco lóbulos e pecioladas, com nervuras esbranquiçadas e salientes na face inferior. Já seu fruto é capsular ovóide com diâmetro de 1,5 a 3,0 cm. É trilocular com uma semente em cada cavidade, formado por um pericarpo ou casca dura e lenhosa, indeiscente, inicialmente verde, passando a amarelo, castanho e por fim preto, quando atinge o estágio de maturação (PORTAL DO BIODIESEL BR ONLINE LTDA 2011).

Todas as características citadas acima podem ser vista na Figura 2.

Figura 2. Pinhão-Manso: Planta, folha e fruto.



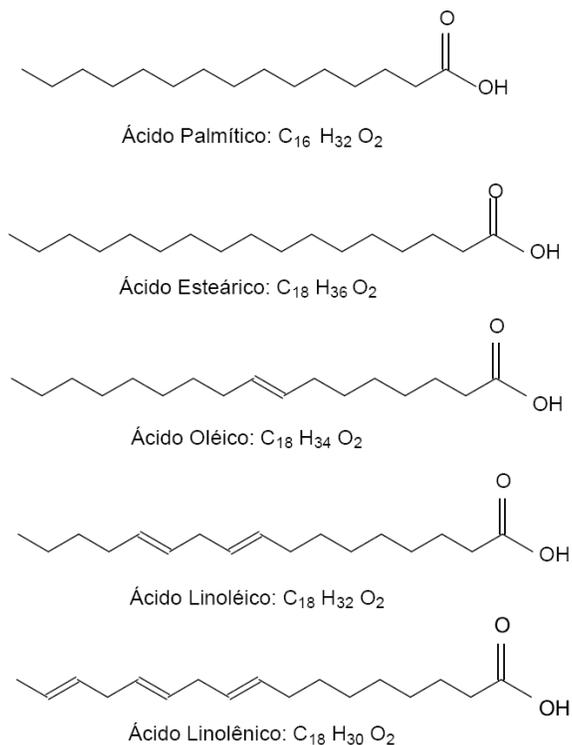
Fonte: <http://www.sindrof.com.br/pinhao-manso>

O pinhão-manso, também conhecido como pinhão-de-purga, pinhão - Paraguai, manduri-graça, mando-bi-guaçu e pião, e o pinhão-bravo (*Jatropha pohliana* M.), também conhecido como pinhão-branco vem se destacando como uma importante oleaginosa para uma futura substituição do óleo diesel. Pois em ensaios feitos com o óleo extraído do pinhão-manso (óleo-de-purgueira), comparando-o com o diesel, deram bons resultados. Num motor diesel, para gerar a mesma potência, o consumo de óleo-de-purgueira foi 20% maior, o ruído mais suave e a emissão de fumaça, semelhante. Considerou-se também possível o uso desse óleo não apenas como combustível, mas também na indústria de tintas e de vernizes. Análises posteriores mostraram que o óleo de pinhão-manso tem 83,9% do poder calorífico do óleo diesel e o óleo de pinhão-bravo, 77,2%. Se o óleo de pinhão-manso for usado como substituto do diesel, o consumo será 16,1% maior; se a experiência for feita com o óleo de pinhão-bravo, será 21,8% maior. Além disso, a torta que resta é um fertilizante rico em nitrogênio, potássio, fósforo e matéria orgânica. Desintoxicada, a torta pode também ser transformada em ração, como tem sido feito com a torta de mamona. E a casca dos pinhões pode ser usada como carvão vegetal e matéria-prima na fabricação de papel (PORTAL DO BIODIESEL BR ONLINE LTDA 2011).

Para o emprego de um óleo para a produção de biodiesel, é importante conhecer a sua composição em termos de ácidos graxos. No caso do óleo de pinhão manso, os principais ácidos graxos que o compõem são: palmítico, esteárico, oléico, linoléico e

linolênico. As estruturas dos ácidos graxos majoritários presentes no óleo de pinhão manso estão representadas na Figura 3.

Figura 3 – Estruturas dos principais ácidos graxos presentes no óleo de pinhão-manso.



Fonte: ZANETE, 2010.

As condições ambientais podem afetar a composição em ácidos graxos de um óleo (ZANETE, 2010). A Tabela 5 mostra a composição percentual média dos principais ácidos graxos presentes no óleo de pinhão-manso.

Tabela 5 – Composição dos principais ácidos graxos presentes no óleo de pinhão-manso.

Representação	Ácido Graxo	Óleo de Pinhão Manso (%)
C12:0	Láurico	5,9
C14:0	Mirístico	2,7
C16:0	Palmítico	13,5
C18:0	Esteárico	6,1
C18:1	Oléico	21,8
C18:2	Linoléico	47,4

Fonte: DE OLIVEIRA, 2011.

3.4. Biodiesel

A definição para biodiesel adotado na Lei no 11.097, de 13 de setembro de 2005, que introduziu o biodiesel na matriz energética brasileira, é *“Biodiesel é um 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”*(AGENCIA.CNPTIA.EMBRAPA.BR 2013)

A mistura de ésteres metílicos ou etílicos de ácidos graxos, conhecida hoje como biodiesel, pode ser obtida pela transesterificação (Figura 4) de triacilglicerídeos com metanol ou etanol (SUAREZ e MENEGHETTI, 2007).

Para fins energéticos, a reação de transesterificação foi estudada inicialmente na Bélgica e, em decorrência, surgiu em 1937 a primeira patente relatando a transesterificação de óleos vegetais em uma mistura de ésteres, metílicos ou etílicos de ácidos graxos, utilizando catalisadores básicos, como os hidróxidos de metais alcalinos. Posteriormente, G. Chavanne, que pode ser considerado o inventor do biodiesel e autor desta patente, relatou que foram realizados diversos testes de uso em larga escala, tendo inclusive rodado mais de 20000 km com caminhões usando biodiesel obtido pela transesterificação de óleo de dendê com etanol. (SUAREZ e MENEGHETTI, 2007)

Há outras formas de obtenção de biodiesel como a esterificação que será apresentada mais adiante, porém, o método da transesterificação ainda é a tecnologia mais empregada no momento para a produção em escala industrial.

Comparado ao óleo diesel derivado de petróleo, o biodiesel pode reduzir em 78% as emissões de gás carbônico, considerando-se a reabsorção pelas plantas. Além disso, reduz em 90% as emissões de fumaça e praticamente elimina as emissões de óxido de enxofre. É importante frisar que o biodiesel pode ser usado em qualquer motor de ciclo diesel, com pouca ou nenhuma necessidade de adaptação (HOLANDA, 2004).

Segundo Holanda 2004, o biodiesel permite um ciclo fechado de carbono onde o dióxido de carbono, principal responsável pelo aquecimento global, é absorvido quando a planta cresce e é liberado quando o biodiesel é queimado na combustão do motor.

A definição adotada no âmbito do Programa Brasileiro de Bicomcombustíveis, citada por Meireles 2003, conceitua biodiesel como: *“Combustível obtido a partir de misturas, em diferentes proporções, de diesel e éster de óleos vegetais”*.

No mercado internacional, o biodiesel produzido tem sido utilizado em veículos de passeio, frotas cativas, transporte público e geração de eletricidade (MEIRELES, 2003).

No ano de 2003 foi realizado na cidade de Curitiba (PR) testes numa frota de transportes biodiesel de óleo de soja, doado pela American Soybean Association (ASA USA). Os testes foram realizados empregando B20, com o propósito de verificar a eficiência do biodiesel na redução da poluição ambiental. Foram realizados testes em 20 ônibus de diferentes marcas durante três meses consecutivos, sendo verificada uma redução média de 35 % nas emissões de fumaça e fuligem (PARENTE 2003). No entanto, neste mesmo ano, no dia 2 de julho, o Presidente da República Luiz Inácio Lula da Silva instituiu, por meio de Decreto, um Grupo de Trabalho Interministerial para investigar a viabilidade técnica e econômica da utilização de biodiesel como fonte alternativa de energia. Esta iniciativa resultou um relatório que deu embasamento ao Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel (PNPB) como uma ação estratégica e prioritária (PORTAL DO BIODIESEL. GOV 2011).

Desta forma, aos 6 de dezembro de 2004, foi lançado oficialmente o PNPB, sendo nesta ocasião também lançadas as bases do Marco Regulatório que viria a estabelecer as condições legais para a introdução do biodiesel em nossa matriz energética (BIODIESEL.GOV). Em 13 de janeiro de 2005, a Lei 11.097 foi publicada para instituir em definitivo o marco regulatório, passando assim a Agência Nacional do Petróleo e Gás Natural a ser denominado de Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e B combustíveis (ANP). A esta agência foi delegada a função de regular e fiscalizar as atividades relativas à produção, controle de qualidade, distribuição, revenda e comercialização do biodiesel e da mistura óleo diesel-biodiesel (BX) em todo o Brasil. Nesta ocasião, também ficou estabelecido que, a partir do dia 8 de janeiro de 2008, todo o óleo diesel comercializado em território nacional deveria conter, obrigatoriamente, 2 % de biodiesel (B2) e que, a partir de 1º de janeiro de 2013, o teor da mistura seria aumentado para 5 % (B5) (PORTAL ANP. GOV, 2011).

No final do mês de dezembro de 2007, foi anunciado que a implementação da mistura B2 passaria a entrar em vigor em 1º de janeiro de 2008, e não no dia 8, como proposto inicialmente. Em março de 2008, apenas três meses depois do início do PNPB, a Resolução nº 2 do Conselho Nacional de Política Energética (CNPE) aumentou de B2 para B3 a mistura obrigatória de biodiesel no diesel, com início a partir de junho de 2008. Finalmente, no final de fevereiro de 2009, o governo federal anunciou o aumento

da mistura obrigatória de B3 para B4 a partir de julho deste ano, bem como a antecipação do uso de B5 para janeiro de 2010(PORTAL ANP. GOV 2011 e BIODIESEL. BR 2011).

Vale ressaltar que a produção de biodiesel, somente para a mistura B3, gerou ao país uma economia anual de cerca de US\$ 976 milhões na balança comercial, devido à redução nas importações de óleo diesel de 7 % para 5 %. Além disso, estima-se que a implementação do mercado de biodiesel já gerou cerca de 600 mil postos de trabalho somente no campo (PORTAL ANP. GOV 2011).

Atualmente, o Brasil é o quinto maior produtor mundial de biodiesel, produzindo no ano de 2008 cerca de 1,16 bilhões de litros. Mesmo assim, neste mesmo ano, a importação líquida de óleo diesel ultrapassou 4 bilhões de litros, gerando uma evasão de recursos de mais de US\$ 4,9 bilhões. Estes números demonstram a importância estratégica deste projeto para o país e a necessidade de se aumentar a produção nacional (PORTAL DO BIODIESEL. BR 2011)

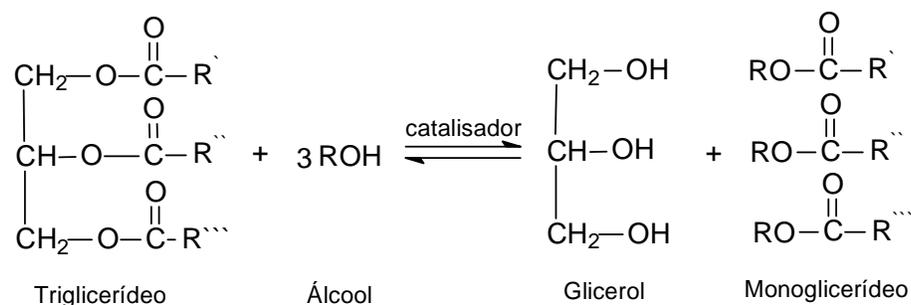
3.5 Alternativas de processo para a obtenção do Biodiesel

3.5.1. Reação de Transesterificação

A transesterificação é uma reação que ocorre entre um éster e um álcool em presença de catalisadores, Figura 4. Quando ela ocorre entre óleos vegetais ou gorduras animais (triacilglicerídeos) e alcoóis é produzida uma mistura de monoésteres alquílicos (KNOTHE *et al.*, 2005).

A reação de transesterificação dos óleos vegetais ou das gorduras animais é também chamada de alcoólise. Metanólise é o termo empregado para a transesterificação em que se utiliza o metanol como álcool reagente. Igualmente, o termo etanólise é usado quando o etanol é o agente de alcoólise. Os produtos formados na metanólise e na etanólise são denominados ésteres metílicos de ácidos graxos (FAMEs) e ésteres etílicos de ácidos graxos (FAEEs), respectivamente (MENDONÇA 2008).

Figura 4. Reação global de transesterificação de triglicerídeos



Fonte: MENDONÇA 2008

Sendo a transesterificação uma reação reversível, logo ela tende a um equilíbrio após um determinado tempo. Assim, normalmente é empregado um excesso de álcool reagente para que o equilíbrio da reação seja deslocado na direção dos produtos da reação, promovendo, por conseqüência, um aumento no rendimento de monoésteres.

Geralmente, a reação de transesterificação pode ser realizada por catálise ácida, básica ou enzimática. No entanto, em catálise homogênea, catalisadores alcalinos (hidróxidos de sódio e de potássio ou os alcóxidos correspondentes) proporcionam processos muito mais rápidos que catalisadores ácidos (FERRARI *et al.* 2005)

Os principais alcoóis que podem ser utilizados nessa reação estão metanol, etanol, propanol e butanol, porém os alcoóis de baixo peso molecular (metanol e etanol), freqüentemente são preferidos em relação aos demais. Nesta competição, o metanol leva vantagem em relação ao etanol, devido ao seu menor preço no mercado internacional e por ter maior reatividade, devido a sua menor cadeia e maior polaridade (PEREIRA).

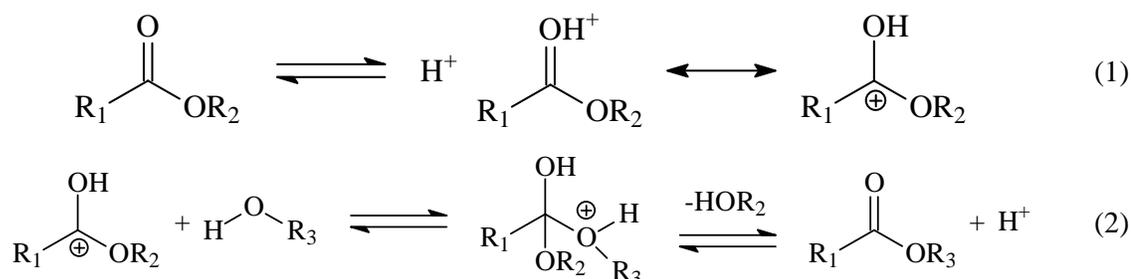
De acordo com o que foi apresentada, a transesterificação é uma reação que ocorre entre um éster e um álcool em presença de catalisadores, onde este pode ser ácido ou básico, os mecanismos da transesterificação envolvendo os dois tipos de catalisadores serão discutidos a seguir.

3.5.1.1. Mecanismo ácido

Mendonça (2008) fala que os ácidos de Brönsted são largamente empregados como catalisadores na reação de transesterificação de óleos vegetais e gorduras animais como: ácidos sulfúrico, fosfórico e clorídrico.

O mecanismo aceito para a reação de transesterificação de triacilglicerídeos com mono-álcoois em meio ácido está descrito na Figura 6. Uma carbonila, por ex., de um triglicerídeo, sofre um ataque eletrofílico do H^+ , conforme a reação (1), formando um carbocátion. A seguir, este carbocátion sofre um ataque nucleofílico de uma molécula do mono-álcool, formando um intermediário tetraédrico, conforme a reação (2). Então, ocorre a eliminação de, neste caso, um diglicerídeo e um éster graxo do mono-álcool, juntamente com a regeneração da espécie H^+ . Por processos semelhantes serão formados os mono-glicerídeo e a glicerina (MENDONÇA 2008).

Figura 5. Mecanismo da transesterificação de óleos vegetais catalisada por ácido



Fonte: SCHUCHARDT et al.,2004

3.5.1.2. Mecanismo básico

As bases de Brønsted também são largamente empregadas como catalisadores na reação de transesterificação, dentre todas as bases as mais utilizadas são: os hidróxidos e alcóxidos de sódio ou potássio (MENDONÇA 2008).

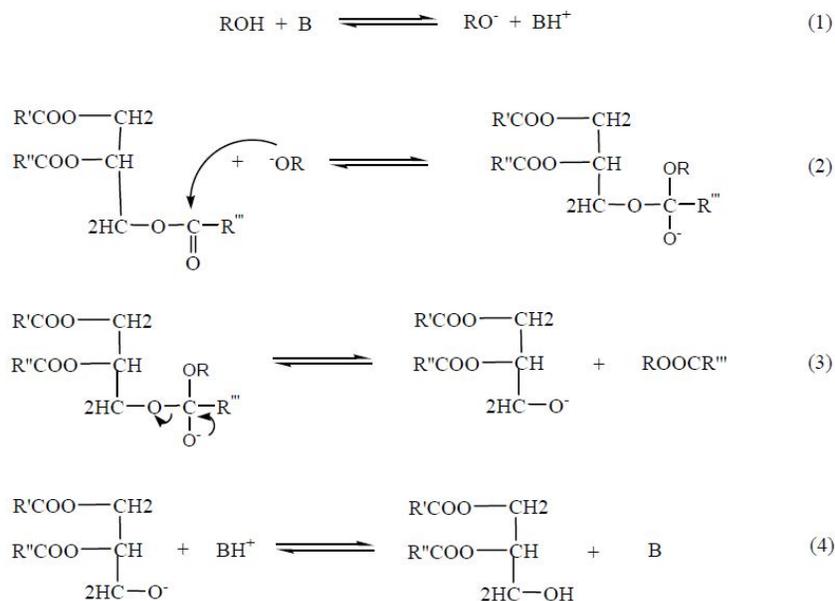
Em seus estudos Vicente 2004 confirma que as transesterificações catalisadas por bases ocorrem mais rapidamente que as transesterificações catalisadas por ácidos. Elas, além de serem as mais comuns comercialmente, ocorrem sob condições mais brandas. Por esse motivo, junto ao fato de que os catalisadores alcalinos são menos corrosivos que os compostos ácidos, os processos industriais geralmente preferem catalisadores básicos.

O mecanismo da transesterificação, catalisada por base, dos óleos vegetais é mostrado na Figura 6. A primeira etapa é a reação da base com o álcool, produzindo um alcóxido e o catalisador protonado. O ataque nucleofílico do alcóxido ao grupo

carbonila do triglicerídeo gera um intermediário tetraédrico (etapa 2), dos quais o alquil éster e o ânion correspondente do diglicerídeo são formados (etapa 3). Após desprotonar o catalisador (etapa 4), este está agora pronto para reagir com uma molécula de álcool, iniciando novamente o ciclo catalítico. Diglicerídeos e monoglicerídeos são convertidos pelos mesmos mecanismos formando uma mistura de alquil ésteres e glicerol (SCHUCHARDT *et al.*,2004 e VICENTE 2004).

Alcóxidos de metais alcalinos, como por exemplo, o metóxido de sódio (CH₃ONa), são os catalisadores mais ativos, dando uma alta conversão (>98 % em condições de metanólise) em um curto espaço de tempo (30 min.), mesmo se eles forem usados em baixa concentração (0,5 mol %). Hidróxidos de metais alcalinos (KOH e NaOH) são mais baratos que os alcóxidos metálicos, mas são menos ativos. Contudo, os hidróxidos de sódio e de potássio são uma boa alternativa, sendo que estes dois catalisadores podem dar as mesmas altas conversões de óleos vegetais só pelo acréscimo na concentração do catalisador para 1 ou 2 mol % (MENDONÇA 2008).

Figura 6. Mecanismo da transesterificação de óleos vegetais catalisada por Base



Fonte: (SCHUCHARDT *et al.*,2004).

3.5.1.3. Emprego de Complexos com Caráter Ácido de Lewis na Transesterificação de Óleos Vegetais

Dentre os vários tipos de catalisadores empregados ou estudados para a reação de transesterificação, os mais tradicionais são as bases e os ácidos de Brønsted, sendo os principais exemplos os hidróxidos e alcoóxidos de sódio ou potássio e os ácidos sulfúrico e clorídrico.

Suarez 2007 tem dado muita atenção em sistemas heterogêneos ou homogêneos alternativos no intuito de aumentar a eficiência da produção, reduzir os custos do biodiesel e eliminar o que é descrito como as grandes desvantagens da catálise alcalina. O uso de catalisadores sólidos (heterogêneos) recebe destaque especial, pois a recuperação do catalisador é mais simples a partir da mistura sólido-líquido. Outra grande vantagem é que a catálise heterogênea elimina a possibilidade de formação de sabão, salvo algumas exceções como é o caso do uso do CaO.

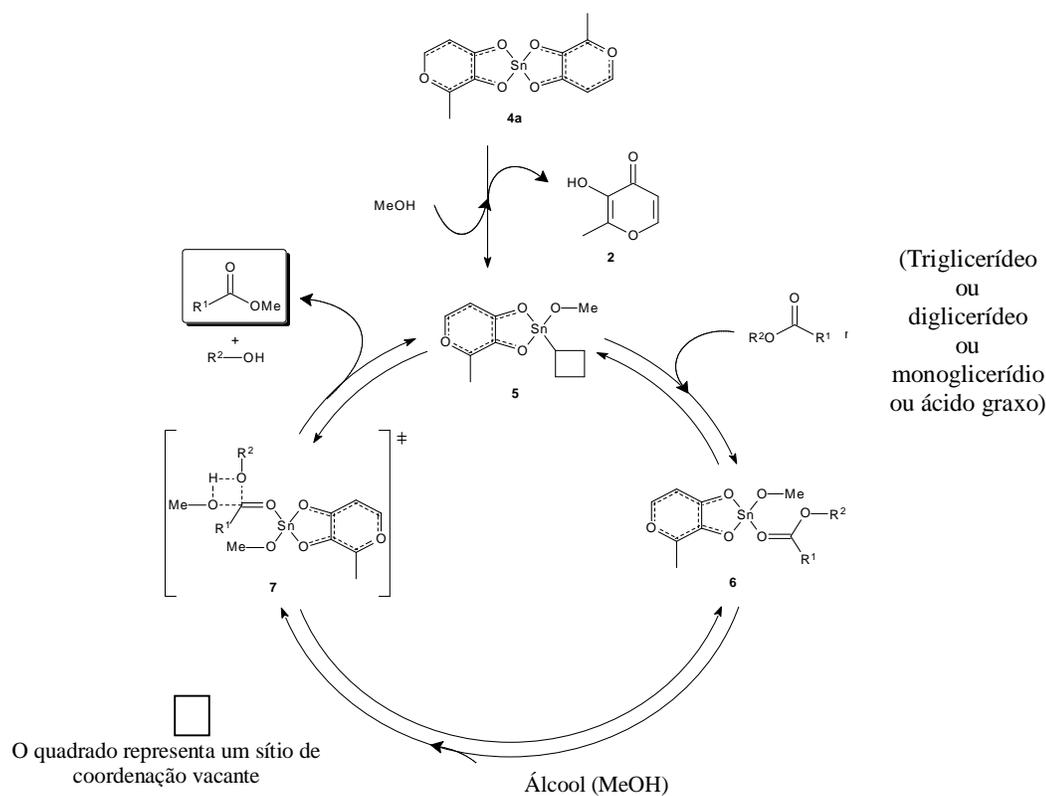
Cabe salientar que a maioria dos processos catalíticos na indústria química utiliza catalisadores heterogêneos, devido a consideráveis vantagens frente aos catalisadores homogêneos, como menos contaminação dos produtos, maior facilidade de separação do catalisador do meio reacional, a possibilidade de regeneração e reutilização do catalisador, diminuição de problemas de corrosão (FERREIRA *et al.* 2007). As vantagens no caso do biodiesel, por exemplo, seria a viabilização de um processo contínuo de produção, minimizando custos de separação e purificação, já que os catalisadores heterogêneos não necessitam de uma etapa de neutralização. Entretanto, quando comparados com os tradicionais, estes catalisadores apresentam baixas atividades, tanto para metanólise quanto para etanólise. Este decréscimo nas atividades ocorre devido a problemas de difusão, uma vez que estes meios heterogêneos se comportam como sistemas trifásicos (óleo/metanol/catalisador) (SUAREZ 2007).

Além dos catalisadores ácidos e bases de Brønsted algumas espécies químicas que possuem caráter ácido de Lewis, têm sido investigadas como catalisadores de transesterificação de óleos vegetais. Nessa classe situam-se alguns compostos a base de estanho (MENDONA, 2008 e DA SILVA 2012). O estanho é um elemento metálico, não ferroso, que pode ser obtido a partir de jazidas do minério cassiterita (SnO_2). Na forma metálica o estanho é quimicamente inerte, portanto não é tóxico, sendo muito útil no revestimento de chapas de aço para a fabricação de embalagens para alimentos e bebidas (folha de flandres, *tinplate*). O estanho também forma ligas com outros metais,

por exemplo, com o chumbo e o cobre, para diversos usos, principalmente a fabricação de soldas. Além dessas aplicações os compostos derivados do estanho são empregados em cerâmicas (óxidos de estanho), tintas (tributil estanho e trifenil estanho), como pesticidas (acetato de trifenil estanho e hidróxido de trifenil estanho), plásticos (R_2SnX_2), preservantes de madeira, retardantes de fogo, etc. (MENDONÇA 2008).

No estudo sobre a Avaliação do efeito de diferentes ligantes, presentes na estrutura de complexos de estanho(IV), na reação de metanólise de óleo de soja, Da Silva 2012 apresentou um mecanismo para a atuação que foi proposto com base em complexos de estanho (II) e está apresentado na Figura 8. Inicialmente o complexo é ativado pela reação com uma molécula do álcool, formando a espécie que apresenta um sítio vacante. Após, a carbonila do éster do triglicerídeo provavelmente coordena no sítio vacante da espécie cataliticamente ativa, aumenta a sua polarização, facilitando o ataque nucleofílico do álcool. Depois da quebra e da formação de ligações C-O e O-H, ocorrem à dissociação do éster do centro metálico (DA SILVA 2012).

Figura 7. Mecanismo proposto do Composto Maltolato de Estanho II para reação de transesterificação e esterificação.



Fonte: DA SILVA 2012

Recentemente, uma família de compostos a base de estanho(IV) foi investigada na metanólise do óleo de soja em diversas condições reacionais e nesse estudo os complexos foram ativos nas condições estudadas (MENDONÇA 2008). Segundo Ferreira *et al.* (2007), a atividade catalítica desses compostos provavelmente estava ligada a sua estrutura química e a sua solubilidade no meio reacional. Também não foi observada a formação de emulsão nesses sistemas. Evidências apontam no sentido de que os compostos a base de Sn(IV) atuam através de um mecanismo de coordenação, como comentado e apresentado na Figura 7.

4. PARTE EXPERIMENTAL

Inicialmente fez-se necessário a obtenção dos ácidos graxos tanto do óleo de soja quanto do óleo de pinhão-manso para a realização das reações de esterificação.

O óleo de soja usado para obtenção de ácido graxo foi adquirido comercialmente, já o óleo de pinhão-manso foi extraído no laboratório, conforme descrito na metodologia a seguir.

Após a extração do óleo de pinhão-manso, foram realizados dois procedimentos com o mesmo: o primeiro foi uma derivatização para determinar a porcentagem de todos os ácidos graxos presentes no óleo, o que nos permite calcular sua massa molecular. O segundo procedimento foi caracterizar o óleo através do índice de acidez.

Ao realizar os procedimentos descritos acima, deu-se início ao processo de obtenção dos ácidos graxos, metodologia também descrita a seguir. Ao término da obtenção dos ácidos graxos, os mesmos foram analisados por ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN ^1H), utilizando um espectrômetro de Bruker DRX-400 utilizando clorofórmio deuterado como padrão interno, com o objetivo de verificar a conversão total dos triacilglicerídeos em ácidos graxos.

4.1. Extração do óleo de pinhão-manso.

O óleo da semente de pinhão-manso foi obtido a partir da extração mecânica com uma prensa (Figura 8), no Laboratório de Sistemas de Separação e Operação de Processos (Lassop) no Curso de Engenharia Química na Universidade Federal de Alagoas. Após a extração do óleo, o mesmo passou por um processo de filtração a vácuo, com o objetivo de obter um óleo isento de partículas sólidas.

Figura 8: Prensa mecânica usada para extração do óleo da semente de pinhão-manso.



Fonte: Autor, 2013

4.2. Derivatização do óleo de Pinhão-Manso.

A derivatização é um processo de transformação, ou seja, transforma uma substância em outra com propriedades semelhantes através de uma reação química. Esse processo se faz necessário para uma melhor quantificação e separação do produto, uma vez que almejamos determinar a composição de ácidos graxos presentes no óleo de pinhão-manso.

4.2.1. Metodologia da Derivatização do óleo de Pinhão-Manso.

A metodologia da derivatização constitui-se de um processo simples e rápido. É uma reação que ocorre em um condensador de vidro, a baixa temperatura, conforme mostra o esquema da Figura 9.

O equipamento compõe-se de um reator de vidro de 50 mL acoplado a um condensador de refluxo. Este equipamento foi ajustado para que o balão de vidro permanecesse imerso em um banho de óleo, o qual foi aquecido por uma chapa de aquecimento equipada com controlador automático de temperatura e agitação magnética. Um balão de látex foi colocado na extremidade superior do condensador de refluxo, para evitar a perda do álcool, por evaporação do reagente, durante o desenvolvimento da reação.

Figura 9: Sistema usado no processo de derivatização.



Fonte: Autor, 2013.

Inicialmente foi pesado aproximadamente 0,5g do óleo em um balão, em seguida foram adicionados 10 mL de metanol e acrescentado 0,5 mL de ácido sulfúrico. O tempo de reação foi de apenas 1 hora, ao término da reação o sistema foi desligado e 5 minutos foram esperados para que no condensador fosse adicionados 2 mL de éter etílico com o objetivo de lavar qualquer vestígio presente no meio reacional. Em seguida o produto obtido foi transferido para um funil de separação e lavado três vezes com 10 mL de uma solução de NaCl a 20% e 10 mL de éter etílico. Depois de obtida, a fase orgânica é transferida para um béquer contendo sulfato de magnésio, sendo filtrado em seguida e por fim passa por um processo de evaporação a 40°C para evaporar todo o éter presente na amostra, e a mesma está pronta para ser analisada.

4.2.2. Análise do Produto da Derivatização por Cromatografia Gasosa – CG.

Para que o produto obtido pela derivatização seja analisado, é necessário preparar a amostra conforme procedimento a seguir: inicialmente é pesado aproximadamente 0,15g do produto que em seguida é acrescentado 1 mL de hexano.

4.3. Determinação do teor de acidez do óleo de Pinhão-Manso.

A técnica mais conhecida de determinar o teor de ácido graxo em um determinado óleo é através do índice de acidez.

O método pode ser aplicado para todo tipo de gorduras vegetais ou animais, brutos ou refinados e ácidos graxos. O índice de acidez é definido como a quantidade de hidróxido de potássio (em miligramas) que são necessários para neutralizar os ácidos livres presentes em 1 g de gordura ou ácidos graxos. A amostra é dissolvida em solvente adequado (nesse caso o solvente utilizado foi isopropanol) e os ácidos presentes são titulados com uma solução de hidróxido de potássio com concentração igual a 0,01 mol/L.

Neste trabalho as análises foram realizadas em um titulador automático potenciométrico, de modelo *AT-500N*, da marca KEM, conforme apresenta a Figura abaixo.

Figura 10: Titulador automático usado para determinar o teor do índice de acidez.



Fonte: Autor, 2013.

A amostra foi dissolvida em isopropanol e titulada potenciometricamente com uma solução de hidróxido de potássio utilizando para detecção do ponto final um eletrodo combinado ou um eletrodo de referência mais um de indicação. As leituras de potencial são obtidas manualmente ou automaticamente contra volumes da solução titulante dispensados e o ponto final são considerados a partir de inflexões bem definidas na curva de titulação.

4.4. Obtenção dos Ácidos Graxos do Óleo de Soja e do Óleo de Pinhão-mansó

Inicialmente foi necessária a obtenção dos ácidos graxos do óleo de soja e do óleo de pinhão-mansó, uma vez que todos os triglicerídeos presentes nos óleos vegetais terão que ser convertidos em ácidos para a realização das reações de esterificação, e o resultado dessa conversão está apresentado no anexo I.

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 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 contínua por aproximadamente 3 horas (Figura 12) até a formação do sabão (Figura 13).

Figura 11: Saponificação do óleo



Fonte: Brito, 2008.

Figura 12: Sabão obtido da saponificação do óleo



Fonte: Brito, 2008.

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 5 mol/L até a formação de uma massa branca pastosa (ácido graxo impuro).

A massa obtida foi separada com o auxílio de um funil de separação e transferida para um béquer de 1L, onde foi aquecida diretamente na chapa aquecedora (Figura 13) até separação da água e do ácido graxo (Figura 14). Em seguida o ácido graxo foi transferido para um funil de decantação (Figura 15) e lavado com água destilada quente (para não haver contaminação com HCl) por aproximadamente 10 vezes até pH 5 ou 6.

Figura 13: Processo de separação do ácido graxo e água. T = 80°C

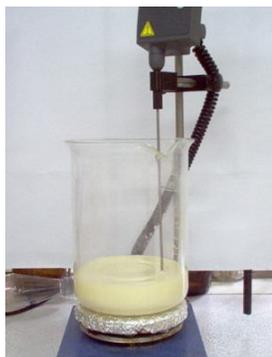


Figura 14: Ácido graxo (a); água (b)

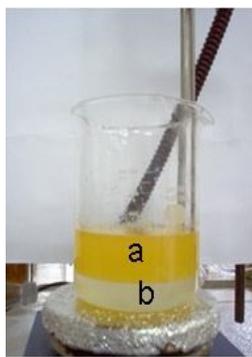


Figura 15: Eliminação do HCl



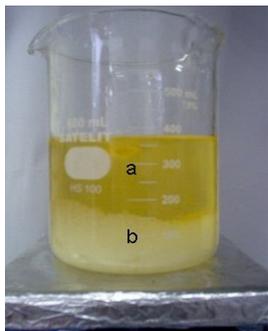
Fonte: Brito, 2008.

O ácido graxo foi diluído com éter etílico na proporção de 1:1. Então foi adicionado sulfato de magnésio - $MgSO_4$ (agente dessecante) sob agitação por 10 minutos (Figura 16). 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 17).

Figura 16: Ácido graxo +

Figura 17: Ácido graxo +

**Éter etílico 1:1 (a);
Sulfato de Magnésio (b)**



carvão ativado



Fonte: Brito, 2008.

Por fim o carvão foi separado com auxílio de um funil de Buchner (Figura 16). 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 18: Separação do ácido graxo e o carvão ativado, com o auxílio de um funil sintetizado.



Fonte: Brito, 2008.

Durante a obtenção dos ácidos graxos, foi observada na etapa de saponificação a formação de uma massa branca correspondente ao sabão obtido. Em seguida, após a acidificação com o HCl, houve a formação de uma massa pastosa correspondente ao

ácido graxo, o qual foi submetido ao processo de purificação descrito anteriormente na parte experimental (BRITO, 2008).

4.5. Reagentes

Os experimentos deste trabalho foram realizados com a utilização dos reagentes e solventes apresentados na Tabela 6.

Tabela 6. Reagentes e solventes utilizados com os respectivos fornecedores e porcentagem em pureza.

Reagentes	Pureza	Fornecedor
Metanol	> 99,5 %	Dinâmica
Óleo de soja	Refinado	Bunge Alimentos
Óleo de pinhão-manso	-	Obtido por extração
Dimetilbis(2,4-pentanedionate) de estanho (IV)	~ 95%	Gelest
Dicloro bis (2,4 pentanedionate) de estanho (IV)	98%	Aldrich
Sulfato de magnésio anidro	98 %	Vetec
Trioctanoato de glicerila (Tricaprilina)	> 99 %	Sigma
Hexano	> 98,5 %	Dinâmica

Fonte: Autor, 2013.

4.6. Reator

O equipamento utilizado constituiu-se de um reator descontínuo (ou batelada), o que significa que todos os reagentes são introduzidos no reator em uma única vez. Em seguida são misturados e reagem entre si. Após um tempo, os produtos obtidos são descarregados de única vez deste reator.

O reator é composto de um copo com um volume total 145 ml aproximadamente, onde o mesmo é colocado em um forno de aquecimento. Ao aparelho foi adaptado um sistema para que possamos controlar a temperatura dentro do reator e a agitação do mesmo, Figura 19.

Figura 19: Reator descontínuo com agitação mecânica.



Fonte: Autor, 2013.

4.7. Testes Catalíticos para o óleo de Soja e para o óleo de Pinhão-Manso.

4.7.1 Estudo da atividade e eficiência dos catalisadores (testes catalíticos) em reações de esterificação e transesterificação

Todos os experimentos foram realizados em reator descontínuo, usando as mesmas razões molares 400:100:1 para o álcool, ácido graxo/óleo e catalisador, respectivamente. O ácido graxo e o óleo vegetal foram esterificados e transesterificados na presença do álcool e dos catalisadores com agitação magnética (aproximadamente 3.942 rpm) durante o tempo de reação determinado. Os tempos de reação variaram de 1 h até 10 h. As temperaturas empregadas foram de 80 °C, 120 °C e 150 °C. Os produtos obtidos nas reações de transesterificação foram lavados com água destilada e centrifugados (5 minutos/2500 rpm) já os produtos obtidos na esterificação não passaram por nenhum processo de purificação. O processo de lavagem e centrifugação foi repetido por três vezes. Após ser lavado e centrifugado a mistura reacional (fase orgânica) foi transferida para um frasco adequado e estocada com o agente dessecante sulfato de magnésio anidro. Após esse tratamento as amostras foram analisadas por cromatografia gasosa (CG) (amostras transesterificadas) e titulação ácido-base (amostras esterificadas).

4.8 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 0,1mol/L com o auxílio de uma bureta de 25 mL 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 descrita abaixo.

$$\text{Conversão \%} = \frac{\text{Volume da acidez em branco} - \text{volume da acidez da amostra}}{\text{Volume da acidez em branco}} \times 100$$

4.9. Determinação do Rendimento em Biodiesel via Transesterificação.

Os produtos obtidos da reação de transesterificação foram analisados por cromatografia gasosa, empregando-se um instrumento VARIAN CP – 3800GC equipado com um sistema de injeção capilar operando a 240°C, razão de split de 80:1 e volume de amostra de 1µL. Foi empregada uma coluna capilar apolar VF-1ms (Factor Four), com 2,2 m de comprimento, 0,25 mm de diâmetro interno e filme com 0,25 µm de espessura. A programação da temperatura foi: temperatura inicial: 50°C (1 min); aquecimento de 50°C até 180 °C, a uma taxa de 15°C/min; aquecimento de 180 °C até 230°C, a uma taxa de 7°C/min; aquecimento de 230°C até 340°C, a uma taxa de 30°C/min. O equipamento estava equipado com um detector de ionização de chama (FID) operando a 250°C. O trioctanoato de glicerila (tricaprilina) foi usado como padrão interno e o gás Hidrogênio, de alta pureza (99,95 %), usado como gás de arraste.

4.9.1– Preparo da Solução do padrão interno Trioctanoato de Glicerila (Tricapilina)

Para adição do padrão interno trioctanoato de glicerila em amostras provenientes da alcoólise tanto do óleo de soja quanto do óleo de pinhão-manso preparou-se, uma solução com concentração igual a 0,08g de trioctanoato de glicerila por mL de solução, empregando-se o hexano como solvente.

4.9.2 – Preparo das amostras para injeção no Cromatógrafo

O rendimento em ésteres de ácidos graxos (% R) foi quantificado na presença de trioctanoato de glicerila, que foi usado como padrão interno. Aproximadamente 0,15g dos produtos obtidos na alcoólise dos óleos vegetais foram pesados em um frasco. Em seguida, adicionou-se a essa massa 1mL de solução de trioctanoato de glicerila (0,08g/mL), nesse caso foi usado 0,08g/mL. Essa solução foi injetada no cromatógrafo e as áreas dos picos dos compostos foram integradas. O rendimento (% de ésteres de ácidos graxos) foi calculado pela seguinte fórmula:

$$\% R = \frac{m_{PI} \times A_S \times F}{A_{PI} \times m_S}$$

onde: m_{PI} é o peso do padrão interno (0,08g de trioctanoato de glicerila), A_S é a somadas áreas dos picos referentes aos ésteres contidos na amostra (picos detectados entre 8 min e 13 min), F é o fator de resposta, A_{PI} é a área do pico referente ao padrão interno (trioctanoato de glicerila - pico detectado entre 15min e 18,5 min) e m_S é o peso da amostra.

A Figura 20 apresenta o cromatograma do biodiesel padrão de soja.

4.10.1. Teor de Umidade

A determinação da umidade foi realizada de acordo com a norma ABNT NBR 8112 (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS-ABNT, 1986). Segundo esta norma, o teor de umidade da biomassa é calculado pela equação a seguir.

$$\omega_{bu} = \left(\frac{m_1 - m_2}{m_1} \right) 100 \quad (\%bu)$$

Onde m_1 é a massa inicial da amostra medida em gramas e m_2 é massa final da amostra, em g.

As amostras foram obtidas pesado aproximadamente 1,0 g da biomassa em um cadinho, onde o mesmo foi deixado na estufa a 105°C durante 90 minutos, processo realizado em duplicata. Ao término do processo a amostra é transferida para um dessecador e após o esfriamento a amostra volta a ser pesada.

4.10.2. Densidade

A densidade foi determinada seguindo a norma 11931 da ABNT. Neste caso foi pesado cerca de 5g da amostra em um balão de 250 mL, em seguida o mesmo foi completado com água e torna a ser pesado. Esse processo também foi realizado em duplicata.

4.10.3. Teor de Cinzas

O teor de cinzas foi determinado pela metodologia nº 8112, descrita pela ABNT NBR. Para determinar o teor de cinzas, foram pesadas duas amostras de cada material (folha e galho), as amostras foram secas e trituradas. Inicialmente, os cadinhos foram colocados na mufla, a 710°C, por 30 minutos e depois resfriado em dessecador por meia hora e pesados. Cada amostra foi colocada no cadinho e pesada, o material foi levado para uma mufla a 710°C por 1 hora, transferido para dessecador por 30 minutos e pesadas. O teor de cinzas é calculado pela seguinte equação:

$$T_{cinzas} = \left(\frac{m_3 - m_4}{m_3} \right) 100 \quad (\%bs)$$

Onde T_{cinzas} é o teor de Cinzas, m_3 é a massa da amostra antes do experimento e m_4 é a massa da amostra após o experimento, ambos em g. Necessariamente, o teor de cinzas é expresso em base seca.

4.1.4. Teor de carbono volátil

De acordo com a norma NBR 8112 e E872, o teor de voláteis é quantificado medindo-se a fração de massa da biomassa que volatiliza durante o aquecimento de uma amostra padronizada e previamente seca, em atmosfera inerte, até temperaturas de aproximadamente 850°C num forno mufla por 7 (sete) minutos (RENDEIRO, G. *et al.* p. 56). Após a extração dos voláteis, fica como resíduo o carbono fixo e as cinzas. O teor de voláteis é então determinado pela expressão a seguir.

$$T_v = \frac{m_2 - m_3}{m_2} \times 100$$

Onde T_v é o teor de voláteis, m_2 é a massa da amostra antes do experimento e m_3 é a massa residual após o experimento, ambos em g.

4.1.5. Determinação do Teor de Carbono Fixo (NBR 8112)

Para determinar o teor de carbono fixo, é necessário determinar os teores de umidade, de material volátil e de cinzas da amostra. O teor de carbono fixo (T_{cf}) é obtido pela equação representada abaixo.

$$T_{\text{cf}} = 100 - (T_v + T_{\text{cinzas}})$$

5. PROCEDIMENTOS ANALÍTICOS

5.1. Caracterização dos catalisadores

Os métodos de caracterização podem fornecer informações a respeito da superfície dos materiais e ajudar a compreender melhor a cinética das reações. A interpretação do conjunto de resultados obtidos pelas diferentes técnicas de caracterização pode tornar possível o entendimento e compreensão das estruturas, reatividades, forças e quantidades de sítios básicos nas superfícies dos catalisadores estudados. São diversas as técnicas de caracterização de um catalisador, neste trabalho foi empregado a Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio, Espectroscopia na Região do Infravermelho Médio e Análise Termogravimétrica – TGA.

5.1.1. Caracterização dos Catalisadores por Espectroscopia na Região do Infravermelho Médio

Todos os catalisadores foram caracterizados por espectroscopia na região do infravermelho médio com a finalidade de verificação de sua estrutura.

Os espectros na região do infravermelho médio foram obtidos num espectrofotômetro da marca VARIAN 660-IR, utilizando o método de transmissão com um porta amostra da PIKE e janela de KBr. Os espectros são resultado da média de 32 varreduras numa resolução de 4 cm^{-1} .

5.1.2. Análise Térmica

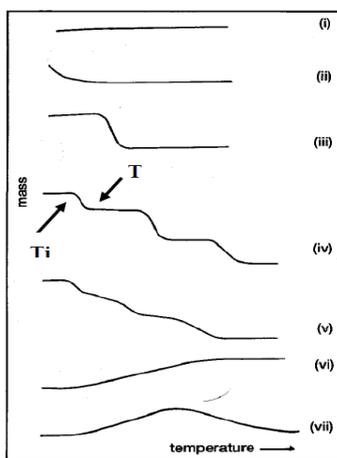
Para as análises térmicas, os complexos foram pesados e condicionados em cadinho de platina, em balança Termogravimétrica Perkin – Elmer TGA 7, e analisadas em equipamento da TA Instruments, um SDT – 2960. As análises foram feitas com fluxo de 10 mL/min de nitrogênio, rampa de 20 °C/min e faixa de temperatura de aquecimento de 20 a 500 °C.

5.1.2.1. Análise Termogravimétrica – TGA

Nesse trabalho foram empregadas as técnicas Termogravimetria (TGA) e análise termo-diferencial (DTA). Essas técnicas medem as mudanças de massa devido à interação com a atmosfera, por via de vaporização ou decomposição e processos físico-químicos envolvendo variação de energia respectivamente (OLIVEIRA 2011).

Segundo Oliveira 2011 termogravimetria pode ser definida como uma técnica que mede variação de massa (perda e ganho) de uma substância ou material em função do tempo e temperatura. Resultante de uma transformação física (sublimação, evaporação, condensação) ou química (degradação, decomposição, oxidação). As principais curvas obtidas por TGA são mostradas na Figura 21.

Figura 21: Principais curvas obtidas por TGA.



Fonte: OLIVEIRA 2011

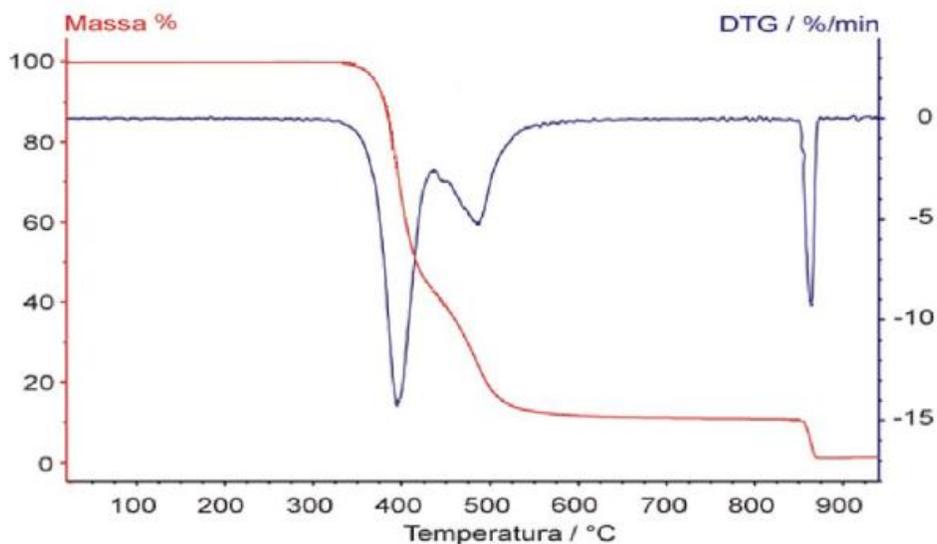
- Curva tipo (I): Característico para uma amostra que não apresenta variação em sua massa.
- Curva tipo (II): Esse primeiro estágio está associado à perda de umidade do material ou a dessorção de gases.
- Curva tipo (III): Decomposição da amostra em um único estágio.
- Curva tipo (IV) e (V): Curvas que se assemelham curva do tipo (IV) pode-se determinar as temperaturas limites de estabilidade dos reagentes. Utilizados curvas do tipo (V) se aproximam muito da curva do tipo (IV) quando são menores taxas de aquecimento.

Observação na curva tipo (IV): A diferença entre ambas ($T_f - T_i$) é chamada de intervalo da reação. Quanto menor for este intervalo, mais estável é o material à decomposição térmica (OLIVEIRA 2011).

- Curva do tipo (VI): Típica de ganho de massa dos materiais, exemplo disso é a oxidação de metais.
- Curva do tipo (VII): Uma curva muito difícil de ser observada e analisada, pois temos um ganho e logo em seguida uma perda de matéria, exemplo é a oxidação da prata e posterior decomposição, a altas temperaturas, do óxido formado (OLIVEIRA 2011).

Podemos interpretar as curvas termogravimétricas mais eficientemente, usando simultaneamente a derivada da curva de perda de massa, curva chamada de DTG. Como mostrado na Figura 22.

Figura 22: Gráfico TGA (vermelho) e sua derivada, DTG (azul)



Fonte: OLIVEIRA 2011

5.1.2.2 Análise Termo Diferencial (DTA)

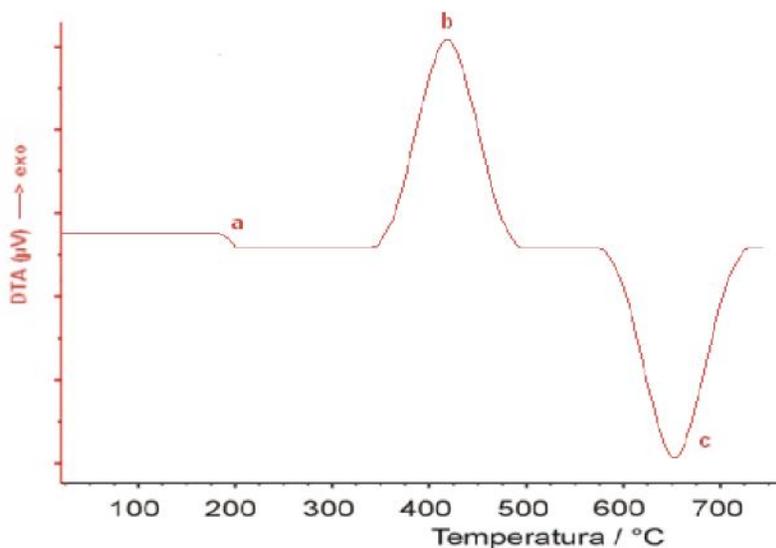
Quando se fala em análise termo diferencial (DTA), (OLIVEIRA 2011) alega que esta é uma técnica térmica em que mede a diferença de temperatura entre a amostra

e uma substância inerte, quando ambas são submetidas a um programa controlado de temperatura, aquecimento ou resfriamento.

As reações endotérmicas e exotérmicas. Nas mudanças de temperaturas ocorrem transições ou reações que envolvem variação de entalpia, decorrentes de mudanças de fase, fusão, inversões da estrutura cristalina, sublimação, vaporização, reações de desidratação, de dissociação ou decomposição, oxidação, reações de redução e outras reações químicas. OLIVEIRA (2011) afirma que quase sempre acontece que as transições de fase, desidratações, reduções e algumas reações de decomposição produzam efeitos endotérmicos, enquanto que cristalização, oxidação e outras reações de decomposição produzam efeitos exotérmicos. O uso principal do DTA é detectar a temperatura inicial dos processos térmicos e quantitativos caracterizá-los como endotérmico e exotérmico, reversível ou irreversível, etc (OLIVEIRA 2011).

A Figura 23 apresenta uma curva típica de uma análise térmica diferencial.

Figura 23: Curva típica de uma análise térmica diferencial. a) Variação da capacidade calorífica; b) Reação exotérmica; c) Reação endotérmica.



Fonte: OLIVEIRA 2011

5.1.3 Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio

A Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (RMN) é basicamente outra forma de espectroscopia de absorção, semelhante à espectrometria de

infravermelho ou a de ultravioleta. Sob condições apropriadas em um campo magnético, uma amostra pode absorver radiação eletromagnética na região de radiofrequências (rf) em uma frequência regida pelas características dos núcleos da molécula.

Um espectro de RMN é um registro gráfico das frequências dos picos de absorção contra suas intensidades (SILVERSTEIN, 2000).

Os catalisadores dimetil *bis* (2,4-pentanedionate) de estanho (IV) e dicloro *bis* (2,4-pentanedionate) de estanho (IV) também foram caracterizados pela Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (RMN) e os espectros foram obtidos em aparelho Bruker – Avance 400 (^1H : 400 MHz).

5.4. Estudo Quântico dos Complexos de Sn(IV)

Neste estudo, todos os cálculos de otimização de geometria e de estudo de estrutura eletrônica foram desenvolvidos usando o método Hartree-Fock (HF), com função LANL2MB, e Teoria do Funcional de Densidade (DFT), com funcional híbrido B3LYP e função LANL2DZ. Em todos os cálculos, os sistemas moleculares foram tomados como neutros, com multiplicidade de spin simpleto e em fase gasosa. Todos os cálculos *ab initio* e DFT aqui relatados foram desenvolvidos usando o software Gaussian03 (FRISCH).

6. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Esse trabalho visa ampliar a discussão iniciada em torno da atividade catalítica apresentada por complexos a base de estanho(IV) na transesterificação de óleos vegetais (MENEGHETTI *et al.* 2007) bem como na esterificação de ácido graxo de soja e de pinhão-manso.

Os dados obtidos experimentalmente são apresentados e o comportamento dos catalisadores, nas diversas condições reacionais, é discutido.

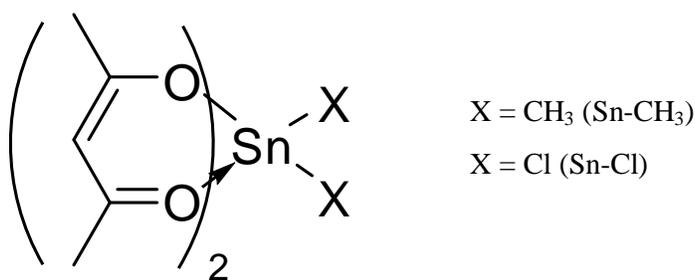
A Tabela 6 apresenta os catalisadores investigados, seguido de suas fórmulas químicas e de suas denominações, respectivamente. A Figura 24 apresenta as estruturas dos catalisadores.

Tabela 7. Composição química e denominação dos catalisadores de estanho (IV).

Catalisador	Fórmula Química	Denominação
Dimetil <i>bis</i> (2,4-pentanedionate) de estanho (IV)	$C_{12}H_{20}O_4Sn$	Sn-CH₃
Dicloro <i>bis</i> (2,4-pentanedionate) de estanho (IV)	$C_{10}H_{14}O_4Sn$	Sn-Cl

Fonte: Autor, 2013.

Figura 24. Estrutura dos catalisadores empregados



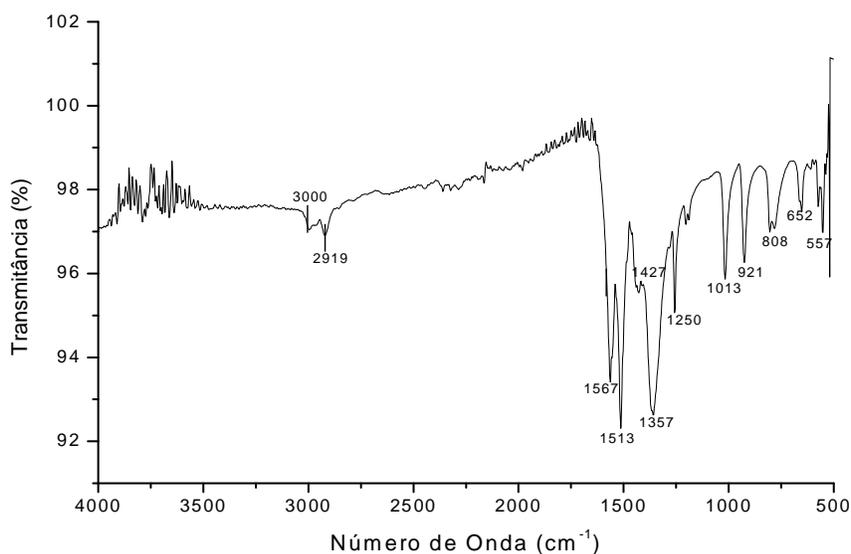
Fonte: Autor, 2013.

6.1. Caracterização dos Catalisadores por Espectroscopia na Região do Infravermelho Médio.

Inicialmente, os catalisadores foram caracterizados por espectroscopia na região do infravermelho médio com a finalidade de verificação de sua estrutura.

A Figura 25 apresenta o espectro obtido na região do infravermelho médio do complexo dimetil *bis* (2,4-pentanedionate) de estanho (IV), no qual destacam-se as principais bandas de absorção: 3000 cm^{-1} , $[v_{\text{as}} \text{CH}_3]$, 2919 cm^{-1} $[v_{\text{as}} \text{CH}_2]$, 1567 e 1513 cm^{-1} $[v\text{C}=\text{O}]$ e 1357 cm^{-1} $[v\text{C}=\text{O}]$.

Figura 25. Espectro do infravermelho do composto dimetil *bis* (2,4- pentanedionate) de estanho (IV) – Sn-CH₃

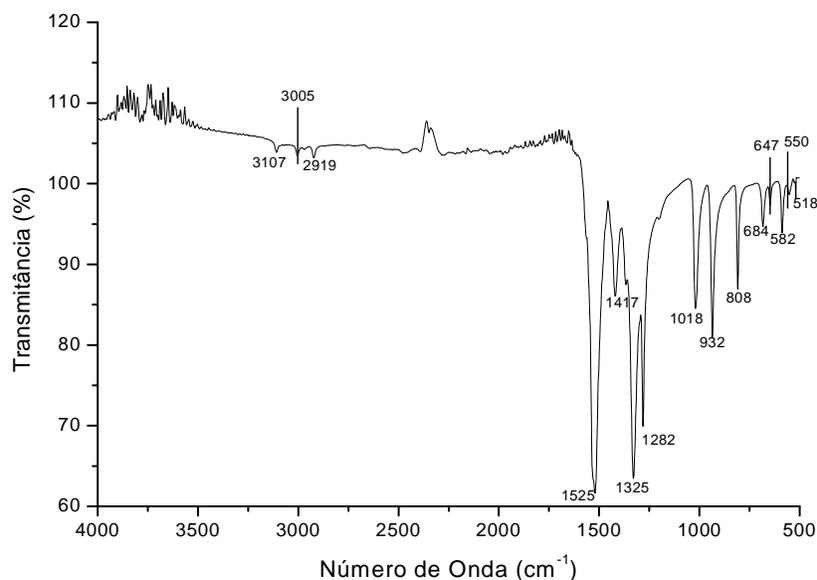


Fonte: Autor, 2013.

A Figura 26 apresenta o espectro obtido na região do infravermelho médio do complexo dicloro *bis* (2,4-pentanedionate) de estanho (IV), no qual destacam-se as principais bandas de absorção: 3000 cm^{-1} , $[v_{\text{as}} \text{CH}_3]$, 2919 cm^{-1} $[v_{\text{as}} \text{CH}_2]$, 1525 $[v\text{C}=\text{O}]$ e 1325 cm^{-1} $[v\text{C}=\text{O}]$.

É importante salientar que as bandas atribuídas as vibrações $v_{\text{as}} \text{CH}_3$ e $v_{\text{as}} \text{CH}_2$ são mais intensas no composto dimetil *bis* (2,4-pentanedionate) de estanho (IV), pois ele possui dois grupamentos metilas ligados ao átomo de estanho.

Figura26. Espectro do infravermelho do composto dicloro *bis* (2,4-pentanedionate) de estanho (IV) – Sn-Cl

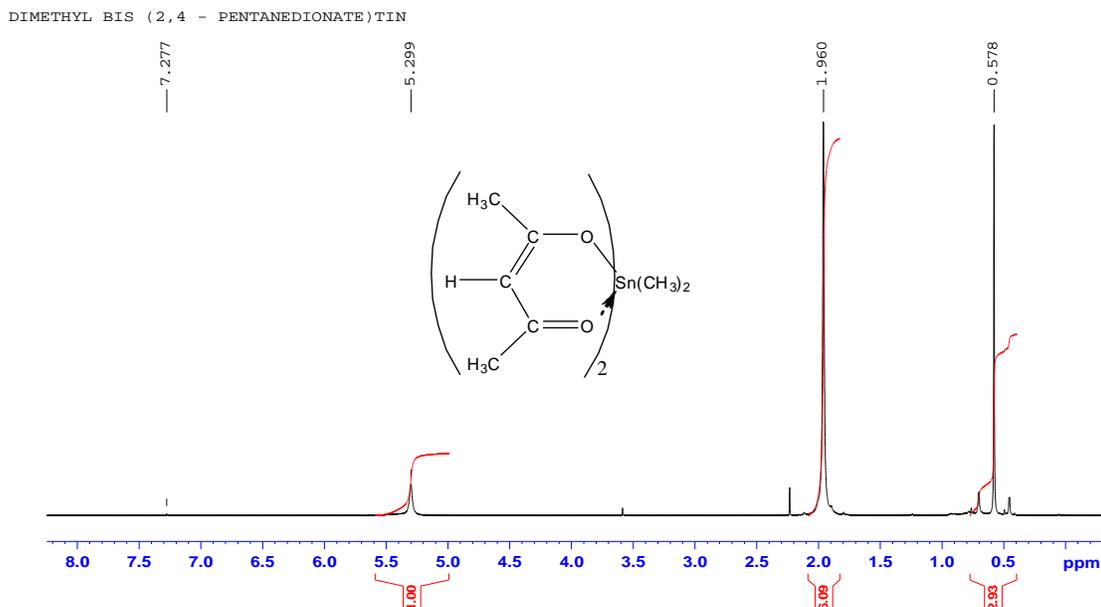


Fonte: Autor, 2013.

6.2. Caracterização dos Catalisadores por Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio – RMN

A Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (RMN) foi outra técnica usada para caracterização dos dois catalisadores em estudos. A análise do espectro de RMN ¹H (Figura 27) permitiu a observação de um total de quatro sinais, que são singletos com deslocamentos químicos diferentes. O deslocamento (δ H 7,27) é referente ao solvente utilizado na preparação da amostra, que neste caso foi o clorofórmio deuterado (CDCl₃). No deslocamento (δ H 5,29) temos a integração igual a 1 que corresponde ao hidrogênio ligado ao carbono da dupla ligação, em (δ H1,96) encontramos uma integração de 6, que equivale a soma de hidrogênios ligados aos carbono da dupla e ao carbono da carbonila. A integração do sinal a 0,57 ppm corresponde aos 3 hidrogênios dos grupamentos metila ligados ao estanho.

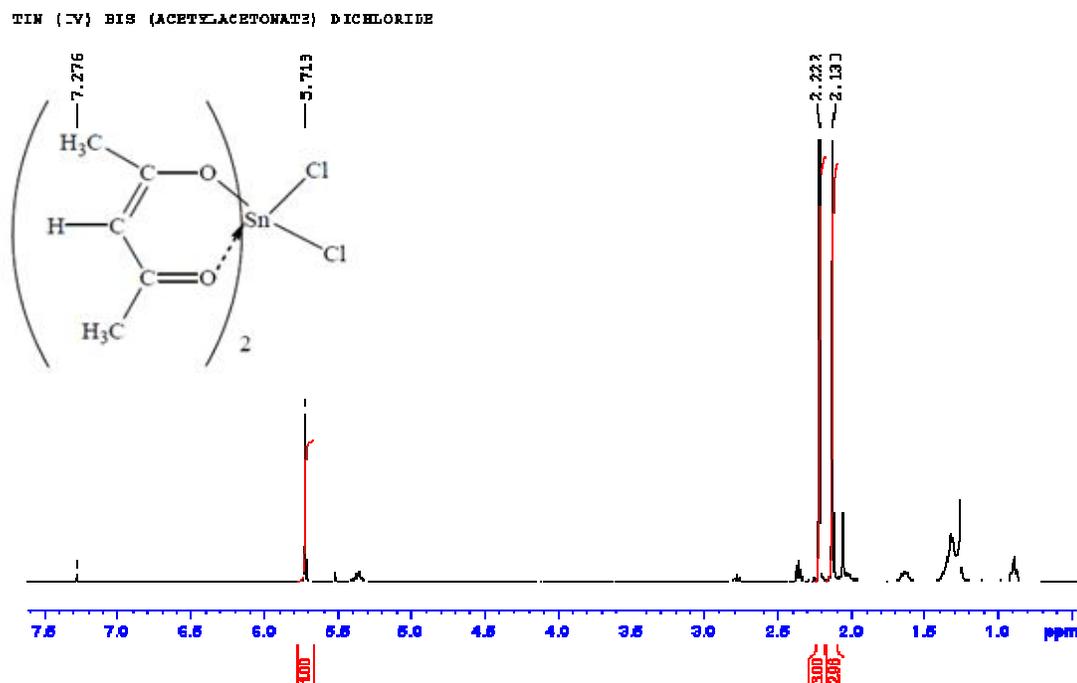
Figura 27. Espectro de RMN – ^1H em CDCl_3 para o catalisador Dimetil *bis* (2,4-pentanedionate) de estanho (IV) – Sn-CH_3 .



Fonte: Autor, 2013.

Na Figura 28 temos o espectro de RMN para o catalisador dicloro *bis* (2,4-pentanedionate) de estanho (IV) e neste espectro também observamos a presença de quatro sinais singletos. O deslocamento químico (δH 7,27) é correspondente ao clorofórmio deuterado usado na preparação da amostra (CDCl_3). No deslocamento (δH 5,36) temos a integração igual a 1 que corresponde ao hidrogênio ligado ao carbono da dupla ligação e nos singletos cujo (δH 2,22) e (δH 2,13) com integração de três em cada deslocamento é referente a quantidade de hidrogênios do grupamento metil ligados ao carbono do ligante 2,4- pentanedionate.

Figura 28. Espectro de RMN – 1H em CDCl₃ para o catalisador dicloro *bis* (2,4-pentanedionate) de estanho (IV) – Sn-Cl



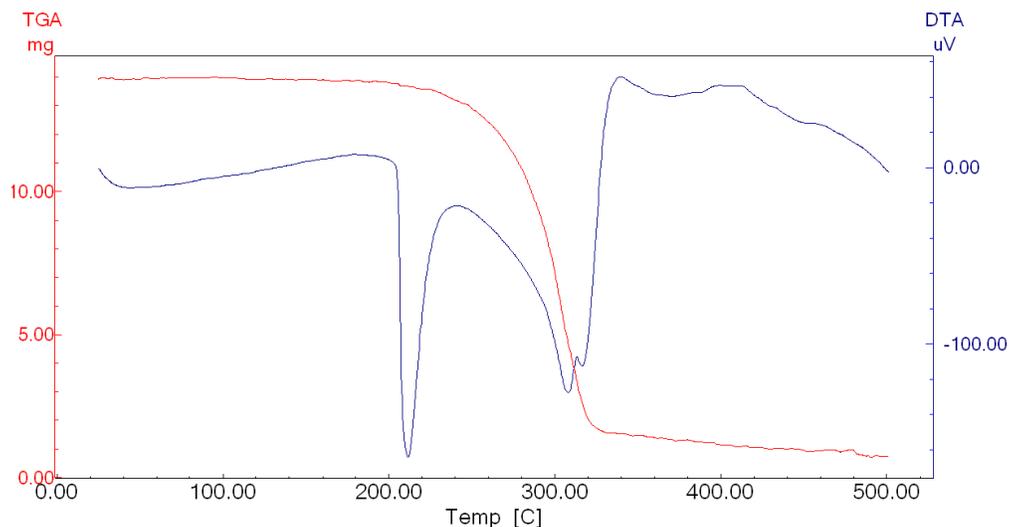
Fonte: Autor, 2013.

6.3. Caracterização dos Catalisadores por Análise Termogravimétrica

Os catalisadores foram submetidos à análise térmica numa taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹ até atingir a temperatura desejada (500 °C) e mantida nesta temperatura por aproximadamente 1 h.

O gráfico da Figura 29 mostra o termograma obtido para o catalisador dicloro *bis* (2,4-pentanedionate) de estanho (IV), e observa-se uma única perda de massa entre 200°C e 483°C equivalente a 88% em massa. Também pode perceber que o catalisador possui uma estabilidade até 200 °C aproximadamente.

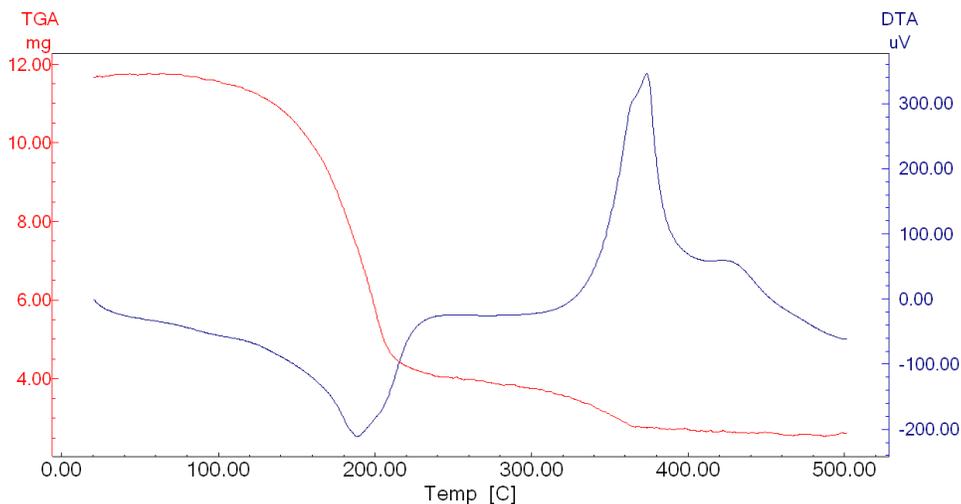
Figura 29. Curva TG/DTG do catalisador Sn-Cl.



Fonte: Autor, 2013.

Ao analisar o termograma para o catalisador dimetil *bis* (2,4 – pentanedionate) de estanho (IV) observa-se uma perda de massa em duas regiões: a primeira entre a temperatura de 93 °C e 258 °C equivalente a 66% e a segunda entre de 268 °C e 380 °C equivalente a 9% conforme mostrado na Figura 30. Além das perdas de massa, também foi possível observar uma decomposição do mesmo a uma temperatura de aproximadamente 93 °C.

Figura 30. Curva TG/DTG do catalisador Sn-CH₃.



Fonte: Autor, 2013.

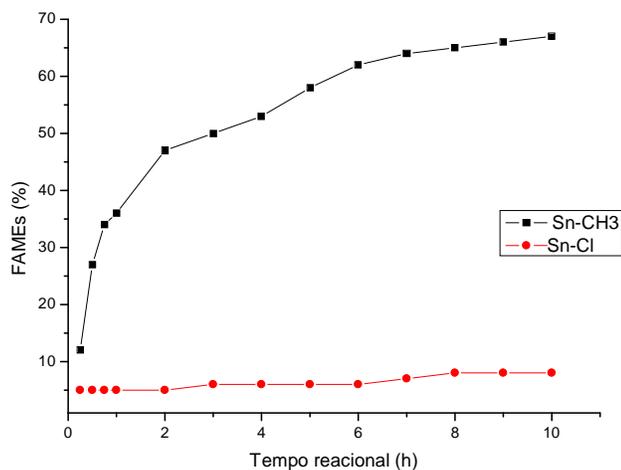
6.4. Testes Catalíticos empregando o óleo de soja

Em estudos anteriores do nosso grupo de pesquisa (MENEGHETTI, S.M.P.; *et al.*; 2007, MENDONÇA 2008 e BRITO *et al.*; 2012) ficou evidenciado que a eficiência de uma família de catalisadores a base de estanho(IV) está ligada a sua composição química e solubilidade no meio reacional e que o efeito da temperatura sobre o rendimento parecia estar relacionado ao aumento da solubilidade dos catalisadores no meio. Buscando esclarecer o efeito da composição química sobre a atividade catalítica dessa classe de substâncias, investigou-se o desempenho dos compostos Dimetil *bis* (2,4-pentanedionate) de estanho (IV) e Dicloro *bis* (2,4-pentanedionate) de estanho (IV), em reações de transesterificação e esterificação do óleo de soja e do óleo de pinhão-manso, com vistas a verificar a influência de sua natureza química nos rendimentos reacionais. Como apresentado na Figura 24 (página 53) essas espécies diferem entre si pelos diferentes ligantes coordenados ao centro metálico.

6.4.1. Resultados das reações de transesterificação empregando o óleo de Soja

Os resultados apresentados no gráfico da Figura 31 mostram os rendimentos das reações em diferentes tempos reacionais, na temperatura de 80 °C, empregando os dois catalisadores descritos anteriormente.

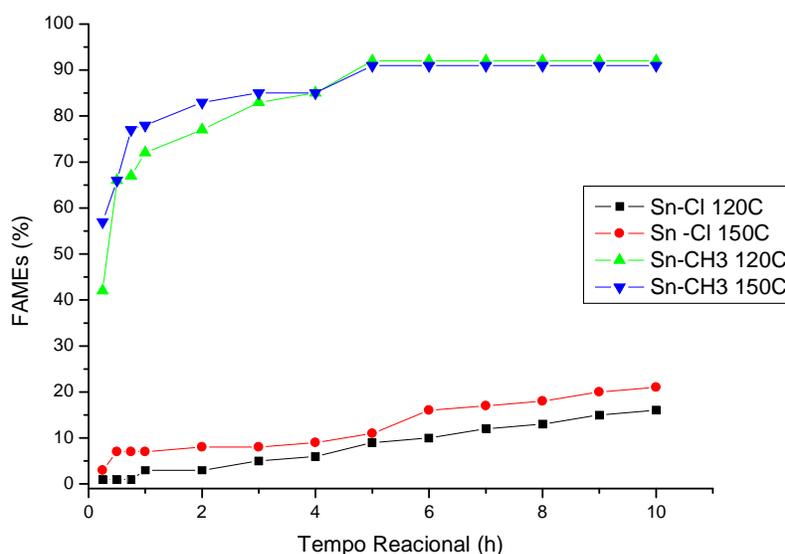
Figura 31. Rendimentos da metanólise do óleo de soja empregando a temperatura de 80°C, em função do tempo reacional.



Nessas condições reacionais, observa-se que o complexo dimetil *bis* (2,4-pentanedionate) de estanho (IV) – Sn-CH₃ exibiu uma atividade catalítica superior quando comparado com o complexo dicloro *bis* (2,4-pentanedionate) de estanho (IV) – Sn-Cl durante todo o tempo reacional. Percebe-se também que o rendimento reacional de ésteres metílicos de ácidos graxos (% de FAMEs) aumenta significativamente com o aumento do tempo de reação para o catalisador Sn-CH₃, enquanto que para o Sn-Cl ocorre apenas um leve aumento, independente do tempo de reação.

Com o objetivo de verificar a influência da temperatura sobre o comportamento dos sistemas reacionais, algumas reações foram realizadas comparativamente utilizando temperaturas mais elevadas. A Figura 32 apresenta os rendimentos em FAMEs obtidos pelo emprego dos catalisadores à base de estanho na metanólise do óleo de soja, a 120 e 150 °C.

Figura 32: Rendimentos da metanólise do óleo de soja na presença de catalisadores a base de estanho (IV), em diferentes temperaturas, em função do tempo reacional.



Nessas condições mais enérgicas, percebe-se que o complexo dimetil *bis* (2,4-pentanedionate) de estanho (IV) – Sn-CH₃ também apresentou uma atividade superior ao complexo dicloro *bis* (2,4-pentanedionate) de estanho (IV) – Sn-Cl. Observa-se que

em apenas 1 hora de reação a 120 °C, o catalisador Sn-Cl apresentou um rendimento > 5%, enquanto que o catalisador Sn-CH₃ nas mesmas condições apresentou um rendimento de 45%. Essa diferença de rendimento também é observada quando se compara os catalisadores a 150 °C, por exemplo, em 4 horas de reação o catalisador Sn-Cl obteve um rendimento próximo de 8% já o catalisador Sn-CH₃ alcançou 85%.

Cabe salientar que o catalisador Sn-CH₃ sofre perda de massa a partir de 93 °C e, provavelmente, nas temperaturas reacionais aqui empregadas, outra espécie ativa esteja se formando no meio reacional, porém sem comprometimento da atividade catalítica.

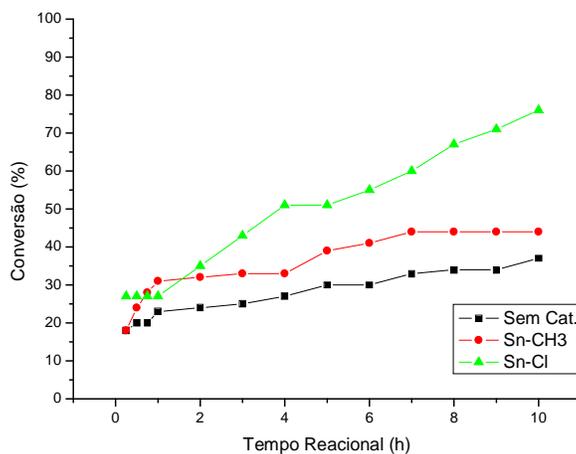
Outro fato a ser observado é que, como esperado, o catalisador Sn-CH₃ apresentou maior atividade a 150 °C, quando se considerada o controle cinético da reação (até aproximadamente 4 horas). Após esse tempo, a reação tende ao equilíbrio.

Ao comparar os resultados aos obtidos para o catalisador Sn-Cl, não é observada uma diferença significativa em suas conversões nas duas temperaturas empregadas, porém uma tendência a uma maior atividade é observada a 150 °C.

6.4.2. Resultados das reações de esterificação empregando ácidos graxos de Soja

Com a finalidade de aprofundar os estudos com o dois catalisadores em questão, os mesmos foram testados em reações de esterificação, e os resultados apresentados a seguir correspondem aos dados obtidos experimentalmente empregando as temperaturas de 80, 120 e 150 °C. A Figura 33 apresenta os resultados obtidos a 80 °C.

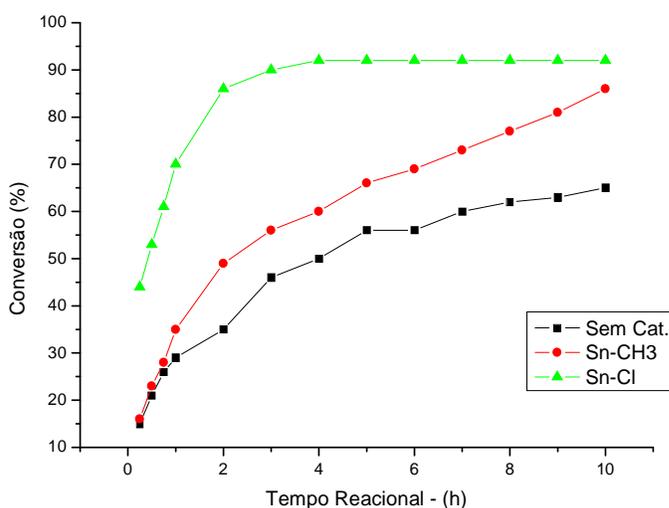
Figura 33: Conversão dos ácidos graxos de soja, por esterificação, empregando a temperatura de 80°C, em função do tempo reacional.



Nessas condições, observa-se que o complexo Sn-Cl exibiu uma atividade catalítica superior ao complexo Sn-CH₃, principalmente após 3 horas de reação.

Assim como na transesterificação, os complexos também foram testados em condições mais enérgicas nas reações de esterificação. Os resultados apresentados no gráfico da Figura 34 correspondem às reações de esterificação a 120 °C.

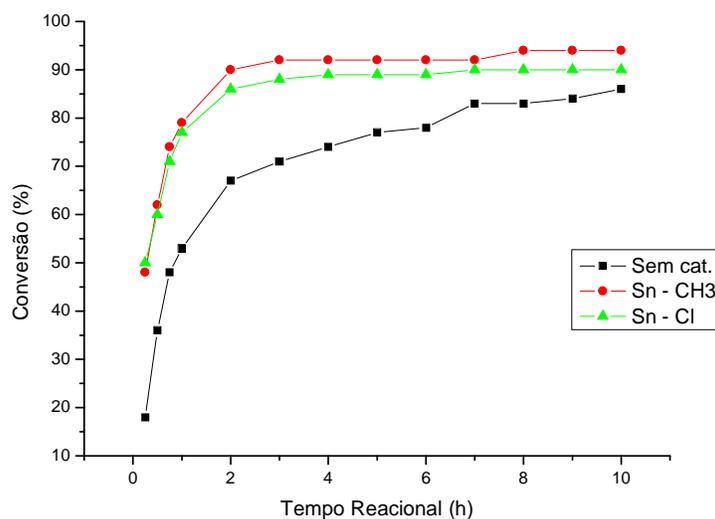
Figura 34: Conversão dos ácidos graxos de soja, por esterificação, empregando a temperatura de 120 °C, em função do tempo reacional.



Mais uma vez está sendo observado que o complexo dicloro bis (2,4-pentanedionate) de estanho (IV) – Sn-Cl apresentou uma atividade catalítica superior ao complexo dimetil bis (2,4-pentanedionate) de estanho (IV) – Sn-CH₃. Nessas condições, o complexo Sn-Cl apresentou seu rendimento máximo (90% aproximadamente) em apenas 3 horas de reação. O mesmo não aconteceu com o complexo Sn-CH₃, percebe-se que a melhor conversão, de 86%, foi no tempo reacional de 10 horas.

Ainda com o intuito de analisar a influência da temperatura no meio reacional, os catalisadores foram testados a 150°C, conforme mostra o gráfico da Figura 35.

Figura 35: Conversão dos ácidos graxos de soja, por esterificação, empregando a temperatura de 150°C, em função do tempo reacional.



Nessa condição, foi observado que o complexo Sn-CH₃ apresentou uma conversão levemente superior ao complexo Sn-Cl. Porém, se levarmos em consideração o erro experimental, tal diferença poderia ser negligenciável.

Diante dos resultados obtidos pelas reações de esterificação, podemos afirmar que durante todo o processo, o complexo Sn-Cl apresentou atividade superior ou comparável ao complexo Sn-CH₃.

6.5. Considerações sobre Reatividade e Mecanismo

Quando comparamos os resultados obtidos empregando os dois catalisadores, pode-se inferir que o sistema Sn-Cl possui uma atividade muito baixa em reações de transesterificação, comparativamente ao Sn-CH₃. Tal comportamento é significativamente alterado quando analisamos os resultados observados na esterificação, na qual o catalisador Sn-Cl apresenta atividade superior ou comparável ao Sn-CH₃.

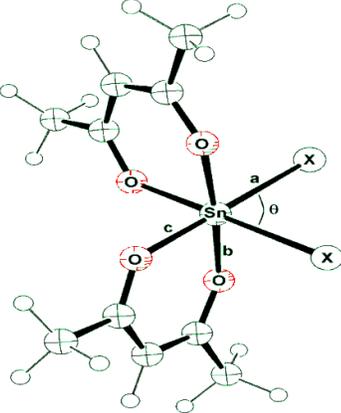
É importante salientar que através da termogravimetria foi possível verificar que o sistema Sn-Cl é termicamente estável nas temperaturas reacionais empregadas. O mesmo não é válido para o Sn-CH₃, que já a partir de 93 °C seu processo de decomposição térmica é observado. Porém, mesmo admitindo-se que outra espécie ativa

esteja em formação através de tal decomposição, o sistema catalítico não perderia sua atividade.

A fim de verificarmos possíveis efeitos estéreos e eletrônicos, que possam justificar tal comportamento, empregamos cálculos da modelagem quântica. É importante salientar que sugerimos que tais compostos atuam através de um mecanismo de coordenação, como comentado e apresentado na Figura 7, página 33.

Do ponto de vista de um possível impedimento estéreo, os ligantes cloro ocupam obviamente um espaço menor, comparativamente aos ligantes alquil (Figura 36). Logo, esse efeito não justifica a diferença de reatividade observada em transesterificação.

Figura 36. Geometrias otimizadas via cálculo semiempírico com base PM3 para os sistemas com ligações Sn-Cl e com ligações Sn-CH₃.

	X	θ (°)	OL* a	OL b	OL c
	Cl	98.88	0.818	0.437	0.462
	CH ₃	108.28	0.821	0.306	0.368

No que diz respeito aos efeitos eletrônicos, os compostos organoestânicos, contendo cloro diretamente ligado ao átomo de estanho, apresentam maior densidade eletrônica, pois este ligante atua como um sistema π -doador, assistindo eletronicamente o centro metálico através de seus elétrons não-ligantes (GIELEN2008 e JONES 2002) e, por consequência, diminuindo a acidez de Lewis do metal, isso se comparado a ligantes alquil (BENT 1960 e BENT 1961).

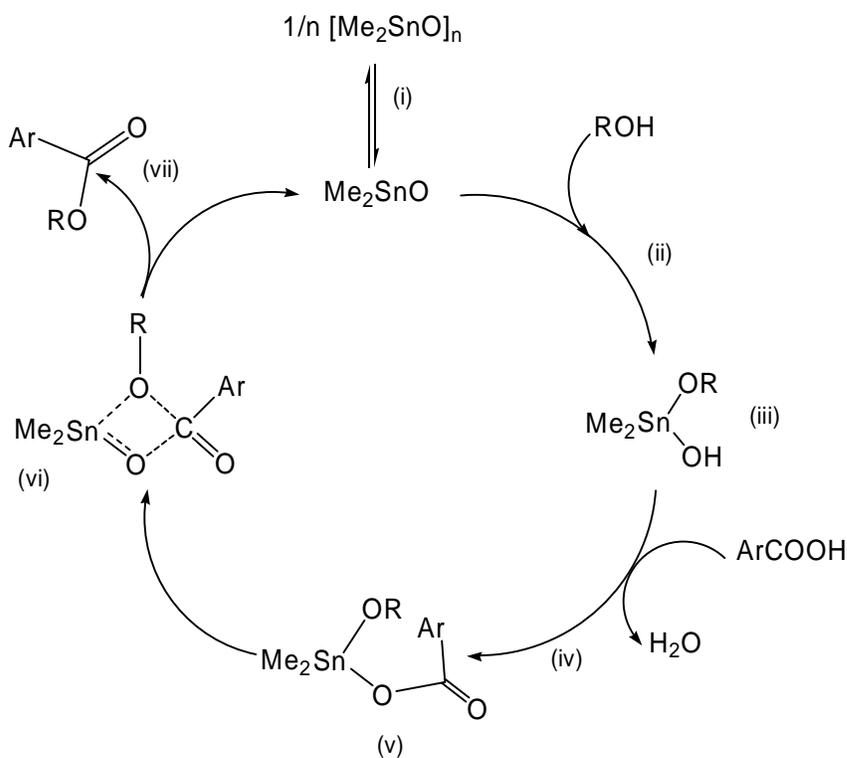
Porém, como já mencionado, observa-se que em reações de esterificação o catalisador Sn-Cl tem seu comportamento alterado significativamente, tornando-se ativo e os efeitos estéreos e eletrônicos discutidos acima não justificam tal desempenho.

Considerando-se que as condições reacionais empregadas nas reações de transesterificação e esterificação são similares e que a única diferença reside na natureza

do substrato (triacilglicerol ou ácido graxo, respectivamente), é possível inferir que a presença do ácido graxo seja a razão para tornar o sistema Sn-Cl ativo.

Nesse caso, pode-se sugerir que esteja ocorrendo a protonólise do precursor catalítico, devido à presença do ácido graxo, com remoção do ligante Cl na forma de HCl, seguida da coordenação da espécie carboxilato ao centro metálico, conforme sugerido em mecanismo proposto para a esterificação do ácido benzóico em presença de catalisador de Sn(IV) (Figura 37; espécie v).¹

Figura 37: Esterificação do ácido benzóico em presença de catalisador de estanho.



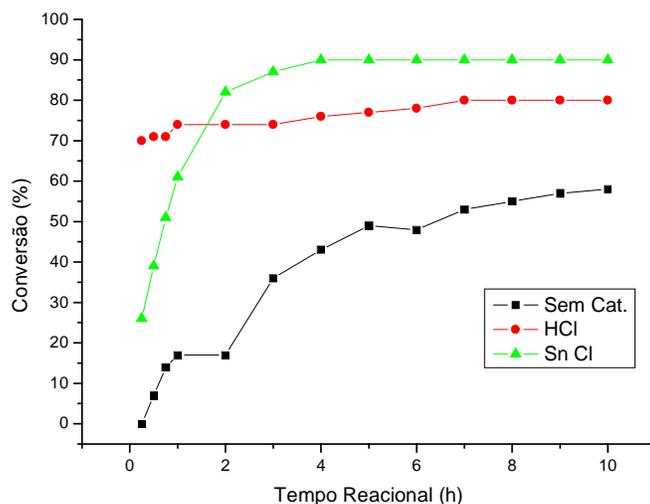
¹Parshal, G. W.; Ittel, S. D.; *Homogeneous Catalysis*, 2ª ed., John Wiley&Sons, 1982.

No caso do sistema Sn-Cl, foi proposto que o precursor catalítico pode ser modificado, reagindo com o ácido graxo, levando à formação de HCl no meio reacional, um reconhecido catalisador de esterificação (ácido de Bronsted). A partir daí, avaliou-se sua possível contribuição nas conversões observadas quando se emprega o catalisador Sn-Cl, realizando uma reação a 120 °C numa razão molar de 400:100:1 (álcool:ácido graxo:cat. HCl). É importante salientar que a concentração de HCl empregada nessa

reação corresponde àquela que se formaria se todos os átomos de Cl, presentes na massa de catalisador Sn-Cl empregada, fosse convertida nesse ácido.

Na Figura 38 os resultados são apresentados, comparativamente àqueles obtidos com o catalisador Sn-Cl e sem o emprego de catalisador.

Figura 38: Conversão dos ácidos graxos de soja, por esterificação, empregando HCl e Sn-Cl como catalisadores a 120 °C, em função do tempo reacional.



É possível presumir que haja uma contribuição do HCl supostamente formado, pois o mesmo atua como catalisador de esterificação. Porém, quando comparamos às conversões obtidas para o Sn-Cl verificamos que a espécie ativa, passível de se formar após protonólise, deve ter uma contribuição efetiva no processo de transformação catalítica, podendo atuar conjuntamente com o HCl.

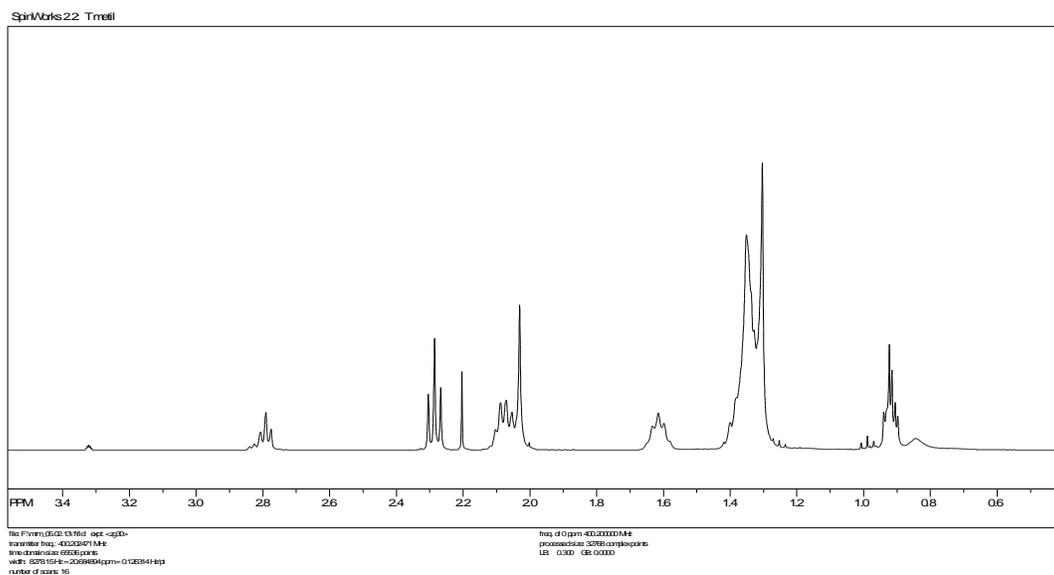
Os ensaios realizados nesse estudo, para a detecção qualitativa da presença de HCl no meio reacional, através de sua precipitação na forma de AgCl (método da titulometria do nitrato de prata), não foram conclusivos, dada à complexidade do meio reacional.

A fim de investigar possíveis alterações na estrutura dos sistemas catalíticos, foram realizados experimentos de RMN- H^1 , nos quais soluções de ácido graxo, catalisador (Sn- CH_3 ou Sn-Cl) e metanol deuterado foram preparadas e analisadas imediatamente e após 24 horas a 50 °C. Nas Figuras 39 A, B, C e D e 37 E, F, G e H

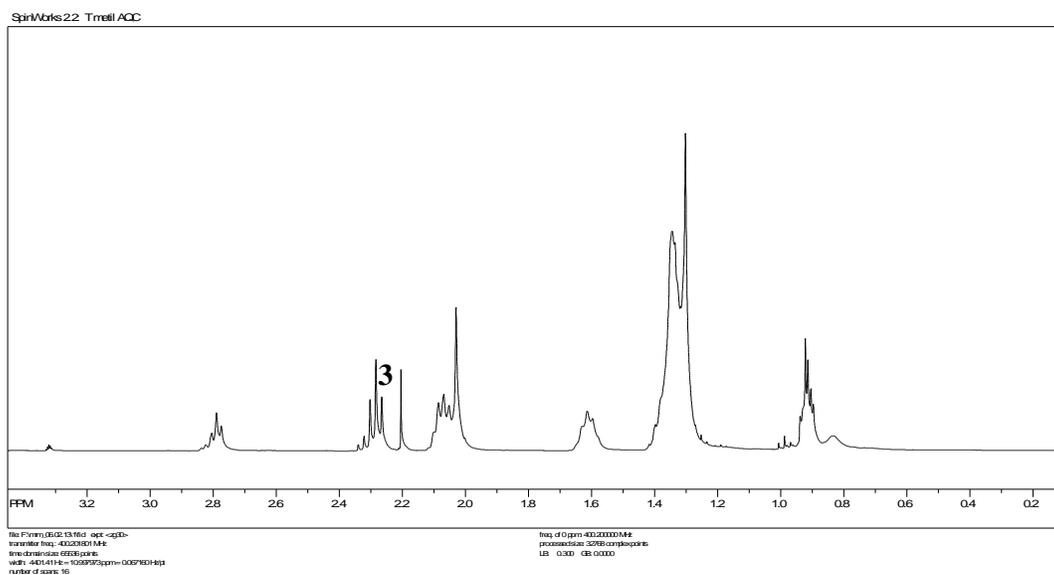
estão apresentados os espectros de RMN- H^1 obtidos, com destaque nas regiões de interesse. As atribuições dos principais sinais observados estão descritas na Tabela 8.

Figura: 39: Espectros de RMN H^1 obtidos com a mistura ácido graxo + metanol deuterado + catalisador $Sn-CH_3$, antes a após aquecimento.

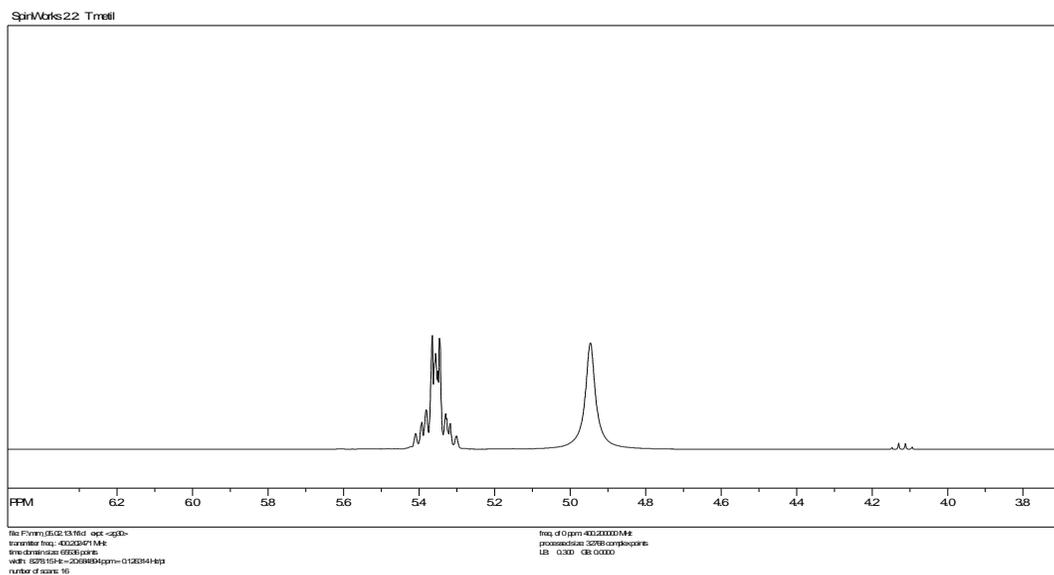
A - região 0 a 4 ppm antes do aquecimento



B - região 0 a 4 ppm após aquecimento



C - região 4 a 6 ppm antes do aquecimento



D - região 4 a 6 ppm após aquecimento

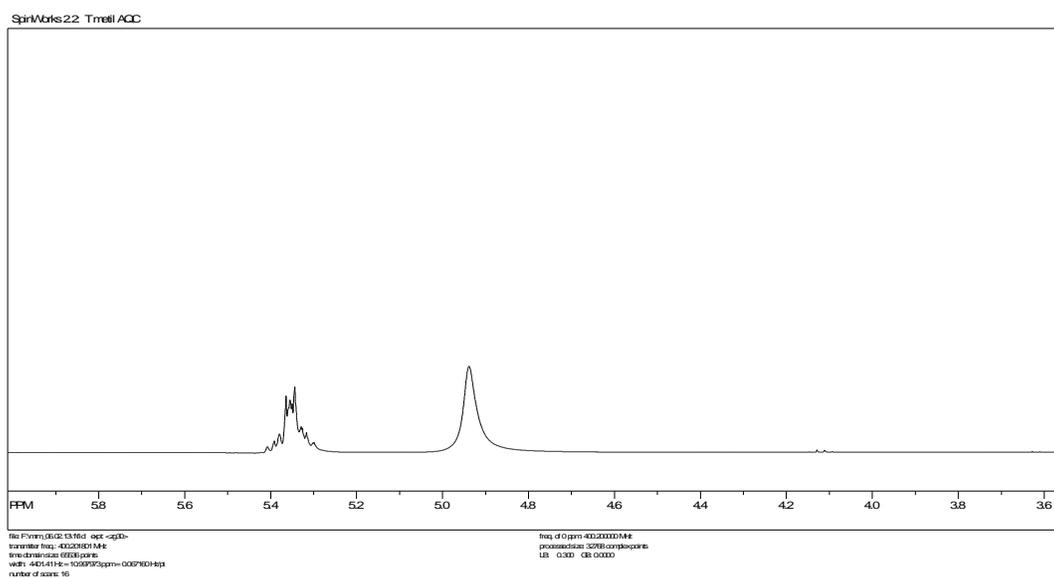
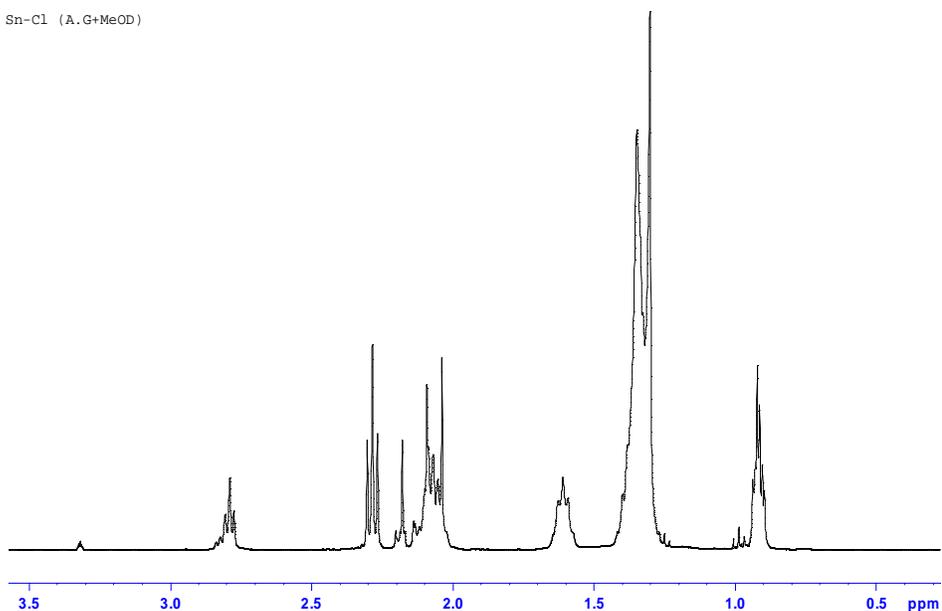


Figura: 40. Espectros de RMN H^1 obtidos com a mistura ácido graxo + metanol deuterado + catalisador Sn-Cl, antes a após aquecimento.

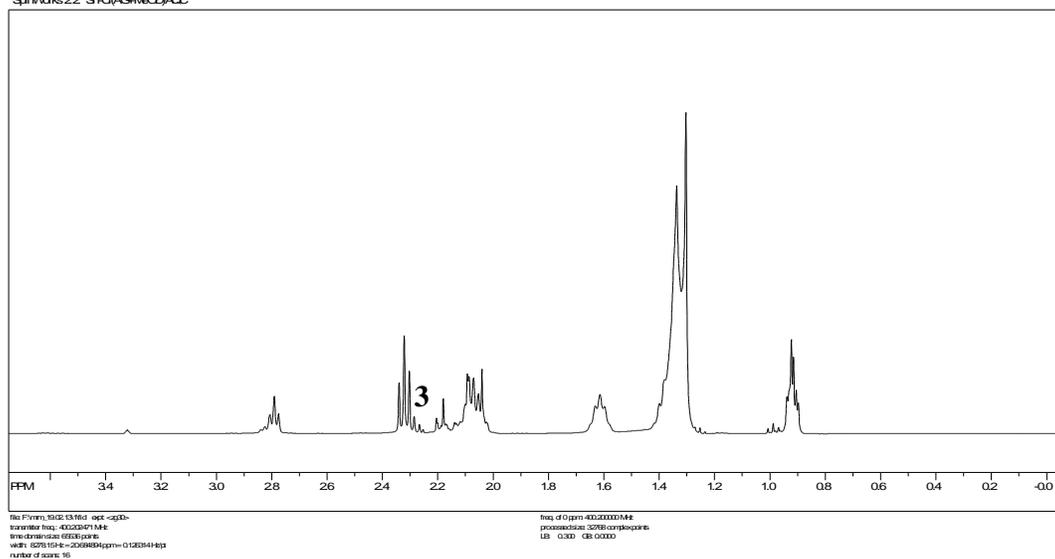
E - região 0 a 4 ppm antes do aquecimento

Sn-Cl (A.G+MeOD)



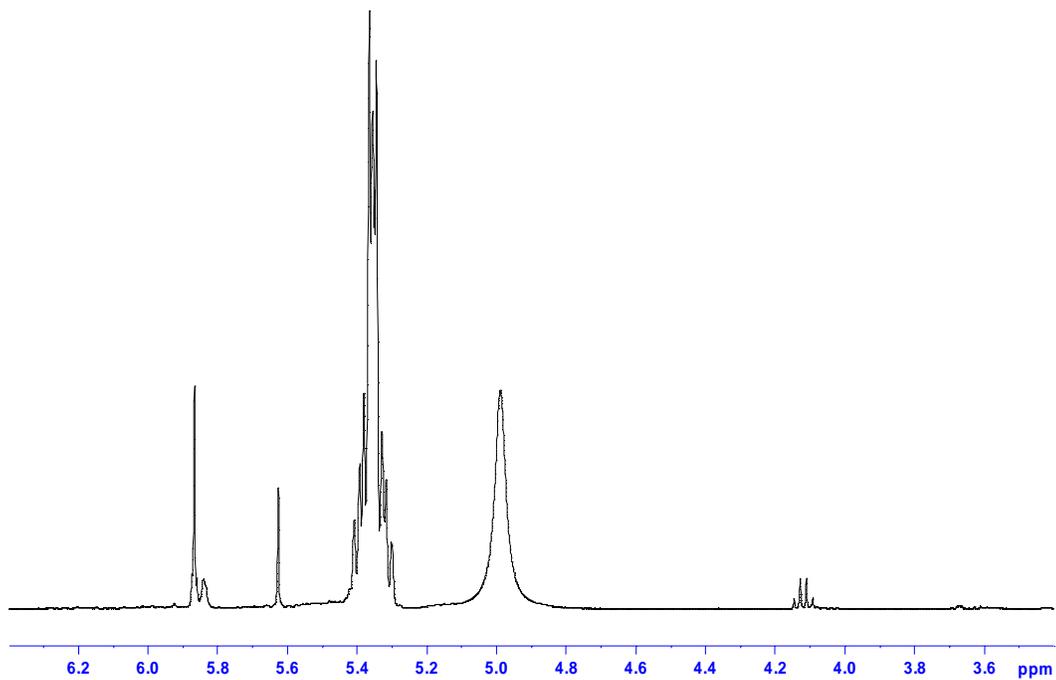
F - região 0 a 4 ppm após aquecimento

SpinWorks22 Sn-Cl(A.G+MeOD)ACC



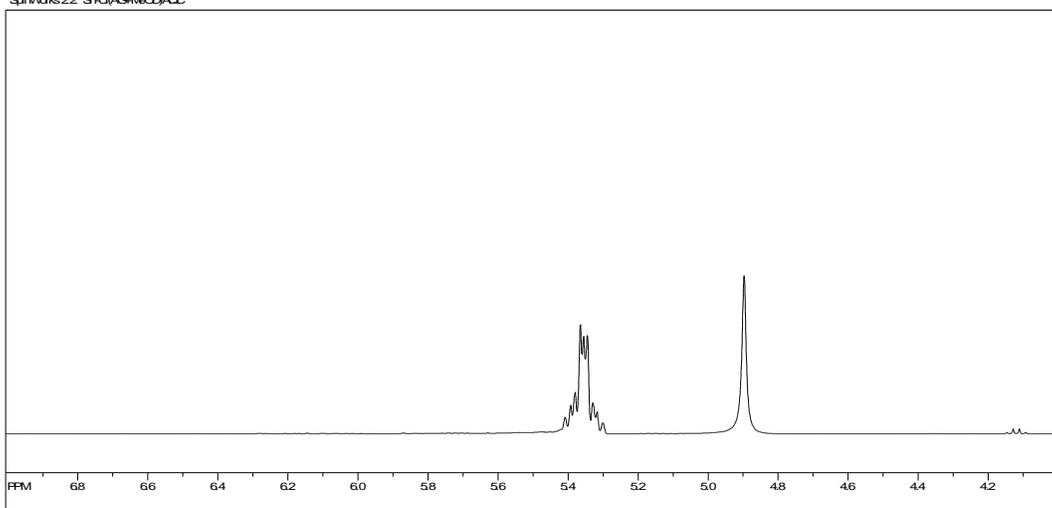
G - região 4 a 6 ppm antes do aquecimento

Sn-Cl (A.G+MeOD)



H - região 4 a 6 ppm após aquecimento

SpinWorks22 Sn-Cl(AG+MeOD)ACC



file F:\nmr_5102_13161d_opt-ug0-
transmbr file: 40233471.M4
time: 20080410 09:56:46
width: 6278.154 Hz = 20.68884 ppm = 0.120844 Hz
number of scans: 16

freq: 400.000000 MHz
process: 32781.complp01.m4
LS: 0.30 0.0000

Tabela 8. Deslocamentos químicos dos sinais de RMN de H^1 nos espectros dos experimentos realizados.

Deslocamentos químicos dos sinais de RMN H^1			
Sinais	δ (ppm)	H	Atribuição
1	5,35	$\underline{CH=CH}$	Todos os Hs olefínicos
2	2,78	$CH=CH-\underline{CH_2}CH=CH$	Bialílicos (linoléico e linolênico)
3	2,30	CH_2-COOR	Todos alfa à carbonila dos ésteres metílicos (biodiesel)
4	2,24	$CH_3-CO-CH_2-CO-CH_3$	Hs dos CH_3 terminais da 2,4-pentanodiona (livre) http://www.chemicalbook.com/SpectrumEN_123-54-6_1HNMR.htm
5	2,29	CH_2-COOR	Todos Hs ligados ao C-alfa à carbonila do ácido graxo
6	2,05	$-\underline{CH_2}-CH=CH-$	Todos os Hs alílicos
7	1,62	$-\underline{CH_2}-CH_2-COOR$	Todos os Hs beta à carbonila
8	1,28	$-(\underline{CH_2})_n-$	Todos os CH_2 no meio de cadeia
9	0,95	$\underline{CH_3}-(CH_2)_n-COO^-$	CH_3 carboxilato (DA SILVA, 2012)
10	0,98	$-\underline{CH=CH-CH_2-CH_3}$	Hs do CH_3 terminal a 2 ligações da dupla ligação (linoléico)
11	0,9	$-\underline{CH_2CH_2CH_2CH_3}$	Todos os Hs dos CH_3 terminais exceto o 11 (linolênico)

Fonte: KNOTHE et al. 2000; GELBARD et. al 1995; SACCHI 1996; GIN et al. 2006; ANDRADE et. al 2012; GHESTI, 2007; MORGENSTERN, et al, 2006.

Analisando-se os espectros das Figuras 36 e 37, podemos destacar que após 24 h a 50 °C observa-se o aparecimento de sinais característicos de formação de monoésteres no caso dos dois catalisadores (CH_2COO , 2,30ppm conforme Tabela 8), indicando a ocorrência de reação de esterificação. É importante ressaltar que o singlete relativo ao grupamento metila do éster metílico formado (biodiesel), com deslocamento previsto em 3,62 ppm, não aparece, pois o metanol empregado é deuterado.

No caso do emprego do catalisador Sn- CH_3 , seja antes ou após aquecimento, o sinal observado no espectro do catalisador originalmente a 0,57ppm (anexo II), correspondente aos hidrogênios dos grupamentos metila ligados ao estanho, sofreu um deslocamento para 0,95ppm. Isso prova que, nessas condições, os ligantes metila continuam ligados ao Sn, porém, devido ao deslocamento observado, outro complexo deve ter sido formado (DA SILVA, 2012). Sugere-se que nessas condições ocorra a descoordenação do ligante 2,4-pentanodionate, via protonólise, com formação de 2,4-pentanodiona e do respectivo complexo dimetil dicarboxilato de Sn(IV); este último oriundo da coordenação dos ácidos graxos presentes no meio, na forma de carboxilato. Nesse caso, a protonólise dos ligantes metila não estaria acontecendo, como sugerido no caso do Cl presente no catalisador Sn-Cl. É importante salientar que a ocorrência de sinais observado a 2,24 e 2,05 ppm indicam a presença de 2,4-pentanodiona livre no

meio reacional. Contudo, a confirmação da coordenação do carboxilato não pode ser comprovada por RMN de ^1H , pois os sinais correspondentes aparecem sobrepostos à do ácido graxo de origem, tanto para o sistema Sn-CH₃ quanto para o Sn-Cl.

6.6. Caracterização do óleo de pinhão-manso

A Tabela 9 apresenta os componentes majoritários identificados no óleo de pinhão-manso. Os principais ácidos graxos encontrados estão de acordo com o encontrado na literatura (DE OLIVEIRA, 2009), conforme apresentado na Tabela 5 da página 25. A variação na composição se deve a fatores edafo-climáticos, ou seja, fatores relacionados com as condições ambientais.

Tabela 9. Principais ácidos graxos identificados no óleo de pinhão-manso, comparativamente à composição típica do óleo de soja.

Componente	Óleo de pinhão manso	Óleo de soja
C12:0 (láurico)	-	0,1 (máximo)
C14:0 (mirístico)	0,1	0,2 (máximo)
C16:0 (palmítico)	13,9	9,9 – 12,2
C16:1 (palmitoléico)	0,8	-
C18:0 (esteárico)	5,2	3 – 5,4
C18:1 (oléico)	44,9	17,7 - 26
C18:2 (linoléico)	34,7	49,7 – 56,9
C18:3 (linolênico)	0,2	5,5 – 9,5
C20:0 (araquídico)	0,2	-

Fonte: Autor, 2013 e Adaptado de MORETTO e FETT 1998.

De Oliveira, et al. 2009, estudando as características e composição dos óleos de *Jatropha gossypifolia* e *Jatropha curcas* L. e suas aplicações para produção de biodiesel, observou um elevado índice de acidez para as duas oleaginosas (8,45 mg KOH / g) e (17,34 mg KOH / g) respectivamente. O índice de acidez encontrado para o pinhão manso nesse trabalho foi de 10,7 mg KOH/g, o que representa uma quantidade de ácidos graxos livres presentes no óleo bastante alta. Tais valores podem estar relacionados à origem selvagem (diferentes graus de maturação) e às condições de armazenamento de sementes. É importante salientar que o teor de óleo e os valores de

índice de acidez podem ser melhorados através de sistemas de manejo e exploração adequados (DE OLIVEIRA, *et al.* 2009).

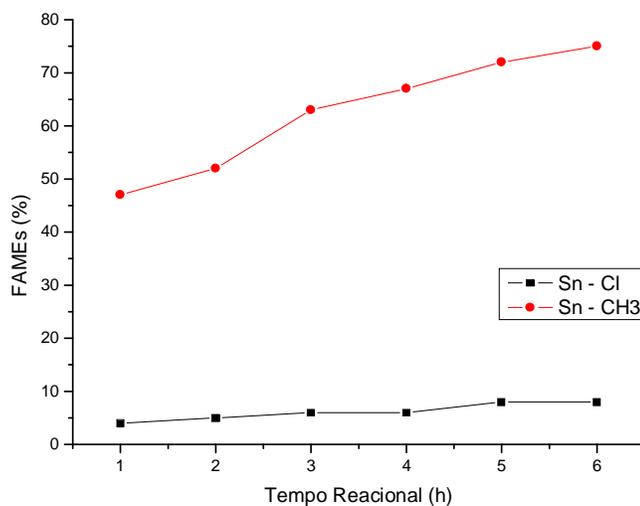
6.7. Testes Catalíticos empregando o óleo de Pinhão-manso.

6.7.1. Transesterificação

Nesta etapa do trabalho, as reações foram conduzidas a uma temperatura de 120 °C. Esta temperatura foi escolhida baseada nos resultados obtidos quando empregado o óleo de soja, pois bons rendimentos foram observados. As demais condições reacionais empregadas foram proporção molar de 400/100/1 (álcool/óleo/catalisador), com o tempo reacional variando de 1 a 6 horas de reação.

A Figura 41 apresenta os resultados obtidos para a reação de transesterificação empregando o óleo de pinhão manso.

Figura 41. Resultados obtidos para a reação de transesterificação empregando o óleo de pinhão manso a 120 °C.

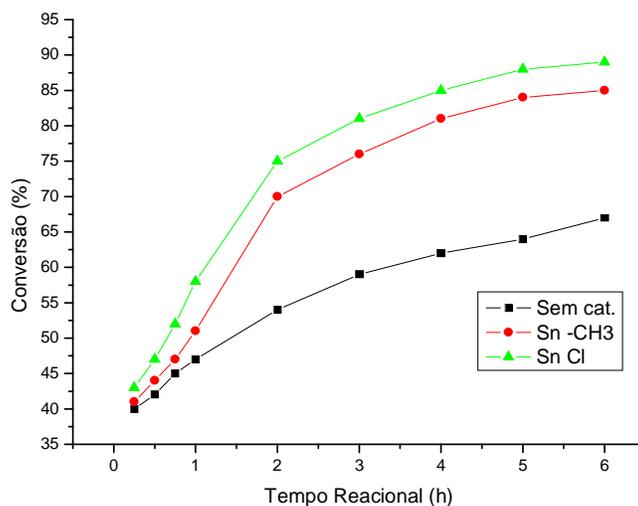


Nessas condições reacionais o complexo Sn-CH₃ apresentou-se mais ativo que o complexo Sn-Cl, durante todo tempo reacional. Essa tendência já tinha sido observada quando utilizado o óleo de soja (Figura 32, página 67).

6.7.2. Esterificação

Assim como na transesterificação, os catalisadores também foram testados na esterificação a 120 °C e nas condições mencionadas para a transesterificação.

Figura 42. Conversão de esterificação do ácido graxo de pinhão manso empregando a temperatura de 120 °C.



Os resultados obtidos nessa condição experimental nos mostram que o catalisador contendo Cl ligado ao centro metálico apresentou uma conversão superior ao catalisador contendo CH₃ ligado ao centro metálico, ou seja, a ordem de atividade dos catalisadores ainda é conservada, porém com diferentes taxas de conversão para os dois tipos de misturas de ácidos (provenientes das duas diferentes oleaginosas) (Figura 32, página 63). Pode-se sugerir, uma vez que a composição em ácidos graxos presentes no óleo de soja e no óleo de pinhão-mansos não sejam significativamente diferentes, que não haja uma influência sobre os resultados dos testes catalíticos.

8.8. Resultados obtidos a partir das caracterizações realizadas com as folhas e o caule do pinhão-manso.

Na Tabela 10 são apresentados os valores médios da umidade, densidade em kg/m^3 , teor de cinzas e de carbono fixo e volátil das folhas e do caule do pinhão-manso. Saliento que as amostras foram secas e trituradas antes de serem analisadas.

Tabela 10: Resultados encontrados dos valores médios da umidade, densidade em g/cm^3 , teor de cinzas e de carbono fixo e volátil das folhas e do caule do pinhão-manso.

Variáveis	Resíduo	
	Folhas	Caule
Umidade (%)	19,92	5,47
Densidade (kg/m^3)	520	350
Teor de cinzas (%)	10,95	4,72
Teor de Voláteis (%)	64,96	77,14
Teor de carbono fixo (%)	24,08	18,14

Fonte: Autor, 2013.

A umidade varia de acordo com os seguintes fatores: geometria das partículas, densidade, tempo e condições do local de armazenamento (em especial, umidade relativa do ar e temperatura). Tais fatores podem estar na origem das diferenças observadas.

Cerne e Lavras 2011, em um estudo sobre a influência da umidade no poder calorífico da madeira de bracatinga, afirma que na combustão o teor de umidade não deve estar acima de 25% de umidade, pois umidades elevadas reduzem o valor do calor de combustão, a temperatura da câmara de queima e a temperatura dos gases de escape. Isso pode ser extrapolado para os resíduos de biomassa em geral, e, neste sentido, com umidades abaixo de 25%, as folhas e os galhos de pinhão manso estariam dentro do esperado para a combustão em equipamentos apropriados, uma vez que suas umidades são 19,92% e 5,47% respectivamente.

Ainda de acordo com Cerne e Lavras 2011, o teor de umidade é um fator de grande importância no uso da biomassa como combustível, pois apresenta uma relação

inversa com o poder calorífico; prejudica o armazenamento, uma vez que pode ocasionar a proliferação de fungos e a degradação do material; além de elevar os custos de transporte.

As densidades obtidas através das análises foram de 520 kg/m³ para as folhas e 350 kg/m³ para o caule e tais resultados mostram que a densidade das folhas é maior que a densidade do caule. Quando comparamos os valores encontrados com a casca do café com densidade 167 kg/m³ e com resíduos da madeira com densidade 115 kg/m³ (VALE, et al. 2007) observamos que nossos resíduos não são considerados leves. Agora quando comparamos os mesmos com a torta do pinhão manso que apresenta densidade 601 kg/m³ (CERNE, LAVRAS 2011) podemos afirmar que nossos resíduos são considerados leves. Dessa forma, os valores encontrados, principalmente para as amostras do caule, podem implicar maiores custos de transporte e dificuldades no manejo do resíduo, nesse caso seria necessário fazer uma compactação.

Em se tratando do teor de cinzas, podemos observar que as folhas apresentaram um teor de 10,95%, já o caule um teor de 4,72%. Caracterizando a biomassa de Sabiá (*Mimosa caesalpiniaefolia* Benth.), Alves 2012, encontrou teores de cinza equivalentes a 12,05% e 18,62% para folhas e caule respectivamente. Com isso podemos observar que o teor de cinzas encontrado para folhas das diferentes espécies apresentaram-se semelhantes, porém ao realizar a comparação com o dado do teor de cinzas do caule, o Pinhão Manso mostra-se mais promissor, já que uma alta concentração de material inorgânico na biomassa pode acarretar uma diminuição do poder calorífico. Ainda na Tabela 10, é apresentado o teor de carbono fixo de cada amostra, e segundo relatos encontrados na literatura (CERNE, LAVRAS 2011), combustíveis com alto índice de carbono fixo apresentam queima mais lenta, implicando maior tempo de residência nos aparelhos de queima, em comparação com outros que tenham menor teor de carbono fixo, neste caso o caule do pinhão-manso apresenta uma melhor condição para uso energético, uma vez que seu teor de carbono fixo é de 12,66%, enquanto que o da folha é de 23,38%, uma diferença significativa quando se fala em termo industrial.

Dentro desse contexto, o pinhão manso pode ser considerado uma biomassa que pode ser empregada como fonte energética renovável e de baixo custo. No entanto faz-se necessário uma compactação quando de tratando do caule, uma vez que sua densidade foi considerada alta e valores altos para densidade podem implicar maiores custos de transporte e dificuldades no manejo do resíduo.

7. CONCLUSÕES

Quanto à obtenção de biodiesel a partir do óleo de soja e de seus ácidos graxos, empregando sistemas catalíticos alternativos a base de estanho(IV) nas reações de:

- Transesterificação foi observado que o complexo Sn-CH₃ apresentou-se mais ativo quando comparado ao complexo Sn-Cl. A termogravimetria nos mostrou que o sistema Sn-Cl é termicamente estável nas temperaturas reacionais empregadas. Porém, o mesmo não é válido para o Sn-CH₃, que a partir de 93 °C seu processo de decomposição térmica é observado. Entretanto, mesmo admitindo-se que outra espécie ativa esteja em formação através de tal decomposição, o sistema catalítico não perderia sua atividade. A influência, principalmente dos efeitos estéreos e eletrônicos, dos diferentes grupos presentes na estrutura do catalisador foi colocada em evidência. Deste modo, foi possível sugerir uma tendência de ordem de reatividade, onde: Sn-CH₃>Sn-Cl. Esse comportamento foi confirmado com estudos teóricos que demonstraram que efeitos eletrônicos são mais importantes que efeitos estéreos e que o catalisador Sn-CH₃ é o mais ácido;
- esterificação, percebeu-se uma alteração no comportamento dos catalisadores, ou seja, o complexo Sn-Cl apresentou atividade superior quando comparado ao Sn-CH₃. Neste caso, e os efeitos estéreos e eletrônicos não justificam tal desempenho. Visto que a única diferença entre as reações de transesterificação e esterificação seja apenas o substrato (triacilglicerol ou ácido graxo, respectivamente), é admissível deduzir que a presença do ácido graxo seja a razão para tornar o sistema Sn-Cl ativo. Nesse caso, pode-se sugerir que esteja ocorrendo a protonólise do precursor catalítico, devido à presença do ácido graxo, com remoção do ligante Cl na forma de HCl, seguida da coordenação de espécies carboxilato ao centro metálico.

Quanto ao estudo da espécie pinhão-manso para geração de energia, avaliando seu óleo e seus ácidos graxos, para obtenção de biodiesel (empregando os sistemas catalíticos desenvolvidos no caso do óleo de soja), e algumas partes (folhas e caule) para aplicação em queima direta:

- a ordem de atividade dos catalisadores permaneceu a mesma observada no caso da transesterificação e esterificação do óleo de soja e respectivos ácidos graxos;
- os estudos físico-químicos das folhas e do caule do pinhão-manso revelaram que em relação à umidade, as folhas e os galhos de pinhão manso apresentaram valores dentro do esperado para a combustão em equipamentos apropriados. Em relação à densidade pode ser observado que em comparação com algumas biomassas ela pode ser considerada leve. Em se tratando do teor de cinzas, podemos observar que as folhas apresentaram um teor superior ao teor do caule, com isso o caule apresenta um potencial energético melhor que as folhas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALMEIDA, N. H. *Produção de ésteres etílicos, biodiesel a partir de óleos vegetais e álcool etílico*. INPI, 2001.
- ALVES, G. H. O. et al. Caracterização de biomassa para geração de energia: estudo da espécie vegetal sabiá (*Mimosa caesalpiniaefolia* Benth.) antes e após compactação. In Congresso Brasileiro de Engenharia Química, 12., 2012, Búzios – Rio de Janeiro.
- ANDRADE, D.F.; MAZZEI, J.L.; KAISER, C.R. *Assessment of Different Measurement Methods Using ¹H NMR Data for the Analysis of the Transesterification of Vegetable Oils*. J. Am. Oil.Chem. Soc. 89: 619-630.(2012)
- ARRUDA, F. O.; MACÊDO, N. E.; ANDRADE, A. P.; PEREIRA, W. E.; SEVERINO, L. S. *Cultivo de Pinhão Manso (Jatropha curca L.) como alternativa para o semi-árido nordestino*. Centro de Ciências Agrária/UFPB, Rev. bras. ol. fibros., Campina Grande, v.8, n.1, p.789-799, jan-abr. 2004.
- BAUTISTA VIDAL, José Walter. *O Biodiesel e o Brasil*. Eco terra Brasil. p. 1-10, 11 abr 2005. Entrevista concedida a Melissa Crocetti.
- BENT, H.A.; *J. Chem. Educ.* 1960, 37, 616 - 624.
- BENT, H.A.; *Chem. Rev.* 1961, 61, 275 - 311.
- BOBBIO, P. A.; BOBBIO, F. O. *Química do processamento de alimentos*. São Paulo, Livraria Varela, 2001. 143 p.
- BRITO, Y. C.; SANTANA, C. S. T.; ALBUQUERQUE, D. M.; MENDES, P. R.; DA SILVA, J. P. V.; MENEGHETTI, M.R.; MENEGHETTI, S.M.P.; *Síntese de novos complexos a base de estanho(IV) com intuito de avaliar a atividade catalítica dos mesmos em reações de esterificação para obtenção de biodiesel*. Trabalho publicado em anais – Artigos Científicos 2012, p. 965.
- CANAKCI, M.; VAN GERPEN, J.; *Biodiesel production from oil sand fats with high Free fatty acids, Transactions of the ASAE*, vol. 44, nº6, p.1429-1436, 2001.

CANDEIA, R. A. *Biodiesel de Soja: Síntese, Degradação e Misturas Binárias*. João Pessoa, Programa de Pós-Graduação em Química, UFPB, Tese de Doutorado, 2008.

CARNIELLI, F. *O combustível do futuro*. 2003. Disponível em: www.ufmg.br/boletim/bul1413.

CERNE, LAVRAS,. *Potencial energético da biomassa e carvão vegetal do epicarpo e da torta de pinhão manso (Jatropha curcas)*v. 17, n. 2, p. 267-273, abr./jun. 2011.

CONCEIÇÃO, M. M., FERNANDES Jr, V. J, ARAÚJO, A. S., FARIAS, F. M.,SANTOS, I. M. G., SOUZA; A. G. *Thermal and Oxidative Degradation of Castor Oil Biodiesel. Energy & Fuels*, v. 21, p.1522-1527, 2007.

PORTAL DO CONAB. GOV 2011, disponível em www.Conab.gov.br.

CHAVES, A. T. C. A.; *Avaliação do Processo de Produção de Biodiesel Etilico do Óleo e Girassol Aplicando um Delineamento Composto Central Rotacional*, João Pessoa, Programa de Pós-Graduação em Química, UFPB, Dissertação de Mestrado, 2008.

CHAVANNE, C.G., Belgian Patent 422, 8771937 (CA 1938, 32:4313) // CHAVANNE, C. G.; Bull. Soc. Chim. 10, 52, 1943 // SUAREZ e MENEGHETTI, 2007).

DA ROSA, A. C. T.; *Biodiesel e Inclusão Social A questão da geração de renda para agricultura familiar a partir da produção sustentável de oleaginosas*. Departamento de Ciências Econômicas da Universidade Federal de Santa Catarina, Monografia 2010.

DA SILVA, J. P. V.; *Avaliação do efeito de diferentes ligantes, presentes na estrutura de complexos de estanho(IV), na reação de metanólise de óleo de soja*. Dissertação de Mestrado – Universidade Federal de Alagoas, 2012.

DE OLIVEIRA, J. S., LEITE, P.M. S.; et al, *Characteristics and composition of Jatropha gossypifolia and Jatropha curcas L. oils and application for biodiesel production Biomass and Bioenergy*, Volume 33, issue 3 (March, 2009), p. 449-453. ISSN:0961-9534DOI:10.1016/j.biombioe.2008.08.006 Elsevier Science

PORTAL DO EMBRAPA.BR 2012, disponível em www.cnpso.empraba.br.

FERRARI, R. A.; OLIVEIRA, V. S.; SCABIO, A. *Biodiesel de soja – Taxa de conversão em ésteres etílicos, caracterização físico-química e consumo em gerador de energia*. Química Nova, v. 28, n. 1, p. 19-23, 2005.

FERREIRA, D.A.C.; MENEGHETTI, M.R.; MENEGHETTI, S.M.P.; et al.; 2007. “Methanolysis of soybean oil in the presence of tin(IV) complexes”. *Applied Catalysis A: General*, v. 317, pp. 58-61.

FRISCH, M. J.; G. W. TRUCKS, H. B. SCHLEGEL, G. E. SCUSERIA, M. A. *et. al. Gaussian 03, Revision C.02*, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2004.

GEORGOGIANNIA, K. G.; KONTOMINASA, M. G.; POMONISA P.J.;AVLONITISB, D.; GERGIS V. *Conventional and in situ transesterification of sunflower seed oil for the production of biodiesel, Fuel Processing Technology* v.89, p.503 – 509, 2008.

GIELEN, M.; DAVIES,A.; PANNELL, K.; TIEKINK, E. (EDS); “*Tin Chemistry Fundamentals Frontiers and Applications*”, first edition, John Willey & Sons, New York, 2008.

GIN, F.; KAWASAKI, K.; KISHIDA, H.; TOHJI, T.M.; ENOMOTO, H. NMR Spectroscopic study on methanolysis reaction of vegetable oil. Elsevier. Fuel.no 86, 1201-1207. 1996

HOLANDA, Ariosto. *Biodiesel e Inclusão Social*. Brasília, 2004.

JONES, C.J.; “*A Química dos Elementos dos Blocos d e f*”, Bookman, Porto Alegre, 2002, 128-132.

KNOTHE, G.; KRAHL, J.; GERPEN, J.V.; 2005.*The Biodiesel Handbook*.1°ed., Champaign, AOC Press.

KNOTHE, G.; GERPEN, J. V.; KRAHL, J.; RAMOS, L.P. *Manual do Biodiesel*.Traduzido do original “The Biodiesel Hand book” por Luiz Pereira Ramos, São Paulo:Edgard Blücher, 2006.

KNOTHE, G. *Monitoring a progressing transesterification reaction by fiber-optic near infrared spectroscopy with correlation to 1H Nuclear Magnetic Resonance spectroscopy*. Journal of the American Oil Chemists Society, v. 77, p.489-493, 2000.

MEIRELLES, F. S., Biodiesel, Federação de Agricultura do Estado de São Paulo, Brasília, 2003.

MENDONÇA, D. R. *Emprego de catalisadores de estanho (IV) em reações transesterificação: obtenção de biodiesel*. Dissertação de Mestrado – Universidade Federal de Alagoas, Maceió, 2008.

MENEGHETTI, S.M.P.; MENEGHETTI, M.R.; WOLF, C.R.; et al.; 2006.“*Ethanolysis of Castor Oil and Cottonseed Oil: A Systematic Study Using Classical Catalysts*, v. 83, n. 9, pp. 819-822.

MONTEIRO, R. S.; SANTOS, R. T. P.; MONTEIRO Jr. N.; ARANDA, D. A. G.; *Biodiesel metílico e etílico de palma sobre ácido nióbico*. Resumos do 3º Congresso

Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás. Salvador – BA, 2005, p.1-6.

MORETTO, E.; FETT, R. *Tecnologia de Óleos e Gorduras vegetais na Indústria de Alimentos*. 1ª ed. São Paulo: Editora e Livraria Varela, 1998.

MORGENSTERN, M.; JESSICA, C.; MEYER, S.; CATALDO, S. *Determination of the Kinetics of Biodiesel Production using Proton Nuclear magnetic resonance Spectroscopy (¹H NMR)*. Energy & Fuels. No. 20, 1350-1353. 2006.

NETO, B.A. da S.; ALVES, M.B.; LAPIS, A.A.M.; NACHTIGALL, F.M.; EBERLIN, M>N.; DUPONT, J; SUAREZ, P.A.Z. *1-n-Butyl-3-methyl imidazolium tetrachloroindate (BMI·InCl₄) as a media for the synthesis of biodiesel from vegetable oils*. Journal of Catalysis , v. 249, p. 154-161, 2007.

OLIVEIRA, L.C.F. *Síntese de nanopartículas de ouro suportadas em sílica mesoporosa e avaliação de suas propriedades catalíticas frente à reação de oxidação do álcool benzílico*. Dissertação de Mestrado – Universidade Federal de Alagoas, Maceió, 2011.

PARENTE, E. J. S. *Biodiesel: Uma Aventura Tecnológica num País Engraçado*. Fortaleza, Brasil: Unigráfica, 2003.

PARSHAL, G. W.; ITTEL, S. D.; *Homogeneous Catalysis*, 2ª ed., John Wiley&Sons, 1982.

PERTERSON, G.R.; SCARRACH, W.P., J. Am . Oil Chem. Soc. 61 (19984) 1597.

PEREIRA, D.F.; SILVA, C.R.; MORAIS, F.R.; CAVALCANTI, E.B.; ARANDA, D.A.G.; SILVA, G.F.; *Biodiesel a partir da Moringa Olífera e aplicação dos seus subprodutos*. Anual publicado no livro de artigos Técnicos-científicos, Vol II página 649.

PORTAL ANP. GOV 2011, disponível em www.anp.gov.br.

PORTAL DO BIODIESEL. BR 2011, disponível em www.biodieselbr.com.

PORTAL DO BIODIESEL. GOV 2011, disponível em www.biodiesel.gov.br.

PORTAL DO BIODIESEL. BR ONLINE LTDA 2011, disponível em www.pinhaomanso.com.br/propiedades.html.

PURCINO, A. A. C.; DRUMMOND, O.A. Pinhão manso. Belo Horizonte: EPAMIG, 1986. 7p.

RENDEIRO, G. Pré-tratamento da biomassa. In: RENDEIRO, G. *et al. Combustão e gasificação de biomassa sólida: soluções energéticas para a Amazônia*. Brasília, DF: MME, 2008. p.64-72.

SCHWAB, A. W.; BAGBY M. O.; FREEDMAN, B. *Preparation of Diesel Fuels from Vegetable Oils*, *Fuel*66:1189, 1987.

SCHUCHARDT, U.; SERCHELI, R.; VARGAS, R.M.; 2004. “*Transesterification of vegetable oils: a Review*”. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, v. 9, n. 1, pp. 199-210.

SILVERSTEIN, R.M.; WEBSTER, F.X. *Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos*, 6 ed., JC, Rio de Janeiro, 2000.

SOLOMONS, T. W. G.; FRYHLE, C. B., *Química Orgânica*, 8ª ed., Rio de Janeiro: LTC, 2006.

SOUZA, A. G., DANTA, H. J., SILVA, M. C. D., SANTOS, I. M. G., FERNANDES

Jr., V. J., SINFRÔNIO, F. S. M. , TEIXEIRA, L. S. G.; NOVÁK, C.; *Thermal And Kinetic Evaluation Of Cotton Oil Biodiesel*. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, v. 90, p. 945–949, 2007.

SOUZA, L. B.; HAMAWAKI, O. T.; REZENDE, D. F.; FILHO, J. R. A.; *Diversidade genérica de Linhagens de Soja de Ciclo Precoce*. Anal publicado no livro Artigos Técnicos-Científicos, Vol II página 447.

SUAREZ, P. A. Z.; SANTOS, A. L. F., RODRIGUES, J. P.; MELQUIZEDEQUE, B. A. *Bicombustíveis a partir de óleos e gorduras: desafios tecnológicos para viabilizá-los*. Química Nova, v. 32, n. 3, 768-775, 2009.

SUAREZ, P. A. Z.; MENEGHETTI, S. M. P.; *70º Aniversário do Biodiesel em 2007: Evolução histórica e situação atual no Brasil*, Quim. Nova, Vol. 30, No. 8, 2068-2071, 2007.

TAVARES, M. L. de A.; *Análise termo-oxidativa do Biodiesel de Girassol (Helianthus annuus)*. João Pessoa, Programa de Pós-Graduação em Química, UFPB, Tese de Doutorado, 2009.

VASCONCELOS, Gilberto Felisberto. *A Salvação da Lavoura– Receita de fartura para o povo brasileiro*. 2ª. ed. São Paulo: Casa Amarela, 2002.

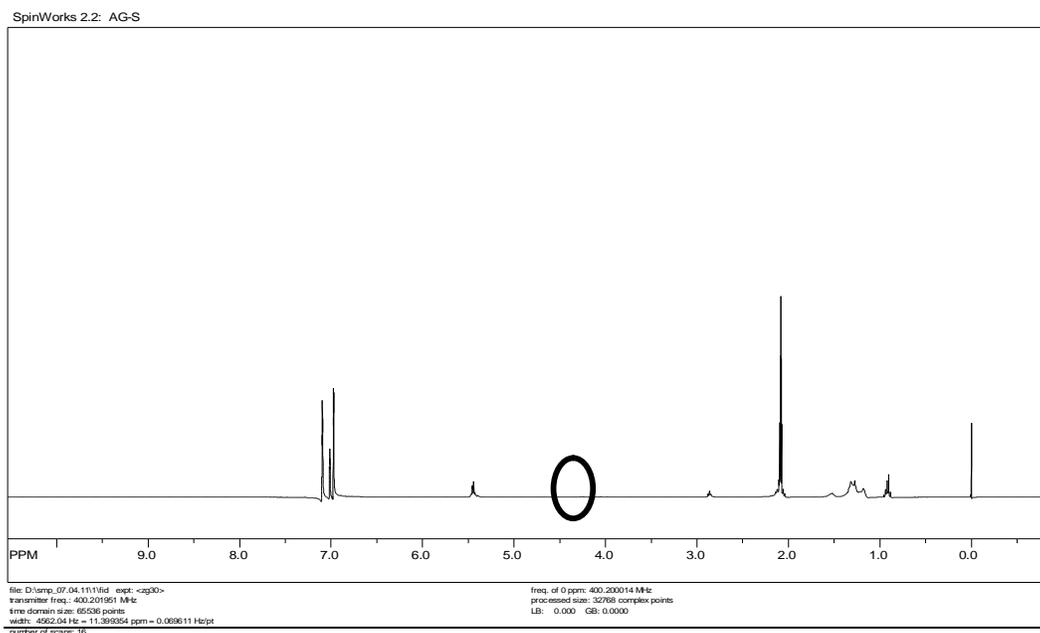
VICENTE, G.; MARTINEZ, M.; ARACIL, J.; 2004. “*Integrated biodiesel production: a comparison of different homogeneous catalysts systems*”. *Bioresource Technology*, v. 92, n. 3, pp. 297-305.

ANEXO I

Caracterização do ácido graxo

Conforme descrito na parte experimental, os ácidos graxos foram caracterizados por espectroscopia de RMN ^1H , a fim de testar se todos os triglicerídeos presentes nos óleos foram efetivamente transformados em ácidos graxos (Figura 1 e 2). Os espectros de RMN ^1H do óleo de pinhão-manso estão apresentados na Figura 3 e 4, foram inseridos para fins comparativos com o espectro dos ácidos graxos.

Figura 1: Espectro da Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio dos ácidos graxos obtidos do óleo de soja.



Fonte: Autor, 2012.

Figura 2: Espectro da Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio de uma amostra de óleo de soja e estrutura geral de um triglicerídeo.

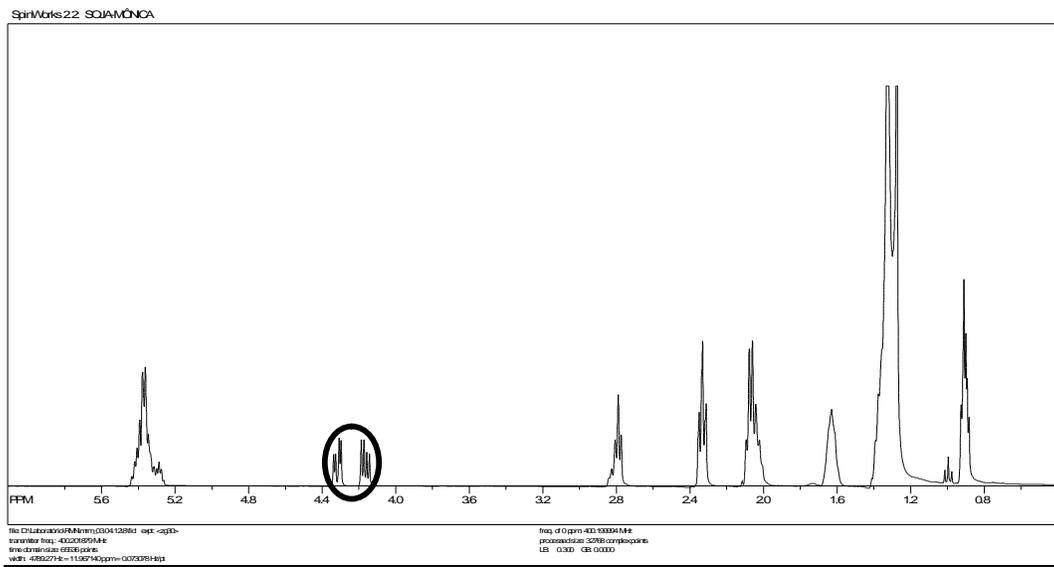


Figura 3: Espectro da Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio dos ácidos graxos obtidos do óleo de pinhão manso.

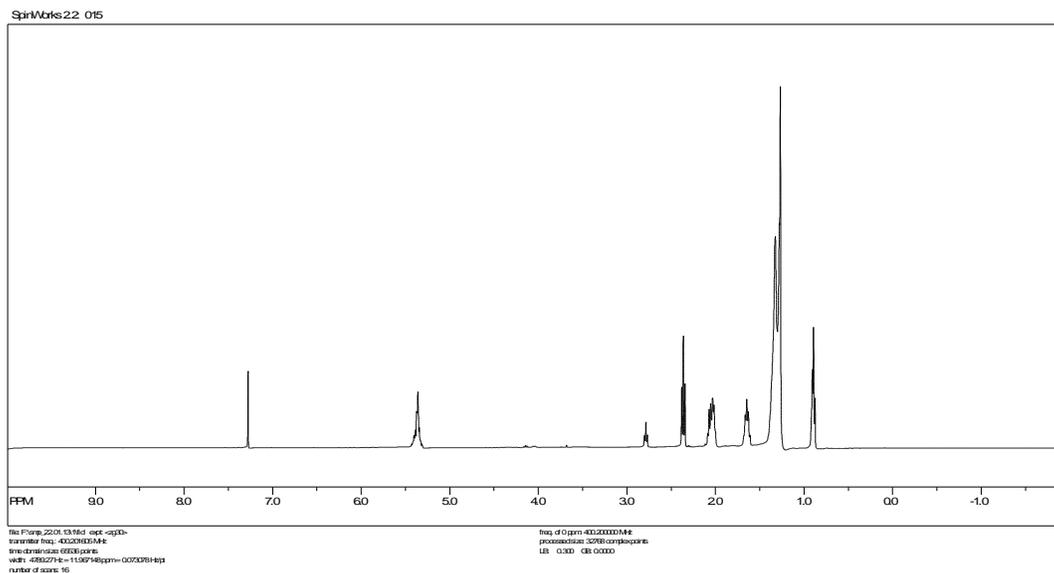
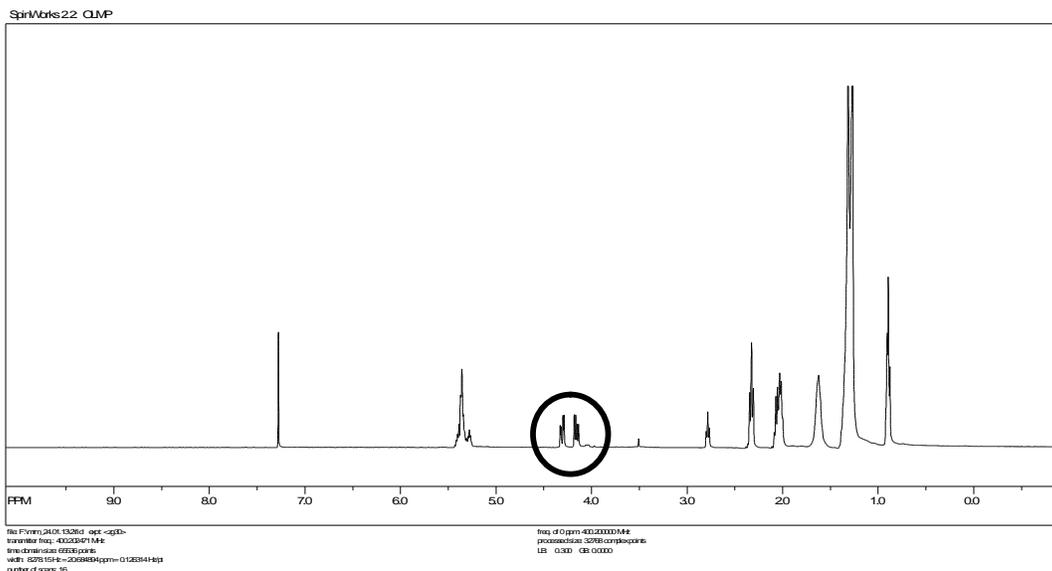


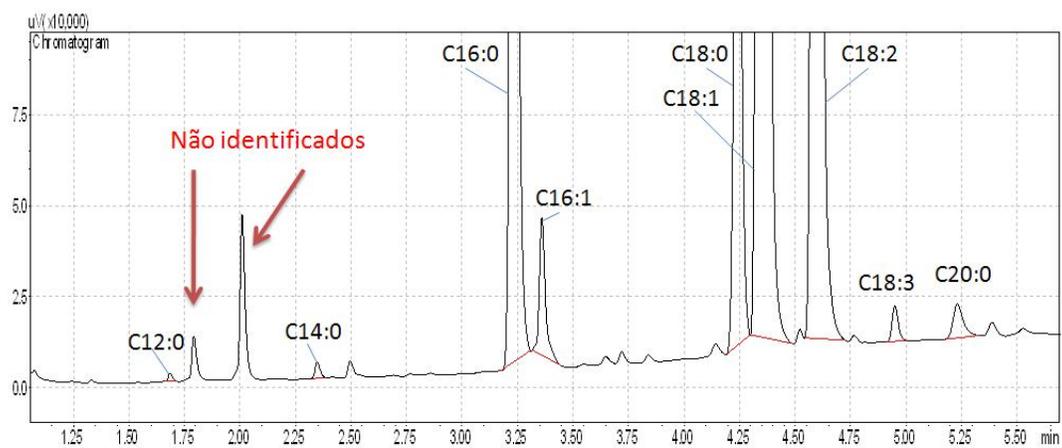
Figura 4: Espectro da Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio de uma amostra de óleo de pinhão manso e estrutura geral de um triglicerídeo.



Ao analisar os espectros acima, observa-se que o da Figura 2 do óleo de soja 3 figura 4 do óleo de pinhão manso, apresentam dois sinais referentes ao triglicerídeo (multiplete entre 4,0 e 4,4ppm). Comparando-se com os resultados do RMN ^1H dos ácidos graxos obtidos a partir do óleo de soja (figura 1) e do óleo de pinhão manso (figura 3) verifica-se que houve o desaparecimento destes sinais, confirmando assim a formação do mesmo.

A derivatização do óleo nos ajudou a identificar a composição de ácidos graxos livres presente no mesmo, conforme apresenta o cromatograma da figura 5.

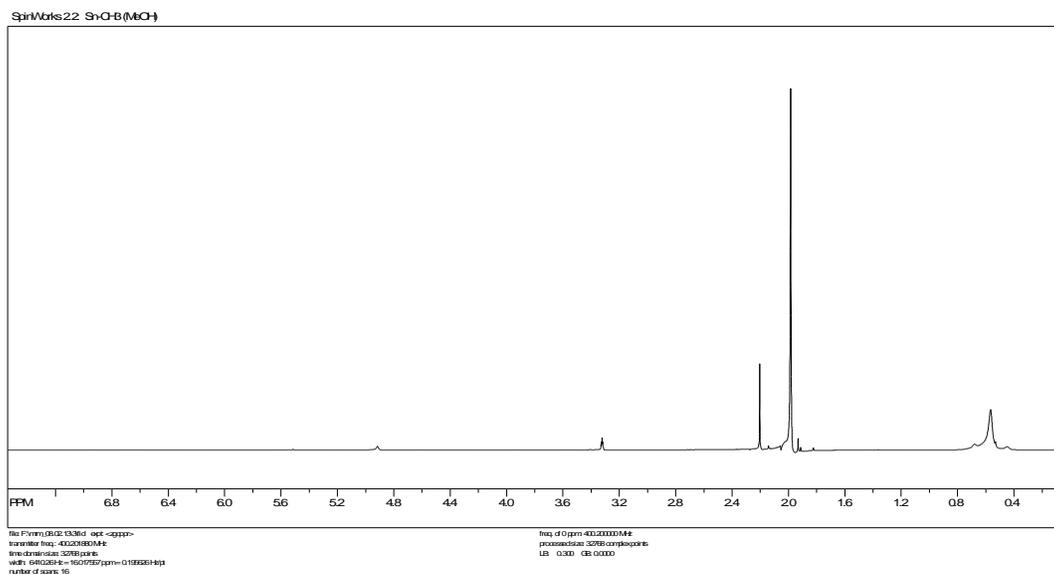
Figura 5: Composição dos ácidos graxos livres presentes no óleo de pinhão-manso.



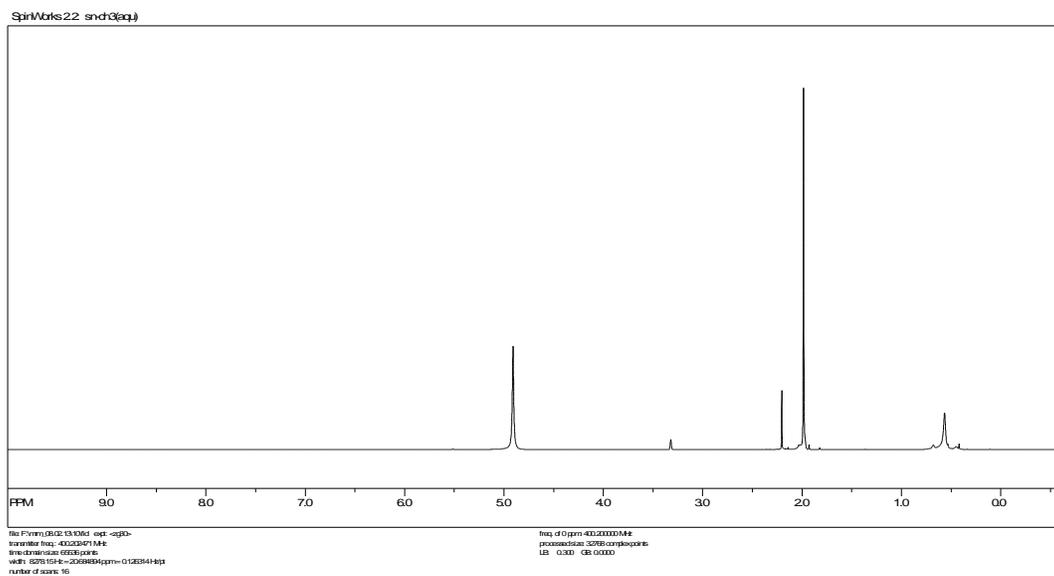
Fonte: Autor, 2013.

ANEXO II

Espectro obtido antes do aquecimento do catalisador Dimetil *bis* (2,4-pentanedionato) de estanho (IV) – Sn-CH₃ em metanol deuterado.



Espectro obtido após 24 h a 50°C do catalisador Dimetil *bis* (2,4-pentanedionato) de estanho (IV) – Sn-CH₃ em metanol deuterado.



Espectro obtido antes do aquecimento do catalisador Dicloro *bis* (2,4-pentanedionato) de estanho (IV) – Sn-Cl em metanol deuterado.

